

# Теорминимум.

## Содержание

<b>1</b>	<b>Уравнения состояния и второе начало термодинамики.</b>	<b>2</b>
1.1	Математическая формулировка второго начала. Энтропия как термодинамический потенциал равновесной системы. . . . .	2
1.2	Термодинамические потенциалы в простых системах. . . . .	2
1.3	Экстенсивные и интенсивные параметры. Максимальный произвол в зависимости термодинамических потенциалов от своих аргументов. . . . .	4
<b>2</b>	<b>Равновесие в изолированной системе.</b>	<b>4</b>
2.1	Микроканоническое распределение и уравнения состояния. . . . .	4
2.2	Распределение вероятностей по энергиям подсистем, находящихся в тепловом контакте. . . . .	4
<b>3</b>	<b>Равновесие системы в термостате.</b>	<b>5</b>
3.1	Распределение Гиббса в классической статистической физике. . . . .	5
3.2	Распределение вероятности по энергии системы в термостате. . . . .	6
3.3	Квантовое каноническое распределение. . . . .	6
3.4	Плотность квантовых состояний в квазиклассическом пределе. . . . .	6
3.5	Большое каноническое распределение. . . . .	6
3.6	Расширенное каноническое распределение. . . . .	7
<b>4</b>	<b>Идеальный газ.</b>	<b>7</b>
4.1	Уравнения состояния идеального газа и условия их применимости. . . . .	7
4.2	Идеальный газ тождественных частиц. . . . .	8
4.3	Термодинамика фотонного газа. . . . .	9
4.4	Излучение черного тела. . . . .	10
<b>5</b>	<b>Термодинамика диэлектриков и магнетиков</b>	<b>10</b>
5.1	Плотность свободной энергии в диэлектрической среде, выраженная через макроскопические поля . . . . .	10
5.2	Свободная энергия диэлектрического тела в однородном внешнем поле. . . . .	11
5.3	Плотность свободной энергии в магнитной среде, выраженная через макроскопические поля. . . . .	11
5.4	Свободная энергия куска магнетика в однородном внешнем поле. . . . .	12
<b>6</b>	<b>Теория флуктуаций.</b>	<b>12</b>
6.1	Независимо флуктуирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным объемом. . . . .	12
6.2	Независимо флуктуирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным числом частиц. . . . .	12

# 1. Уравнения состояния и второе начало термодинамики.

## 1.1. Математическая формулировка второго начала. Энтродия как термодинамический потенциал равновесной системы.

Второе начало термодинамики в общем случае формулируется следующим образом

$$T \cdot dS = dE - \mathbf{L} \cdot d\boldsymbol{\lambda}. \quad (1)$$

Для простых систем (1) запишется в следующем виде

$$T \cdot dS = dE + p \cdot dV - \mu \cdot dN. \quad (2)$$

Любая макроскопическая система характеризуется одним-единственным уравнением состояния:

$$S = S(E, \boldsymbol{\lambda}),$$

где  $S$  — энтропия системы. Все остальные уравнения состояния могут быть выражены через производные от энтропии по различным аргументам. В частности, термические и калорические уравнения состояния системы могут быть переписаны в виде

$$\mathbf{L}(E, \boldsymbol{\lambda}) = -\frac{\partial S / \partial \boldsymbol{\lambda}}{\partial S / \partial E}, \quad T(E, \boldsymbol{\lambda}) = \frac{1}{\partial S / \partial E}.$$

## 1.2. Термодинамические потенциалы в простых системах.

### 1.2.1. Переменные $N, T, V$ .

Термодинамический потенциал в переменных  $N, T, V$  называется «Свободная энергия». Обозначение:  $F$ . По определению

$$F = E - T \cdot S.$$

Выражение для полного дифференциала свободной энергии (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,V}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{T,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{T,N}.$$

### 1.2.2. Переменные $\mu, T, V$ .

Термодинамический потенциал в переменных  $\mu, T, V$  называется «Большой термодинамический потенциал». Обозначение:  $\Omega$ . По определению

$$\Omega = E - T \cdot S - \mu \cdot N = -V \cdot p(\mu, T).$$

Выражение для полного дифференциала большого термодинамического потенциала (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$d\Omega = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T,\mu}; \quad \left(\frac{\partial N}{\partial T}\right)_{V,\mu} = \left(\frac{\partial S}{\partial \mu}\right)_{T,V}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mu}\right)_{T,V} = \left(\frac{\partial N}{\partial V}\right)_{T,\mu}.$$

### 1.2.3. Переменные $N, T, P$ .

Термодинамический потенциал в переменных  $N, T, P$  называется «Потенциал Гиббса» . Обозначение:  $G$ . По определению

$$G = E - T \cdot S + p \cdot V = N \cdot \mu(T, p).$$

Выражение для полного дифференциала потенциала Гиббса (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$dG = -S \cdot dT + V \cdot dp + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial T}\right)_{p,N} = -\left(\frac{\partial S}{\partial N}\right)_{T,p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{T,N}.$$

### 1.2.4. Переменные $N, S, P$ .

Термодинамический потенциал в переменных  $N, S, P$  называется «Энтальпия» . Обозначение:  $H$ . По определению

$$H = E + p \cdot V.$$

Выражение для полного дифференциала энтальпии (получается с помощью преобразования Лежандра из уравнения (2))

$$dH = T \cdot dS + V \cdot dp + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_{S,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{p,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,p}; \quad \left(\frac{\partial V}{\partial N}\right)_{S,p} = \left(\frac{\partial \mu}{\partial p}\right)_{S,N}.$$

### 1.2.5. Переменные $N, S, V$ .

Термодинамический потенциал в переменных  $N, S, V$  называется «Внутренняя энергия» . Обозначение:  $E$ .

Выражение для полного дифференциала внутренней энергии (получается из уравнения (2))

$$dE = T \cdot dS - p \cdot dV + \mu \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,N}; \quad \left(\frac{\partial \mu}{\partial S}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial T}{\partial N}\right)_{S,V}; \quad \left(\frac{\partial p}{\partial N}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial \mu}{\partial V}\right)_{S,N}.$$

### 1.2.6. Переменные $N, E, V$ .

Термодинамический потенциал в переменных  $N, E, V$  называется «Энтропия» . Обозначение:  $S$ .

Выражение для полного дифференциала энтропии (получается из уравнения (2))

$$dS = \frac{1}{T} \cdot dE + \frac{p}{T} \cdot dV - \frac{\mu}{T} \cdot dN.$$

Равенство вторых смешанных производных приводит к следующим соотношениям

$$\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial E}\right)_{V,N} = \left(\frac{\partial(1/T)}{\partial V}\right)_{E,N}; \quad \left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial E}\right)_{V,N} = -\left(\frac{\partial(1/T)}{\partial N}\right)_{E,V};$$

$$\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial N}\right)_{E,V} = -\left(\frac{\partial(\mu/T)}{\partial V}\right)_{E,N}.$$

### 1.3. Экстенсивные и интенсивные параметры. Максимальный произвол в зависимости термодинамических потенциалов от своих аргументов.

$$\begin{aligned}
 F(N, T, V) &= N \cdot f(T, V/N) = V \cdot \tilde{f}(T, N/V). \\
 P(N, T, V) &= \varphi(T, N/V). \\
 \mu(N, T, V) &= \tilde{\varphi}(T, N/V). \\
 S(N, T, V) &= N \cdot s(T, V/N) = V \cdot \tilde{s}(T, N/V). \\
 E(N, T, V) &= N \cdot \varepsilon(T, V/N) = V \cdot \tilde{\varepsilon}(T, N/V).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 W(\mu, T, V) &= -V \cdot P(\mu, T). \\
 P(\mu, T, V) &= \varphi(\mu, T). \\
 N(\mu, T, V) &= V \cdot n(\mu, T). \\
 S(\mu, T, V) &= V \cdot s(\mu, T). \\
 E(\mu, T, V) &= V \cdot \varepsilon(\mu, T).
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 G(N, T, P) &= N \cdot \mu(T, P). \\
 V(N, T, P) &= N \cdot v(T, P). \\
 \mu(N, T, P) &= \varphi(T, P). \\
 S(N, T, P) &= N \cdot s(T, P). \\
 E(N, T, P) &= N \cdot \varepsilon(T, P).
 \end{aligned}$$

## 2. Равновесие в изолированной системе.

### 2.1. Микроканоническое распределение и уравнения состояния.

Микроканоническое распределение вероятностей определяется следующим образом:

$$f(\mathbf{q}, \mathbf{p}) = \frac{\delta(H - E)}{\Omega(E, \lambda)}, \quad \Omega(E, \lambda) = \int \delta(H - E) d\mathbf{p} d\mathbf{q}.$$

Нормировочный множитель  $\Omega$  удобнее вычислять по-другому

$$\Omega(E, \lambda) = \frac{\partial \Gamma}{\partial E}, \quad \Gamma = \int_{H < E} d\mathbf{p} d\mathbf{q}.$$

Уравнение состояния в данном случае есть

$$\mathbf{L} \approx -\frac{\partial \Omega / \partial \lambda}{\partial \Omega / \partial E}.$$

### 2.2. Распределение вероятностей по энергиям подсистем, находящихся в тепловом контакте.

Данное распределение описывается формулой:

$$\frac{dP}{dE_1 dE_2} = \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)}{\Omega(E)} \cdot \delta(E_1 + E_2 - E). \quad (3)$$

**Дополнительный вопрос.** А если требуется написать распределение вероятности для одной какой-то подсистемы?

*Ответ.* Если требуется распределение вероятности для одной какой-то подсистемы, например для подсистемы 1, то необходимо проинтегрировать (3) по  $dE_2$ . Прделаав это, получим

$$\frac{dP}{dE_1} = \int \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E_2)}{\Omega(E)} \cdot \delta(E_1 + E_2 - E) dE_2 = \frac{\Omega_1(E_1) \cdot \Omega_2(E - E_1)}{\Omega(E)}.$$

**Дополнительный вопрос.** Пусть  $\frac{dP}{dE_1} = f(E_1)$ . Какой вид у функции  $f(E_1)$ ?

*Ответ.* Данная функция выглядит так, как показано на рисунке 1. То есть хорошо локализованная функция с острым максимумом, которому соответствует энергия  $E$  нашей термодинамической системы.

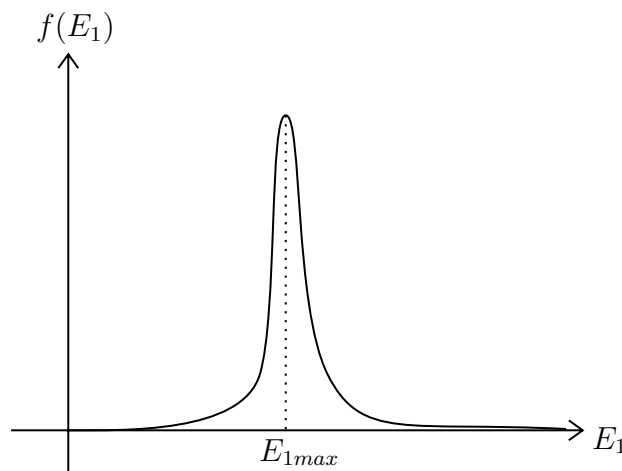


Рис. 1. Вид функции  $f(E_1)$ .

### 3. Равновесие системы в термостате.

#### 3.1. Распределение Гиббса в классической статистической физике.

Для системы находящейся в термостате с фиксированными  $T$  (температура термостата) и  $\lambda$  (зависимость от них сидит в гамильтониане) справедливо следующее распределение вероятностей:

$$dP = \frac{1}{\tilde{Z}} \exp\left(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \lambda)}{T}\right) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!},$$

где

$$\tilde{Z} = \int \exp\left(-\frac{H(\mathbf{p}, \mathbf{q}, \lambda)}{T}\right) \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!}. \quad (4)$$

$\tilde{Z}$  определённая формулой (4) называется квазиклассическим статистическим интегралом. Термодинамическим потенциалом распределения Гиббса является свободная энергия  $F$ .

$$F = -T \cdot \ln \tilde{Z}.$$

**Дополнительный вопрос.** Какое выражение для полного дифференциала свободной энергии

*Ответ.* Выражение для полного дифференциала свободной энергии (получается из (1) с помощью преобразования Лежандра)

$$dF = -S \cdot dT + \mathbf{L} \cdot d\boldsymbol{\lambda}.$$

**Дополнительный вопрос.** Как можно найти обобщённые силы  $\mathbf{L}$  из данного выражения для полного дифференциала?

*Ответ.* Обобщённые силы  $\mathbf{L}$  получаются путём взятия градиента от свободной энергии по параметрам  $\boldsymbol{\lambda}$

$$\mathbf{L} = \frac{\partial F}{\partial \boldsymbol{\lambda}}.$$

### 3.2. Распределение вероятности по энергии системы в термостате.

Распределение по энергии описывается следующей формулой

$$dP = \frac{1}{\tilde{Z}} \cdot \exp\left(-\frac{E}{T}\right) \cdot \frac{\Omega(E) \cdot dE}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!}.$$

### 3.3. Квантовое каноническое распределение.

Также как и распределение Гиббса в классической статистической физике определяется для фиксированных  $T$  (температура термостата) и  $\boldsymbol{\lambda}$ .

$$P_n = \frac{1}{Z} \cdot \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right),$$

где

$$Z = \sum_n \exp\left(-\frac{E_n}{T}\right). \quad (5)$$

$Z$  определённая формулой (5) называется статистической суммой. Термодинамическим потенциалом квантового канонического распределения является по-прежнему свободная энергия  $F$ .

$$F = -T \cdot \ln Z.$$

### 3.4. Плотность квантовых состояний в квазиклассическом пределе.

$$G(E) = \frac{\Omega(E)}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^s}.$$

### 3.5. Большое каноническое распределение.

Для системы находящейся в термостате с фиксированными  $T$ ,  $\mu$  (параметры термостата) которая может обмениваться частицами справедливо следующее распределение вероятностей:

$$\frac{dP}{dN} = \frac{1}{\tilde{Y}} \exp\left(\frac{\mu \cdot N - H}{T}\right) \frac{dpd\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!},$$

где

$$\tilde{Y} = \sum_N \int \exp\left(\frac{\mu \cdot N - H}{T}\right) \frac{dpd\mathbf{q}}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}!}. \quad (6)$$

$\tilde{Y}$  определённая формулой (6) называется большая статистическая сумма. Термодинамическим потенциалом большого канонического распределения является большой термодинамический потенциал  $\Omega$ .

$$\Omega = -T \cdot \ln \tilde{Y}.$$

**Дополнительный вопрос.** Как из большого канонического распределения найти число частиц, зная все распределения и большой термодинамический потенциал?

*Ответ.* Из выражения для полного дифференциала большого термодинамического потенциала следует

$$d\Omega = -S \cdot dT - p \cdot dV - N \cdot d\mu \Rightarrow N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu}.$$

С другой стороны мы знаем, что

$$\Omega = -V \cdot p(\mu, T),$$

а значит получаем, что

$$N = -\frac{\partial \Omega}{\partial \mu} = -V \cdot \frac{\partial p(\mu, T)}{\partial \mu}.$$

### 3.6. Расширенное каноническое распределение.

Для системы находящейся в термостате с фиксированными  $T, p$  (параметры термостата) которая не имеет фиксированного объёма справедливо следующее распределение вероятностей:

$$\frac{dP}{dV} = \frac{1}{\tilde{X}} \exp\left(\frac{-p \cdot V - H}{T}\right) \frac{dp dq}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}! \cdot \langle V \rangle},$$

где

$$\tilde{X} = \int \exp\left(\frac{-p \cdot V - H}{T}\right) \frac{dp dq dV}{(2 \cdot p \cdot \hbar)^s \cdot \prod_{\alpha} N_{\alpha}! \cdot \langle V \rangle}. \quad (7)$$

$\tilde{X}$  определённая формулой (7) называется расширенная статистическая сумма. Термодинамическим потенциалом расширенного канонического распределения является потенциал Гиббса  $G$ .

$$G = -T \cdot \ln \tilde{X}.$$

## 4. Идеальный газ.

### 4.1. Уравнения состояния идеального газа и условия их применимости.

$$p \cdot V = N \cdot T. \quad (8)$$

Уравнение (8) применимо только для невырожденного идеального газа, как релятивистского, так и нерелятивистского.

**Дополнительный вопрос.** Зависит ли уравнение (8) от внутренней структуры газа

*Ответ.* Данное уравнение не зависит от внутренней структуры газа. Это можно увидеть из распределения Гиббса. Действительно мы знаем, что термодинамическим потенциалом, который соответствует распределению Гиббса является свободная энергия

$$F = -T \cdot \ln Z.$$

Из выражения для полного дифференциала свободной энергии получим следующее

$$dF = -S \cdot dT - p \cdot dV + \mu \cdot dN \quad \Rightarrow \quad p = -\frac{\partial F}{\partial V}.$$

В нашем случае (газ в ящике) статистический интеграл  $Z \sim V^N$ , где  $N$  — число частиц в системе, а  $V$  — её объём. Таким образом статистический интеграл можно представить в виде

$$Z = \varphi(T) \cdot V^N,$$

видим, что вся зависимость от внутренней структуры и от температуры сидит в функции  $\varphi(T)$ . Свободная энергия будет равна

$$F = -T \cdot \ln Z = -T \cdot \ln (\varphi(T) \cdot V^N) = -T \cdot \ln (\varphi(T)) - N \cdot T \cdot \ln V.$$

Видим, что при дифференцировании  $F$  по  $V$  функция  $\varphi(T)$  полностью уходит, таким образом

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V} = \frac{N \cdot T}{V} \quad \Rightarrow \quad p \cdot V = N \cdot T$$

не зависимо от внутренней структуры.

$$E = \frac{3}{2} \cdot N \cdot T. \quad (9)$$

Уравнение (9) применимо только для невырожденного нерелятивистского идеального газа.

$$E = 3 \cdot N \cdot T. \quad (10)$$

Уравнение (10) применимо только для невырожденного релятивистского идеального газа.

$$p = \frac{2}{3} \cdot \frac{E}{V}. \quad (11)$$

Уравнение (11) применимо для нерелятивистского идеального газа бесструктурных частиц, в том числе и вырожденного.

$$p = \frac{1}{3} \cdot \frac{E}{V}. \quad (12)$$

Уравнение (12) применимо для релятивистского идеального газа бесструктурных частиц, в том числе и вырожденного.

## 4.2. Идеальный газ тождественных частиц.

Для средних чисел заполнения справедливы следующие распределения

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\varepsilon_k - \mu}{T}\right) \pm 1},$$

где знак «+» отвечает распределению Ферми–Дирака, а знак «−» отвечает распределению Бозе–Эйнштейна,  $\varepsilon_k$  — энергии одночастичных квантовых состояний. Для среднего числа частиц и средней энергии получим, что

$$\begin{aligned} N &= \sum_k \langle n_k \rangle, \\ E &= \sum_k \varepsilon_k \cdot \langle n_k \rangle. \end{aligned} \quad (13)$$



Причём формулу (13) следует воспринимать как неявную зависимость химического потенциала от числа частиц.

Термодинамический потенциал в переменных  $T$ ,  $V$ ,  $N$  можно записать в виде

$$F(T, V, N) = -\frac{2}{3} \cdot E + \mu \cdot N.$$

Условием применимости данной формулы является нерелятивистский газ без внутренней структуры.

В квазиклассическом пределе можно перейти к интегралу, то есть

$$\sum_k \cong g_s \cdot \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \cong \frac{g_s \cdot V}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \int D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (14)$$

**Дополнительный вопрос.** В каком случае верен последний переход в формуле (14)?

*Ответ.* Последний переход верен только когда газ находится в «ящике» объёмом  $V$ .

**Дополнительный вопрос.** Что такое  $g_s$  в (14)?

*Ответ.*  $g_s$  — кратность спинового вырождения.

**Дополнительный вопрос.** Каким может быть  $g_s$  для фермионов и бозонов?

*Ответ.* Для бозонов (спин целый)  $g_s = 2 \cdot S + 1$  — нечётное число, а для фермионов (спин полуцелый) — чётное. Например, для фермионов со спином  $S = \frac{1}{2}$   $g_s = 2$ .

### 4.3. Термодинамика фотонного газа.

Фотонный газ это Бозе газ с  $\mu = 0$  и с  $g_s = 2$ . То есть

$$\langle n_k \rangle = \frac{1}{\exp\left(\frac{\hbar \cdot \omega_k}{T}\right) - 1}. \quad (15)$$

Формула (15) называется формулой Планка.

$$N = \sum_k \langle n_k \rangle,$$

$$E = \sum_k \varepsilon_k \cdot \langle n_k \rangle.$$

Термодинамический потенциал можно записать в виде

$$\Omega = -\frac{1}{3} \cdot E.$$

В квазиклассическом пределе можно перейти к интегралу, то есть

$$\sum_k \cong 2 \cdot \int \frac{d\mathbf{p}d\mathbf{q}}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \cong \frac{2 \cdot V}{(2 \cdot \pi \cdot \hbar)^3} \int D(\varepsilon) d\varepsilon. \quad (16)$$

**Дополнительный вопрос.** В каком случае верен последний переход в формуле (16)?

*Ответ.* Последний переход верен только когда газ находится в «ящике» объёмом  $V$ .

## 4.4. Излучение черного тела.

Излучение чёрного тела в единицу телесного угла есть

$$J_{\Omega} = \int J_{\omega\Omega} d\omega = \frac{\sigma \cdot T^4}{\pi},$$

где

$$J_{\omega\Omega} = c \cdot \frac{\omega^2}{4 \cdot \pi^3 \cdot c^3} \cdot \frac{\hbar \cdot \omega}{\exp(\hbar \cdot \omega / T) - 1},$$

$\sigma$  — постоянная Стефана–Больцмана.

Если проинтегрируем по телесному углу  $2 \cdot \pi$ , то получим, что

$$J = \sigma \cdot T^4.$$

## 5. Термодинамика диэлектриков и магнетиков

### 5.1. Плотность свободной энергии в диэлектрической среде, выраженная через макроскопические поля

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{D}$  выражается следующим образом

$$f(T, n, \mathbf{D}) = f_0 + \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{E}(\mathbf{D}) d\mathbf{D}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$  получим, что

$$f(T, n, \mathbf{D}) = f_0 + \frac{\mathbf{D}^2}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon}.$$

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{E}$  выражается следующим образом

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{E}) = f_0 - \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{D}(\mathbf{E}) d\mathbf{E}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$  получим, что

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{E}) = f_0 - \frac{\varepsilon \cdot \mathbf{E}^2}{8 \cdot \pi}.$$

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{P}$  выражается следующим образом

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{P}) = f_0 + \int \mathbf{E}(\mathbf{P}) d\mathbf{P}, \quad \mathbf{D} = \mathbf{E} + 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{P}$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{D} = \varepsilon \cdot \mathbf{E}$  получим, что  $\mathbf{E} = 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{P} / (\varepsilon - 1)$

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{P}) = f_0 + \frac{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{P}^2}{\varepsilon - 1}.$$

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{E}_0$  выражается следующим образом

$$f_{\text{свб}}(T, n, \mathbf{E}_0) = f_0 - \int \mathbf{P}(\mathbf{E}_0) d\mathbf{E}_0.$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{P} = \alpha \cdot \mathbf{E}_0$  получим, что

$$f_{\text{свб}}(T, n, \mathbf{E}_0) = f_0 - \frac{\alpha \cdot \mathbf{E}_0^2}{2}.$$

## 5.2. Свободная энергия диэлектрического тела в однородном внешнем поле.

Если поле однородно, то интегрирование по объёму можно заменить просто умножением на объём, тогда получим (далее будем писать для линейной среды), что

$$F(T, n, \mathbf{D}) = F_0 + \frac{\mathbf{D}^2 \cdot V}{8 \cdot \pi \cdot \varepsilon}.$$

Если диэлектрик, прямоугольный параллелепипед и он помещён в конденсатор с зарядом на положительной обкладке  $q$ , то  $V = d \cdot A$ , где  $A$  — площадь сечения поперёк поля, а  $d$  — длина диэлектрика вдоль поля, то  $\varphi = E \cdot d$ ,  $q = C \cdot \varphi$ ,  $C = \varepsilon \cdot A / (4 \cdot \pi \cdot d)$  и тогда

$$F(T, n, q) = F_0 + \frac{q^2}{2 \cdot C}.$$

Аналогично можно определить и  $\tilde{F}(T, n, \varphi)$

$$\tilde{F}(T, n, \varphi) = F_0 - \frac{C \cdot \varphi^2}{2}.$$

## 5.3. Плотность свободной энергии в магнитной среде, выраженная через макроскопические поля.

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{B}$  выражается следующим образом

$$f(T, n, \mathbf{B}) = f_0 + \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{H}(\mathbf{B}) d\mathbf{B}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$  получим, что

$$f(T, n, \mathbf{B}) = f_0 + \frac{\mathbf{B}^2}{8 \cdot \pi \cdot \mu}.$$

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{H}$  выражается следующим образом

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{H}) = f_0 - \frac{1}{4 \cdot \pi} \int \mathbf{B}(\mathbf{H}) d\mathbf{H}.$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$  получим, что

$$\tilde{f}(T, n, \mathbf{H}) = f_0 - \frac{\mu \cdot \mathbf{H}^2}{8 \cdot \pi}.$$

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{M}$  выражается следующим образом

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{M}) = f_0 + \int \mathbf{H}(\mathbf{M}) d\mathbf{M}, \quad \mathbf{B} = \mathbf{H} + 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{M}$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{B} = \mu \cdot \mathbf{H}$  получим, что  $\mathbf{H} = 4 \cdot \pi \cdot \mathbf{M} / (\mu - 1)$

$$\tilde{\tilde{f}}(T, n, \mathbf{M}) = f_0 + \frac{2 \cdot \pi \cdot \mathbf{M}^2}{\mu - 1}.$$

Плотность свободной энергии в переменных  $T, n, \mathbf{B}_0$  выражается следующим образом

$$f_{\text{cob}}(T, n, \mathbf{B}_0) = f_0 - \int \mathbf{M}(\mathbf{B}_0) d\mathbf{B}_0.$$

В частном случае линейной, изотропной среды  $\mathbf{M} = \beta \cdot \mathbf{B}_0$  получим, что

$$f_{\text{cob}}(T, n, \mathbf{B}_0) = f_0 - \frac{\beta \cdot \mathbf{B}_0^2}{2}.$$

## 5.4. Свободная энергия куска магнетика в однородном внешнем поле.

Если поле однородно, то интегрирование по объёму можно заменить просто умножением на объём, тогда получим (далее будем писать для линейной среды), что

$$F(T, n, \mathbf{B}) = F_0 + \frac{\mathbf{B}^2 \cdot V}{8 \cdot \pi \cdot \mu}.$$

Аналогично получаем и  $\tilde{F}(T, n, \mathbf{H})$

$$\tilde{F}(T, n, \mathbf{H}) = F_0 - \frac{\mu \cdot \mathbf{H}^2 \cdot V}{8 \cdot \pi}.$$

## 6. Теория флуктуаций.

### 6.1. Независимо флуктуирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным объемом.

Когда  $V = const$  (большое каноническое распределение), то флуктуируют у нас  $T, N$

$$\begin{aligned} \langle (\Delta T)^2 \rangle &= \frac{T^2}{C_v} = \frac{T^2}{N \cdot c_v}; \\ \langle (\Delta N)^2 \rangle &= T \cdot \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{T, V} = |\text{идеальный газ}| = N. \end{aligned}$$

**Дополнительный вопрос.** Какая ещё пара переменных помимо  $T, N$  флуктуирует независимо?

*Ответ.* Помимо  $T, N$  независимо флуктуируют их сопряжённые переменные  $S, \mu$ .

### 6.2. Независимо флуктуирующие термодинамические параметры в системах с фиксированным числом частиц.

Когда  $N = const$  (расширенное каноническое распределение), то флуктуируют  $T, V$

$$\langle (\Delta V)^2 \rangle = -T \cdot \frac{\partial V}{\partial p} = |\text{идеальный газ}| = \frac{V^2}{N}.$$

**Дополнительный вопрос.** Какая ещё пара переменных помимо  $T, N$  флуктуирует независимо?

*Ответ.* Помимо  $T, V$  независимо флуктуируют их сопряжённые переменные  $S, p$ .

Справедливо следующее соотношение

$$\frac{\langle (\Delta V)^2 \rangle}{\langle (\Delta N)^2 \rangle} = \frac{V^2}{N^2}.$$