ТЕРМОДИНАМИКА и СТАТИСТИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
Лекция 3 Термодинамика диэлектриков и магнетиков.

лектор: Образовский Е. Г.

3 мая 2022 г.

План лекции:

План лекции:

- Термодинамика диэлектриков.

План лекции:

- Термодинамика диэлектриков.
- Термодинамика магнетиков.

План лекции:

- Термодинамика диэлектриков.
- Термодинамика магнетиков.
- Термодинамика стержней

Рассмотрим простую систему: конденсатор ёмкости $\tilde{C}$, заполненный диэлектриком, диэлектрическая проницаемость которого зависит от температуры: $\varepsilon(T)$. Конденсатор находится в термостате и медленно заряжается до напряжения φ.
Изменение энергии конденсатора при увеличении заряда на одной из пластин на dq (и уменьшении на столько же — на другой) равно

$$dU = TdS + \varphi dq,$$

где $dQ = TdS$ — теплота, полученная в этом процессе от термостата.
Удобно рассматривать процесс зарядки при постоянной температуре.
Для этого перейдем к свободной энергии
$F = U - TS$,

$$dF = -SdT + \varphi dq. \tag{142}$$

Уравнение состояния имеет вид

$$\varphi = q/\tilde{C}(T), \quad \tilde{C}(T) = \tilde{C}_0\, \varepsilon(T),$$

где $\tilde{C}_0$ – электрическая емкость конденсатора.

Находим

$$\Delta F = F(T,q) - F(T,0) = \frac{q^2}{2\tilde{C}(T)}. \tag{143}$$

Согласно (142), $S = -\left(\dfrac{\partial F}{\partial T}\right)_q$, так что из (143)

$$\Delta S = S(T,q) - S(T,0) = -\left(\frac{\partial \Delta F}{\partial T}\right)_q = -\frac{q^2}{2}\frac{d}{dT}\frac{1}{\tilde{C}(T)} = \frac{q^2}{2\tilde{C}_0}\frac{\varepsilon'(T)}{\varepsilon^2}. \tag{144}$$

Получили энтропию как функцию температуры T и заряда q:

$$S = S(T,q) = S(T,0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0}\frac{\varepsilon'(T)}{\varepsilon^2}. \tag{145}$$

Используя уравнение состояния, находим

$$S = S(T,\varphi) = S(T,0) + \frac{\tilde{C}_0\varphi^2}{2}\varepsilon'(T). \tag{146}$$

Находим теплоемкости

$$C_q = T\left(\frac{\partial S(T,q)}{\partial T}\right)_q = C_0(T,0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0}\left(\frac{\varepsilon''}{\varepsilon^2} - \frac{2(\varepsilon')^2}{\varepsilon^3}\right), \tag{147}$$

$$C_\varphi = T\left(\frac{\partial S(T,\varphi)}{\partial T}\right)_\varphi = C_0(T,0) + \frac{\phi^2}{2\tilde{C}_0}\varepsilon'' = C_0(T,0) + \frac{q^2}{2\tilde{C}_0}\frac{\varepsilon''}{\varepsilon^2} > C_q. \tag{148}$$

Из (142) имеем

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_q, \quad \varphi = \left(\frac{\partial F}{\partial q}\right)_T. \tag{149}$$

Тогда из равенства смешанных производных

$$\left(\frac{\partial^2 F}{\partial q \partial T}\right) = -\left(\frac{\partial S}{\partial q}\right)_T = \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T \partial q}\right) = \left(\frac{\partial \varphi}{\partial T}\right)_q \tag{150}$$

получаем

$$\frac{\partial(T,S)}{\partial(q,\varphi)} = 1. \tag{151}$$

Найдем изменение температуры диэлектрика при адиабатической зарядке конденсатора:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(\varphi,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(\varphi,T)}\frac{\partial(\varphi,T)}{\partial(\varphi,S)} = \frac{\partial(q,\varphi)}{\partial(\varphi,T)}\frac{T}{C_\varphi} = -\frac{T}{C_\varphi}\left(\frac{\partial q}{\partial T}\right)_\varphi . \tag{152}$$

Для полярного диэлектрика с

$$\varepsilon = 1 + \frac{A}{T}, \tag{153}$$

и уравнения состояния $q = \varphi \tilde{C}_0 \varepsilon(T)$ получим

$$\left(\frac{\partial T}{\partial \varphi}\right)_S = -\frac{T\varphi \tilde{C}_0 \varepsilon'(T)}{C_\varphi} = \frac{\varphi \tilde{C}_0 A}{T C_\varphi} > 0. \tag{154}$$

Перейдем к общему случаю изотропного диэлектрика. Если расстояние между пластинами плоского конденсатора равно h, а площадь пластин – A, то

$$\varphi = Eh, \quad D = \frac{4\pi q}{A}, \tag{155}$$

так что

$$\varphi dq = \frac{hA}{4\pi} EdD = \frac{V}{4\pi} EdD, \tag{156}$$

где E – электрическое поле в диэлектрике, D – электрическая индукция, V – объем диэлектрика. Тогда

$$dU = TdS + \frac{V}{4\pi} EdD, \tag{157}$$

Выразим электрическую индукцию через дипольный момент P

$$D = E + \frac{4\pi P}{V}, \tag{158}$$

Тогда определим

$$U^* = U - \frac{VE^2}{8\pi} \tag{159}$$

и

$$dU^* = TdS + EdP, \tag{160}$$

а также

$$dF = -SdT + EdP. \tag{161}$$

Для слабых полей

$$P = \kappa_e(T)E, \tag{162}$$

где восприимчивость κ для полярных диэлектриков имеет вид

$$\kappa_e(T) = \frac{A}{T}. \tag{163}$$

Свободная энергия равна

$$F(P,T) = F(0,T) + \int\limits_0^P \frac{P}{\kappa_e(T)} dP = F(0,T) + \frac{P^2}{2\kappa_e(T)}. \qquad (164)$$

Энтропия как функция P, T

$$S(P,T) = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_P = S_0(0,T) + \frac{\kappa_e'(T)P^2}{2\kappa_e^2(T)}. \qquad (165)$$

Отсюда теплоемкость

$$C_P = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = C_0(0,T) + \frac{TP^2}{2\kappa_e^2(T)}\left(\kappa_e''(T) - \frac{(\kappa_e'(T))^2}{2\kappa_e^2(T)}\right). \qquad (166)$$

Для $\kappa_e = A/T$

$$S(P,T) = S_0(0,T) - \frac{P^2}{2A}, \quad C_P = C_0. \qquad (167)$$

Энтропия как функция E, T

$$S(E, T) = S_0(0, T) + \frac{\kappa_e'(T)E^2}{2}. \tag{168}$$

Отсюда теплоемкость

$$C_E = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = C_0(0, T) + \frac{TE^2\kappa_e''(T)}{2} > C_P. \tag{169}$$

Для $\kappa_e = A/T$

$$S(E, T) = S_0(0, T) - \frac{E^2 A}{2T^2}, \quad C_E = C_0 + \frac{E^2 A}{T^2}. \tag{170}$$

Магнитное поле не производит работы над движущимися зарядами ($\vec{F}_m \perp \vec{v}$). При включении магнитного поля возникают электрические поля, которые совершают работу над токами -источниками магнитного поля:

$$[\nabla \times \vec{E}] = -\frac{1}{c}\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}. \tag{171}$$

Работа в единицу времени в единице объема электрического поля $\vec{E}$ над током $\vec{j}$ есть $\vec{E} \cdot \vec{j}$. Подставляя

$$\vec{j} = \frac{c}{4\pi}[\vec{\nabla} \times \vec{H}] \tag{172}$$

получим

$$\vec{E}\vec{j} = \frac{c}{4\pi}\vec{E}\cdot[\vec{\nabla}\times\vec{H}] = \frac{c}{4\pi}\left(\vec{\nabla}\cdot[\vec{E}\times\vec{H}] - \vec{H}\cdot[\vec{\nabla}\times\vec{E}]\right) = \frac{1}{4\pi}\vec{H}\cdot\delta\vec{B}. \tag{173}$$

Используя соотношение

$$B = H + \frac{4\pi}{V} M, \tag{174}$$

где M – намагниченность, и вводя термодинамическую функцию

$$U^* = U - \frac{V}{8\pi} H^2, \tag{175}$$

изменение энергии при намагничивании вещества в магнитном поле H на dM равно

$$dU^* = TdS + HdM,$$

где $dQ = TdS$ — теплота, полученная в этом процессе от термостата, M – магнитный момент тела.

Рассмотрим процесс намагничивания при постоянной температуре. Для этого перейдем к свободной энергии
$F = U^* - TS$,

$$dF = -SdT + HdM \tag{176}$$

Уравнение состояния для парамагнетиков имеет вид (закон Кюри)

$$M = \varkappa_m H = \frac{AH}{T}.$$

Изменение свободной энергии при постоянной температуре равно

$$\Delta F = \int\limits_0^H H' d\varkappa_m H' = \frac{\varkappa_m H^2}{2} = \frac{M^2}{2\varkappa_m} \tag{177}$$

Энтропия равна

$$S = -\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_M = S_0 + \frac{\kappa'_m(T)M^2}{2\kappa_m^2} = S_0 + \frac{\kappa'_m(T)H^2}{2}, \tag{178}$$

а теплоемкость при постоянном магнитном моменте тела

$$C_M = C_0 + \frac{T\kappa''_m M^2}{2\kappa_m^2} - \frac{T(\kappa'_m)^2 M^2}{\kappa_m^3}. \tag{179}$$

Теплоемкость при постоянном магнитном поле

$$C_H = C_0 + \frac{T\kappa''_m H^2}{2} > C_M. \tag{180}$$

Используя закон Кюри для магнитной восприимчивости

$$\kappa_m = \frac{A}{T}, \tag{181}$$

получим выражение для энтропии

$$S = S_0 + \frac{\kappa_m'(T)H^2}{2} = S_0 - \frac{AH^2}{2T^2} = S_0 - \frac{M^2}{2A}. \tag{182}$$

Тогда теплоемкость при постоянном магнитном моменте тела

$$C_M = C_0, \quad C_0 = T\frac{\partial S_0}{\partial T} \tag{183}$$

а теплоемкость при постоянном магнитном поле

$$C_H = C_0 + \frac{AH^2}{T^2} > C_M. \tag{184}$$

Если

$$C_M = C_0 = Const, \tag{185}$$

то

$$S(M,T) = C_M \ln T - \frac{M^2}{2A} + Const. \tag{186}$$

Отсюда

$$S(M,H) = C_M \ln\left(\frac{H}{M}\right) - \frac{M^2}{2A} + Const'. \tag{187}$$

Изменение энергии при растяжении стержня силой f при увеличении длины стержня на dl равно

$$dU = TdS + fdl, \tag{188}$$

где $dQ = TdS$ — теплота, полученная в этом процессе от термостата.
Аналогия с газом $f \ \rightarrow \ -P$, $l \ \rightarrow \ V$
Уравнение состояния (связь силы, длины и температуры) имеет более сложный вид по сравнению с идеальным газом. Закон Гука

$$\frac{l(T,f) - l(T,0)}{l(T,0)} = \frac{f}{E\sigma}, \tag{189}$$

E – модуль Юнга, σ – площадь поперечного сечения стержня.
Тепловое расширение

$$l(T,0) = l(T_0,0)\left[1 + \alpha(T - T_0)\right], \tag{190}$$

коэффициент теплового расширения $\alpha \sim 10^{-5}$ град$^{-1}$. Тогда

$$f = E\sigma\left(\frac{l}{l_0}\left[1 - \alpha(T - T_0)\right] - 1\right). \tag{191}$$

Из

$$dU = TdS + fdl, \tag{192}$$

имеем

$$T = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_l, \quad f = \left(\frac{\partial U}{\partial l}\right)_S, \tag{193}$$

так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial l}\right)_S = \left(\frac{\partial f}{\partial S}\right)_l, \quad \to \quad \frac{\partial(T,S)}{\partial(l,f)} = 1. \tag{194}$$

Найдем

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S = \frac{\partial(T,S)}{\partial(f,S)} = \frac{\partial(T,S)}{\partial(f,T)}\frac{\partial(f,T)}{\partial(f,S)} = -\frac{T}{C_f}\frac{\partial(f,l)}{\partial(f,T)} = -\frac{T}{C_f}\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f. \tag{195}$$

Из уравнения состояния

$$\left(\frac{\partial l}{\partial T}\right)_f \approx l_0\alpha, \tag{196}$$

так что

$$\left(\frac{\partial T}{\partial f}\right)_S = -\frac{Tl_0\alpha}{C_f}. \tag{197}$$

При увеличении нагрузки стержень охлаждается.