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

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

Trecând în această ecuație la variabilele noi $\xi = H/T$ şi $\eta = H \cdot T$, avem $\partial M/\partial \eta = 0$, de unde rezultă că, într-adevăr, $M = f(\xi) = f\left(\frac{H}{T}\right)$.

Forma funcției f nu poate fi determinată din ecuațiile termodinamicii. Dacă susceptibilitatea magnetică χ nu depinde, la temperatura respectivă, de intensitatea câmpului magnetic $\vec{H}$, atunci din cele relatate mai sus rezultă *legea lui Curie*

$$M = const\frac{H}{T}, \qquad (2.127)$$

care se realizează pentru *gazele paramagnetice*.

Problema 31. Să se arate că pentru substanțele paramagnetice, ce se supun legii lui Curie $\chi = C/T$, unde χ este susceptibilitatea magnetică şi *C* este constanta Curie, energia internă nu depinde de magnetizarea *M* (sau de intensitatea câmpului magnetic *H*).

Rezolvare: Ținând cont de relația generală

$$\left(\frac{\partial U}{\partial B}\right)_T + A = T\left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_B \qquad (2.128)$$

şi de formula $dQ = dU - HdM$, pentru *A*=–*H*, *B*=*M* şi în cazul substanței magnetice când lucrul elementar $dW = -HdM$, se obține:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T - H = -T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M. \qquad (2.129)$$

Din formula $M = \chi H$ şi legea lui Curie $\chi = C/T$ avem $M = CH/T$, de aceea $\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M = \frac{M}{C}$ şi $\left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0$. Prin urmare, energia internă a substanței paramagnetice care se supune legii lui

Curie nu depinde de magnetizarea M (sau de intensitatea câmpului magnetic H), dar numai de temperatură $U = U(T)$ şi astfel de substanțe paramagnetice se numesc ideale.

Problema 32. Să se determine diferența dintre capacitățile termice $c_M - c_H$, dacă magnetizarea substanței magnetice este o funcție de intensitatea câmpului magnetic şi de temperatură, $M = M(H,T)$. Să se calculeze $c_M - c_H$ pentru substanța paramagnetică ideală.

Rezolvare: Capacitățile termice respective se definesc astfel:

$$c_M = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M, \; c_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H. \tag{2.130}$$

Cu ajutorul Jacobianului de trecere se obține:

$$\begin{aligned} c_M &= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M = T\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,M)} = T\frac{\partial(S,M)}{\partial(T,H)}\frac{\partial(T,H)}{\partial(T,M)} \\ &= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\right]\Big/\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \\ &= T\left[\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H\Big/\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T\right] \end{aligned} \tag{2.131}$$

Pentru a calcula derivata $(\partial S/\partial H)_T$, introducem funcția de stare analogică energiei libere $\widetilde{F} = F - H\cdot M = U - T\cdot S - H\cdot M$, astfel încât ținând cont şi de $dQ = dU - HdM$, se obține:

$$\begin{aligned} d\widetilde{F} &= dU - TdS - SdT - HdM - MdH \\ &= TdS + HdM - TdS - SdT - HdM - MdH. \\ &= -SdT - MdH \end{aligned} \tag{2.132}$$

Din (2.132) avem:

$$S = -\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial T}\right)_H, \; M = -\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial H}\right)_T, \tag{2.133}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial T}\right)_H = -\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial \widetilde{F}}{\partial H}\right)_T = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H, \tag{2.134}$$

astfel încât

$$c_M - c_H = -T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2 \Bigg/ \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T . \tag{2.135}$$

Pentru substanțele paramagnetice $\partial M/\partial H > 0$ şi $c_H > c_M$. Dacă substanța paramagnetică este ideală, adică $M = \chi H = CH/T$, atunci ecuația (2.135) capătă forma $c_M - c_H = -CH^2/T^2$.

Problema 33. Să se determine raportul susceptibilităților magnetice ($\chi = \partial M/\partial H$) ale substanței magnetice la procesele adiabatic şi izotermic. Variația volumului substanței paramagnetice se va neglija.

Rezolvare: Pentru procesul adiabatic avem

$$\begin{aligned}\chi_S &= \left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_S = \frac{\partial(M,S)}{\partial(H,S)} = \frac{\partial(M,S)}{\partial(M,T)}\frac{\partial(M,T)}{\partial(H,T)}\frac{\partial(H,T)}{\partial(H,S)} \\ &= \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \Bigg/ \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{c_M}{T}\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T \Bigg/ \left(\frac{c_H}{T}\right) \\ &= \chi_T \frac{c_M}{c_H},\end{aligned} \tag{2.136}$$

unde s-au folosit formulele (2.130). Din (2.136) obținem $\dfrac{\chi_S}{\chi_T} = \dfrac{c_M}{c_H}$.

Problema 34. Să se determine ecuația adiabatei pentru substanța paramagnetică ideală.

Rezolvare: Formula (2.37) reprezintă ecuația procesului adiabatic în variabilele P şi V. Drept generalizare a acestei ecuații în cazul mărimilor conjugate A şi B serveşte relația

$$\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_B dA = -\frac{c_A}{c_B}\left(\frac{\partial T}{\partial B}\right)_A dB . \qquad (2.137)$$

Pentru substanța paramagnetică $A=-H$, $B=M$ şi ecuația adiabatei (2.137) capătă forma

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M dH + \gamma\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H dM = 0, \quad \gamma = \frac{c_H}{c_M} . \qquad (2.138)$$

Deoarece pentru substanța paramagnetică ideală $M = \chi H = CH/T$ şi $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_M = \frac{C}{M}$, $\left(\frac{\partial T}{\partial M}\right)_H = -\frac{CH}{M^2}$, ecuația diferențială a adiabatei este

$$\frac{dH}{H} = \gamma \frac{dM}{M} . \qquad (2.139)$$

Din formula (2.139), presupunând că $\gamma = c_H/c_M = const$, după integrare se obține formula

$$HM^{-\gamma} = const . \qquad (2.140)$$

Problema 35. Substanța magnetică este plasată în câmpul $\vec{H}$ şi se găseşte sub presiunea P. Să se deducă dependența dintre magnetostricțiunea de volum $(\partial V/\partial H)_P$ (proprietatea materialelor feromagnetice de a-şi schimba forma în prezența unui câmp magnetic exterior) şi efectul piezomagnetic $(\partial M/\partial P)_H$ pentru magnetizarea izotermică (reversibilă). Să se calculeze variația relativă a volumului la magnetostricțiune într-un câmp slab, care creşte în limitele de la 0 până la H. A se considera magnetizarea după volum constantă.

Rezolvare: Pentru a determina dependența dintre derivate când $dV \neq 0$, pornim de la relația $dQ = dU + PdV - HdM$, astfel încât se obține:

$$TdS = dU + PdV - HdM . \qquad (2.141)$$

Introducem funcția de stare analogică energiei libere Gibbs $\widetilde{\Phi} = F + PV - H \cdot M = U - T \cdot S + P \cdot V - H \cdot M$ (vezi pag. 45). Ținând cont de expresia (2.141), se obține:

$$\begin{aligned} d\widetilde{\Phi} &= dU - TdS - SdT + PdV + VdP - HdM - MdH \\ &= TdS - PdV + HdM - TdS - SdT + PdV + VdP \\ &- HdM - MdH = VdP - SdT - MdH \end{aligned} \quad (2.142)$$

Din (2.142) avem:

$$V = \left(\frac{\partial \widetilde{\Phi}}{\partial P}\right)_{H,T}, \; M = -\left(\frac{\partial \widetilde{\Phi}}{\partial H}\right)_{P,T}, \quad (2.143)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{P,T} = \frac{\partial}{\partial H}\left(\frac{\partial \widetilde{\Phi}}{\partial P}\right)_{H,T} = \frac{\partial}{\partial P}\left(\frac{\partial \widetilde{\Phi}}{\partial H}\right)_{P,T} = -\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{H,T}, \quad (2.144)$$

egalitatea (2.144) reflectând condiția de existență a diferențialei totale pentru $T = const$. Formula (2.144) determină legătura dintre ambele efecte.

Pentru a calcula variația relativă a volumului la magnetostricțiune, folosim formula $M = \chi H V$, unde χ este susceptibilitatea magnetică şi V este volumul substanței. Obținem:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{P} = -\left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{H} = -H\left(V\frac{\partial \chi}{\partial P} + \chi\frac{\partial V}{\partial P}\right) \quad (2.145)$$

sau, introducând în (2.145) compresibilitatea izotermică $\beta = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{T}$, se poate scrie

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{P} = -HV\left(\frac{\partial \chi}{\partial P} - \beta\chi\right). \quad (2.146)$$

Separând variabilele şi integrând în (2.146), se obține:

$$\ln V\Big|_{V}^{V+\Delta V} = \frac{H^2}{2}\left(\beta\chi - \frac{\partial\chi}{\partial P}\right), \tag{2.147}$$

care în aproximația $\Delta V/V << 1$ determină rezultatul final $\dfrac{\Delta V}{V} = \dfrac{H^2}{2}\left(\beta\chi - \dfrac{\partial\chi}{\partial P}\right)$.