Введение.

Вспомним, как у нас было:

dU = TdS – pdV

dH = TdS + Vdp

dF = -SdT – pdV

dG = -SdT + Vdp

Но доколе рассматривать надоевшие со сколы газы! Давайте рассмотрим что-то новое: магнетиком.

Вообще говоря,

$$dU = \theta dS - pdV - mdH$$

(m – магнитный момент, а не масса)

Однако от давления и объёма мы избавимся сразу по той причине, что у магнетиков они, как правило, не меняются. Так что у нас снова будет две степени свободы:

$$dU = \theta dS - mdH$$

Логика понятна – сколько dшек, столько и независимых переменных.

Намагниченность M или магнитный момент m?

Во всех задачах термодинамики принято нормировать на объём V. Поэтому мы везде будем подразумевать объёмную плотность энергии, энтальпии, св.энергии Гельмигольца, энергии Гиббса, энтропии, магнитного момента и т.д. А объёмная плотность магнитного момента m – это M. Поэтому далее мы будем использовать именно намагниченность M:

$$dU = \theta dS - MdH$$

Правило Кюри-Вейса: если в условии написано «парамагнетик Кюри-Вейса», то мы заменяем её на фразу «магнитные свойства тела описываются формулой

$$\frac{M}{H} = \chi = \frac{b}{\theta - \theta_0}$$

Где b и θ_0 – известные параметры.

Можно сказать, что это аналог уравнения состояния (М-К или В-Д-В) для газов. Там у нас связывались p,V и θ, а здесь – M, H и θ.

Правило хороших производных: всячески надо стремиться к хорошим производным – состоящих только из m,H,θ:

$$\left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_H, \left(\frac{\partial \theta}{\partial m}\right)_H, \left(\frac{\partial m}{\partial H}\right)_\theta, \left(\frac{\partial H}{\partial m}\right)_\theta, \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_m, \left(\frac{\partial \theta}{\partial H}\right)_m$$

И аналогичным вторым производным. Почему? Потому что они элементарно считаются из $\frac{m}{H} = \frac{b}{\theta - \theta_0}$.

То же самое у нас было в предыдущей методичке – были уравнения М-К и В-Д-В, из которых изначально считались хорошие производные

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta}\right)_V, \left(\frac{\partial \theta}{\partial p}\right)_V, \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_\theta, \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_\theta, \left(\frac{\partial V}{\partial \theta}\right)_p, \left(\frac{\partial \theta}{\partial V}\right)_p$$

Всё аналогично, только p заменяется на M, а V на H. Недаром уравнение $\frac{m}{H} = \frac{b}{\theta - \theta_0}$также называют тоже уравнением состояния.

Ещё существует т.н. тёплоёмкое правило.

Пусть dU=θdS-Ada, где A и a – физические величины.

Тогда верна убер-формула (доказывать её я не буду):

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial a}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2}\right)_a$$

Я её называю теплоёмкой формулой.

№21

3.4 (21). Для парамагнетика Кюри-Вейса определить теплоёмкости $c_M(\theta, H)$ и $c_H(\theta, H)$, считая теплоёмкость кристаллической решётки $c(\theta)$ заданной.

Нам нужны две теплоёмкости. Разумеется, мы, следуя тёплоёмкому правилу, запишем две тёплоёмкие формулы

a=H, A=M:	a=M, A=H:
$\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial^2 M}{\partial \theta^2}\right)_H$	$\left(\frac{\partial C_M}{\partial M}\right)_\theta = -\theta \left(\frac{\partial^2 H}{\partial \theta^2}\right)_M$

Опа, а в правой части у нас хорошие производные! Разумеется, мы их тотчас подсчитаем:

$$\left(\frac{\partial^2 M}{\partial \theta^2}\right)_H = \left(\frac{\partial^2 \chi H}{\partial \theta^2}\right)_H = H \left(\frac{\partial^2 \chi}{\partial \theta^2}\right)_H = Hb \frac{\partial^2 \frac{1}{\theta - \theta_0}}{\partial \theta^2} = \frac{2Hb}{(\theta - \theta_0)^3}$$

$$\left(\frac{\partial^2 H}{\partial \theta^2}\right)_M = M \left(\frac{\partial^2 \left(\frac{1}{\chi}\right)}{\partial \theta^2}\right)_H = \theta M \frac{\partial^2}{\partial \theta^2}\left(\frac{\theta - \theta_0}{b}\right) = 0$$

Откуда получаем $\left(\frac{\partial C_H}{\partial H}\right)_\theta = \theta * \frac{2Hb}{(\theta - \theta_0)^3}$; $\left(\frac{\partial C_M}{\partial mM}\right)_\theta = 0$.

Теперь нужно проинтегрировать – в первом случае по H, во втором – по m.

Получим $C_H(H,\theta) = \frac{2H^2\theta b}{(\theta-\theta_0)^3} + C(0,\theta)$ (где $C(0,\theta)$ - в условии обозначена как $C(\theta)$ - обычная теплоёмкость тела, когда магнитное поле ещё не включено), а $C_M(H,\theta)$ и вовсе ей равна.

№22

Дан парамагнетик Кюри-Вейса, для которого оказалось.

$$C_M = a\theta^3$$

Нужно найти вот такую стрёмную частную производную

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial H}\right)_S$$

Вспоминаем правило Коложвари – самая плохая переменная S (потому что она не входит в уравнение состояния!), да ещё в самом плохом месте – в константе!

(Напомню: по правилу Коложвари самое лучшее место в $\left.\frac{\partial A}{\partial B}\right|_C$ - в числителе. Хуже – в знаменателе. Самое поганое – в константе).

Правило Коложвари: гнать плохую переменную S из плохого места!

Гоним: воспользуемся правилом прокрутки Эйлера:

$$\left(\frac{\partial A}{\partial B}\right)_C \left(\frac{\partial B}{\partial C}\right)_A \left(\frac{\partial C}{\partial A}\right)_B = -1$$

Подставим и прокрутим:

$$\left(\frac{\partial\theta}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial\theta}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_\theta$$

Что ж, производных стало две, но там теперь хотя бы S не на плохом месте. А это означает, что мы можем вспомнить соотношения Максвелла, которые приведут их к хорошим производным!

Напомню, как они выглядели в оригинале – на физхиме:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V,$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P, \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_S$$

Самые важные из них две, полностью избавляющие от плохой переменной S:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V, \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P$$

Проделаем замены: T->θ, P->M, V->H и получим две адаптированные под магнитное поле формулы:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_M, \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_\theta = \left(\frac{\partial M}{\partial \theta}\right)_H$$

Вернёмся к нашим баранам: нужно подсчитать $\left(\frac{\partial \theta}{\partial H}\right)_S = -\left(\frac{\partial \theta}{\partial S}\right)_H \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_\theta$

$\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_H = \frac{C_H}{\theta}$. Откуда это следует? Смотрите: $\left(\frac{\partial S}{\partial \theta}\right)_H = \frac{\left(\frac{\theta \partial S}{\partial \theta}\right)_H}{\theta} = \frac{\left(\frac{\delta Q}{\partial \theta}\right)_H}{\theta} = \frac{C_H}{\theta}$

$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_\theta = \left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_H$ - соотношение Максвелла.

Подставляем:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial H}\right)_S = -\frac{\theta}{C_H} * \left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_H$$

Считаем хорошую производную: $\left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_H = -\frac{bH}{(\theta-\theta_0)^2}$

C_H же нам почти известна: в условии есть похожая C_M, а они связаны соотношением из задачи 21 – разностью $\frac{2H^2\theta b}{(\theta-\theta_0)^3}$.

Итого:

$$\left(\frac{\partial \theta}{\partial H}\right)_S = -\frac{\theta}{a\theta^3 + \frac{2H^2\theta b}{(\theta-\theta_0)^3}} * \left(-\frac{bH}{(\theta-\theta_0)^2}\right)$$

Подытожим:

Теплоёмкое правило: видишь тёплоемкость C_a? Запиши для неё тёплоёмкую формулу!

$$\left(\frac{\partial C_a}{\partial a}\right)_\theta = \theta \left(\frac{\partial^2 A}{\partial \theta^2}\right)_a$$

Где A – «парная» к a величина: для θ это S, для M это H.

Правило Кюри-Вейса: если в условии написано «парамагнетик Кюри-Вейса», то мы заменяем её на фразу «магнитные свойства тела описываются формулой $\frac{M}{H} = \chi = \frac{b}{\theta-\theta_0}$

Правило хороших производных: всячески надо стремиться к хорошим производным – состоящих только из m,H,θ.

Правило Коложвари: из четырёх переменных S, θ, m, H – самая противная S! А самое поганое место – в константе. Гнать плохую переменную из плохого места!

Правило соотношений Максвелла:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial m}\right)_H = -\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_m, \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_\theta = \left(\frac{\partial m}{\partial \theta}\right)_H$$

избавляют от плохой переменной S вовсе и приводят к хорошим производным!

№23

Задача 23

Парамагнетик Кюри-Вейсса $M = \frac{bH}{\theta - \theta_0}$, $C_M = a\theta^3$ завершает следующий процесс: магнитное поле включается от нуля до H изотермически при температуре $\theta_1 > \theta_0$, затем выключается до нуля адиабатически. Рассчитать тепловой эффект этого процесса и найти конечную температуру магнетика θ_2.

Между прочим, здесь описан процесс адиабатического охлаждения – один из способов получить сверхнизкие температуры. От нас хотят узнать, насколько наш парамагнетик охладится.

Процесс адиабатический… В школе мы привыкли «адибата – значит, тепло не подводится». Ну так оно и есть:

$$бQ=0$$

Осталось записать первый закон термодинамики. На автомате пишем

$$0 = бQ = dU + pdV$$

А теперь начинаем соображать: у нас тут нет изменение объёма, зато есть магнитные явления, значит, будет -Hdm. Ну и dU надо записать как $C_M d\theta$ - тёплоёмкость*изменение температуры. C_m, у нас, кстати, дана в условии

$$0 = бQ = a\theta^3 d\theta - MdH$$

И вот мы пришли к важной ловушке: стоит к нулю приравнивать не $бQ$, а $dS = \frac{бQ}{\theta}$. Почему? S является полным дифференциалом, в отличие от Q, или, другими словами, Q не является характеристикой системы.

$$0 = dS = \frac{a\theta^3 d\theta}{\theta} - \left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_M dM$$

Почти победа, потому что $\left(\frac{\partial H}{\partial \theta}\right)_M$ является хорошей производной, т.е. она считается из $M = \frac{bH}{\theta - \theta_0}$. Она оказывается равной $\frac{M}{b}$. Подставляем:

$$0 = dS = \frac{a\theta^3 d\theta}{\theta} - \frac{MdM}{b} = \frac{ad\theta^3}{3} - \frac{dM^2}{2b}$$

Можно записать, что $S = \frac{a\theta^3}{3} - \frac{M^2}{2b}$ (вообще говоря, плюс константа, но она роли не играет). В начальном положении $S = \frac{a{\theta_1}^3}{3} - \frac{M^2}{2b}$, в конечном $S = \frac{a{\theta_2}^3}{3}$. Приравнивая, получаем ответ:

$$\theta_2 = \theta_1 \left(1 - \frac{3}{2} \cdot \frac{M^2}{ab\theta_1^3}\right)^{\frac{1}{3}}$$

Правило адиабаты: в адиабатическом процессе пишем

$$бQ = C_M d\theta - MdH$$

Отметим, что в процессе решения задачи для парамагнетика Кюри-Вейса мы получили формулу для энтропии парамагнетика Кюри-Вейса

$$S = \frac{a\theta^3}{3} - \frac{M^2}{2b}$$

Её бы желательно запомнить – пригождается! Например, в следующей задаче

Задача 35

Рассчитать внутреннюю и свободную энергии, энтропию и теплоемкости c_H и c_M единицы объема парамагнетика Кюри-Вейсса, помещенного в магнитное поле H.

Энтропия у нас уже есть. Внутреняя энергия

$$U = \frac{a\theta^4}{4} - \frac{\theta_0 M^2}{2b}$$

И я НЕ знаю, как она ищется.

Теперь надо найти свободную энергию (Гельмгольца). Вспоминаем, что

F=U-θS

U у нас есть, S у нас есть, θ – в роли параметра – отлично, далее «тупо подставить». Вот и ответикус…

$$F = \frac{a\theta^4}{4} - \frac{\theta_0 M^2}{2b} - \theta\left(\frac{a\theta^3}{3} - \frac{M^2}{2b}\right)$$

А ещё от нас хотят тёплоёмкости C_H и C_m . Очень интересно делает Грибов: он утверждает, что в условии нам маловато дано – только термическое уравнение, а не калорическое. Поэтому он наобум предлагает $C_M = a\theta^3$, а

C_H в этом случае мы уже считали в задачах 22-23 – надо просто добавить к C_m. $\frac{2H^2\theta b}{(\theta - \theta_0)^3}$. Задача идиотская, но предлагается на коллоквиуме.