Astfel, $S=-\left(\frac{\partial F}{\partial T}\right)_V=\frac{\alpha}{3}T^3$, de unde rezultă că $(\partial S/\partial V)_T \sim T^3$, $(\partial S/\partial P)_T \sim T^3$ şi, prin urmare, $c_P - c_V \sim T^7$.

2.3. Termodinamica substanțelor dielectrice

Problema 24. Să se scrie prima lege a termodinamicii pentru o unitate de volum a dielectricului, introdus în câmp electric exterior constant (de exemplu între plăcile unui condensator), presupunând pentru simplitate că vectorii $\vec{E}$ şi $\vec{D}$ sunt paraleli în orice punct, iar volumul specific este constant.

Rezolvare: Conform relației (1.62), $đW=-\frac{1}{4\pi}\left(\vec{E},d\vec{D}\right)$ şi pentru $\vec{E}\|\vec{D}$ lucrul elementar al polarizării electrice pe o unitate de volum a dielectricului izotrop va fi $-(E/4\pi)dD$. Neglijind, în dependență de condiția problemei, lucrul de dilatare (comprimare) $P\,dV$, scriem prima lege a termodinamicii în forma

$$dQ = dU_{total} - \frac{E\,dD}{4\pi}, \tag{2.93}$$

unde dQ este cantitatea elementară de căldură transmisă corpului, U_{total} reprezintă densitatea energiei sistemului, care include şi energia câmpului electric în vid $E^2/8\pi$. Prin urmare,

$$U_{total} = U + \frac{E^2}{8\pi}. \tag{2.94}$$

Introducem polarizarea electrică $\vec{P}$ conform relației $\vec{D}=\vec{E}+4\pi\vec{P}$ (vezi pag. 61). Atunci obținem din (2.93) şi (2.94):

$$dQ = dU - E\,dP\,. \tag{2.95}$$

Termenul al doilea din partea dreaptă reprezintă lucrul de polarizare în sens propriu pe o unitate de volum al dielectricului izotrop.

Problema 25. Presupunând că polarizarea electrică a dielectricului $\vec{P}$ este cunoscută din experiență ca funcție de câmpul $\vec{E}$ şi temperatura T, să se determine expresia pentru densitatea energiei interne $U(\vec{E},T)$. Variația volumului specific se neglijează.

Rezolvare: Mai întâi vom determina derivata $(\partial U/\partial E)_V$. Conform principiului doi al termodinamicii pentru un proces reversibil $dQ = T\,dS$, unde S este entropia unității de volum cercetate a dielectricului. Folosind ecuația (2.95), obținem

$$TdS = dU - EdP\,. \tag{2.96}$$

Aici dU este densitatea energiei interne minus densitatea energiei câmpului electric în vid $E^2/8\pi$. Considerând mărimile variabile $\vec{E}$ şi T independente, se poate reprezenta diferențiala entropiei din (2.96) în forma

$$\begin{aligned} dS = {} & \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T - E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T\right]dE \\ & + \frac{1}{T}\left[\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_E - E\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right]dT \end{aligned}\,. \tag{2.97}$$

Folosind condiția de existență a diferențialei totale dS, obținem

$$\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T = E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\,, \tag{2.98}$$

de unde

$$U(E,T) = \int_0^E \left[E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T + T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right]dE + U(0,T), \tag{2.99}$$

unde $U(0,T)$ este energia dielectricului în lipsa câmpului electric. Aplicând această formulă în cazul particular pentru $P=\frac{1}{4\pi}[\varepsilon(T)-1]E$, unde $\varepsilon(T)$ este permitivitatea electrică, obținem:

$$U(E,T)=\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\left(1-\frac{1}{\varepsilon}+\frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)+U(0,T). \quad (2.100)$$

Substituind (2.100) în (2.94), energia totală este

$$U_{total}=\frac{\varepsilon E^2}{8\pi}\left(1+\frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)+U(0,T). \quad (2.101)$$

Dacă pentru gazul dipolar este adevărată cu aproximație relația $\varepsilon-1=\frac{const}{T}$, atunci prin substituția acestei expresii în (2.101) se obține:

$$U_{total}=\frac{E^2}{8\pi}+U(0,T), \quad (2.102)$$

adică $U=U(0,T)$ şi densitatea energiei în substanța dielectrică nu depinde de câmp.

Problema 26. Să se calculeze efectul termic al polarizării izotermice (la creşterea câmpului de la 0 până la E) a unei unități de volum a substanței dielectrice, neglijind variația volumului specific şi presupunând că $P=(\varepsilon(T)-1)E/(4\pi)$.

Rezolvare: Ținând cont de primul principiu al termodinamicii (2.95), scris pentru o unitate de volum a dielectricului introdus în câmp electric exterior constant, şi considerând variabilele E şi T independente, pentru $T=const$, obținem (vezi (2.96) şi (2.97)):

$$dQ=\left[\left(\frac{\partial U}{\partial E}\right)_T-E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T\right]dE. \quad (2.103)$$

În (2.103) se substituie expresia (2.98), rezultând în formula generală

$$dQ = T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E dE\,. \qquad (2.104)$$

Vom înlocui în (2.104) derivata $\left(\partial P/\partial T\right)_E$, calculată pentru $P = \left(\varepsilon(T) - 1\right)E/(4\pi)$, iar apoi vom integra în limitele de la 0 până la E. Obținem:

$$dQ = \frac{T}{4\pi}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}E\,dE \;\text{ şi }\; Q = \frac{T\,E^2}{8\pi}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\,. \qquad (2.105)$$

Observăm în (2.105) că pentru $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} < 0$ substanța dielectrică supusă polarizării izotermice degajă căldură. În caz particular, când $\varepsilon - 1 = \frac{const}{T}$, se obține

$$Q = -\frac{\varepsilon - 1}{8\pi}E^2 = -\frac{1}{2}P \cdot E\,. \qquad (2.106)$$

Problema 27. Să se determine capacitatea termică la volum V şi inducție electrică $\vec{D}$ constante în funcție de câmpul electric $\vec{E}$ pentru o unitate de volum a substanței dielectrice.

Rezolvare: În conformitate cu principiul întâi al termodinamicii (2.93) şi în baza relației (2.101), se obține:

$$U_{total} = \frac{D^2}{8\pi\varepsilon}\left(1 + \frac{T}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right) + U(0,T)\,. \qquad (2.107)$$

Pentru inducția electrică $\vec{D}$ constantă, capacitatea termică este descrisă de relația

$$c_{V,D} = \frac{\partial U_{total}}{\partial T} = \frac{E^2 T}{8\pi}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} - \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2\right] + c_V\,, \qquad (2.108)$$

unde c_V este capacitatea termică în lipsa câmpului. Diferența capacităților termice este

$$c_{V,D} - c_V = \frac{E^2 T}{8\pi}\left[\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} - \frac{1}{\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2\right]. \tag{2.109}$$

Problema 28. Să se calculeze diferența $c_E - c_D$ dintre capacitățile termice ale substanței dielectrice pentru câmpul electric $\vec{E}$ constant şi inducția $\vec{D}$ constantă.

Rezolvare: Expresia generală pentru diferența capacităților termice este

$$c_A - c_B = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_B \left(\frac{\partial B}{\partial T}\right)_A, \tag{2.110}$$

unde A şi B sunt mărimi conjugate, astfel încât lucrul elementar $dW = AdB$.

Notând în formula (2.110) $B = D$ şi $A = -\dfrac{E}{4\pi}$, se obține

$$c_E - c_D = -\frac{T}{4\pi}\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E. \tag{2.111}$$

Calculând derivatele în (2.111)

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_D = \frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{D}{\varepsilon}\right)_D = -\frac{E}{\varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \text{ şi } \left(\frac{\partial D}{\partial T}\right)_E = E\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right),$$

se obține:

$$c_E - c_D = \frac{TE^2}{4\pi\varepsilon}\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)^2 > 0, \tag{2.112}$$

de unde rezultă că $c_E > c_D$.

Problema 29. Să se arate că raportul polarizabilităților electrice ($\alpha = \partial P/\partial E$) al unei substanțe dielectrice polare izotrope la procesele adiabatic şi izotermic este egal cu raportul capacității termice la polarizare constantă către capacitatea termică în câmp constant. Să se demonstreze că $c_E > c_P$, dacă $P = (\varepsilon(T)-1)E/(4\pi)$.

Rezolvare: Folosind Jacobianul transformării, se obține:

$$\alpha_S = \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_S = \frac{\partial(P,S)}{\partial(E,S)} = \frac{\partial(P,S)}{\partial(P,T)}\frac{\partial(P,T)}{\partial(E,T)}\frac{\partial(E,T)}{\partial(E,S)}$$
$$= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \Big/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E = \frac{c_P}{T}\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \Big/ \left(\frac{c_E}{T}\right) \quad (2.113)$$
$$= \alpha_T \frac{c_P}{c_E}$$

Prin urmare, din (2.113) rezultă:

$$\frac{\alpha_S}{\alpha_T} = \frac{c_P}{c_E}. \quad (2.114)$$

Să calculăm $c_P - c_E$:

1. Din formula generală pentru diferența capacităților termice (2.110), notând $A=-E$ şi $B=P$, se obține:

$$c_E - c_P = -T\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \quad (2.115)$$

unde,din condiția problemei,

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_P = 4\pi\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{P}{\varepsilon-1}\right)_P = -\frac{4\pi P}{(\varepsilon-1)^2}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T} \quad (2.116)$$

şi $$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \frac{E}{4\pi}\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}. \quad (2.117)$$

Substituind (2.116) şi (2.117) în (2.115), se obține:

$$c_E - c_P = T\frac{4\pi P}{(\varepsilon-1)^2}\frac{E}{4\pi}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2 = \frac{TE^2}{4\pi(\varepsilon-1)}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2 > 0. \quad (2.118)$$

Din (2.118) rezultă că $c_E > c_P$, iar din (2.114) avem că şi $\alpha_T > \alpha_S$.

2. O altă metodă de determinare a diferenței $c_E - c_P$ este folosind un alt Jacobian de transformare:

$$
\begin{aligned}
c_P &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,P)} = T\frac{\partial(S,P)}{\partial(T,E)}\frac{\partial(T,E)}{\partial(T,P)} \\
&= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_E\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E\right] \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \\
&= c_E - T\left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T
\end{aligned}
\quad . \quad (2.119)
$$

Să calculăm în (2.119) derivata $(\partial S/\partial E)_T$. Se va introduce funcția de stare analogică energiei libere $\widetilde{F} = F - P \cdot E = U - T \cdot S - P \cdot E$, astfel încât ținând cont şi de (2.96) se obține:

$$
\begin{aligned}
d\widetilde{F} &= dU - TdS - SdT - PdE - EdP \\
&= TdS + EdP - TdS - SdT - PdE - EdP \, . \\
&= -SdT - PdE
\end{aligned}
\quad (2.120)
$$

Din (2.120) avem:

$$
S = -\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial T}\right)_E, \; P = -\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial E}\right)_T, \; \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E, \quad (2.121)
$$

astfel încât

$$
c_P - c_E = -T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E^2 \Big/ \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T \quad (2.122)
$$

şi, deoarece raportul polarizabilităților electrice $\alpha = (\partial P/\partial E)_T > 0$, se obține din (2.122) că $c_E > c_P$, iar această formulă poate fi transfomată în continuare ținându-se cont de egalitățile:

$$
\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_E = \frac{E}{4\pi}\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}, \; \left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_T = \frac{\varepsilon - 1}{4\pi}. \quad (2.123)
$$

Astfel, substituind (2.123) în (2.122), se obține:

$$c_P - c_E = -\frac{TE^2}{4\pi(\varepsilon-1)}\left(\frac{\partial\varepsilon}{\partial T}\right)^2 < 0. \qquad (2.124)$$

Din (2.124) rezultă iarăşi că $c_E > c_P$ şi $\alpha_T > \alpha_S$.

2.4. Termodinamica substanțelor magnetice

Problema 30. Cu ajutorul formulelor din magnetostatică se poate uşor arăta că primul principiu al termodinamicii pentru substanța magnetică, situată în câmp magnetic exterior omogen cu intensitatea $\vec{H}$ ia forma $dQ = dU - HdM$, unde $\vec{M}$ este magnetizarea (vezi pag. 60).

Rezolvare: Această ecuație se referă la substanța magnetică în întregime în cazul când câmpul magnetic cu intensitatea $\vec{H}$ este omogen, M este proiecția momentului magnetic rezultant al corpului pe direcția câmpului $\vec{H}$, iar U este energia internă a substanței magnetice (fără energia câmpului în vid).

Dacă U nu depinde de intensitatea câmpului magnetic $\vec{H}$, adică $U = U(T)$ (valabil pentru gazele paramagnetice), atunci $M = f\left(\frac{H}{T}\right)$ şi diferențiala entropiei este $dS = (dU - HdM)/T$. Folosim condiția de existență a diferențialei totale *dS* şi, prin analogie cu (2.98), obținem ecuația

$$\left(\frac{\partial U}{\partial H}\right)_T = H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H. \qquad (2.125)$$

Dacă $(\partial U/\partial H)_T = 0$, atunci pentru magnetizare din (2.125) se scrie ecuația

$$H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T + T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = 0. \qquad (2.126)$$