Guía 1, Problema 12

Juan Schmidt

Enunciado

Considere un cuerpo paramagnético con una susceptibilidad magnética isotérmica $\chi_T(T)$. Obtenga F como función de la magnetización M y la temperatura. Calcule U y S.

Aclaraciones previas

Antes de comenzar aclaremos rápidamente dos cuestiones. Por un lado, al aplicar un campo magnético externo $\mathbf{B_{ext}}$ sobre un sistema magnético, su momento magnético $\mathbf{m}$ cambia. La susceptibilidad magnética se asocia a la derivada del momento magnético respecto del campo aplicado. Para un sistema isótropo y homogéneo podemos definirla como un escalar

$$\chi = \frac{1}{V}\frac{\partial m}{\partial B_{ext}}\Big)_{T,V,N} \tag{1}$$

Lo otro que hay que considerar es el trabajo δW_{sist} que hay que realizar *sobre* el sistema para cambiar su momento magnético en $\mathbf{dm}$. Nuevamente, enfocándonos solo en sistemas isótropos y homogéneos:

$$\delta W_{sist} = B_{ext}\ dm \tag{2}$$

Para quienes quieran saber de dónde salen dichas expresiones, o cómo se trata en general la termodinámica de cualquier sistema magnético, puede consultar el apunte adicional.

Teniendo en cuenta esta nueva contribución al trabajo sobre el sistema, podemos completar nuestra expresión para la variación de su energía interna

$$dU = \delta Q + \delta W = TdS - pdV + \mu dN + B_{ext}dm \tag{3}$$

Notemos que la magnitud extensiva m juega un papel análogo al del volumen V, y es conjugada a B_{ext} que juega un papel similar al de la presión. Esto por ahi ayuda a perderle miedo al problema.

Resolución

El problema comienza pidiendo la energía libre F. Para simplificar, la calcularemos en términos de la temperatura T y del momento magnético m en lugar de la magnetización M. De cualquier forma, para un sistema homogéneo $M = m/V$.

A la hora de realizar la transformada de Legendre de U a F no hay mucha novedad:

$$dF = -SdT - pdV + \mu dN + B_{ext}dm \tag{4}$$

Lo nuevo, es que podemos identificar la derivada

$$\frac{\partial F}{\partial m}\Big)_{T,V,N} = B_{ext} \tag{5}$$

[Quien quiera, también puede analizar las derivadas segundas de esta energía libre, para hallar nuevas relaciones de Maxwell]

Como sólo queremos ver la dependencia de F con T y m, y no con V y N, vamos a tomar a estos últimos como parámetros constantes. Por ende

$$dF = -SdT + B_{ext}dm \tag{6}$$

Para obtener $F(T,m,V,N)$ debemos asumir conocida la función en algún punto $F(T_0,0,V,N)$. Aliviemos la notación a $F(T,m)$ y $F(T_0,0)$ ya que las dependencias en V y N no son requeridas en el ejercicio.

No es necesario integrar dF en el recorrido real por el cual llegamos desde $(T_0,0)$ hasta (T,m), sino que podemos elegir el camino que nos resulte más cómodo, ya que F es función de estado. Elegiremos el camino compuesto por los tramos A y B representados en la Figura 1.

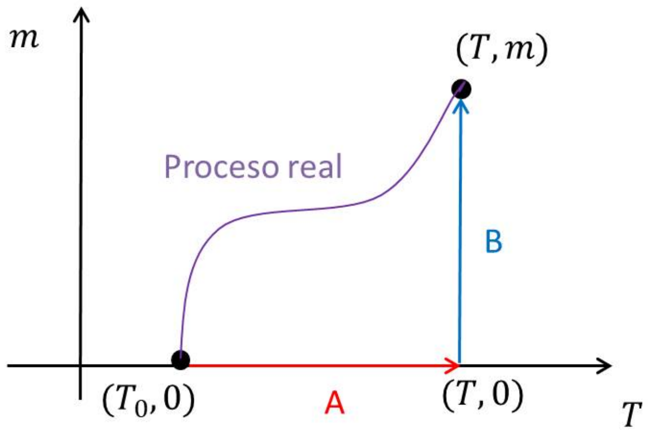

Figura 1

Integrando primero sobre la curva A, donde mantenemos $m = 0$, podemos usar todo lo que ya sabíamos de antes.

$$F(T,0) - F(T_0,0) = -\int_{T_0}^{T} S dT \tag{7}$$

Para poder resolver esta integral explícitamente necesitaríamos más información de la que brinda el problema. Por ejemplo, si conociéramos $c_V(T, m=0)$, podríamos usar que

$$T\frac{\partial S}{\partial T}\Big)_{V,N,m=0} = Nc_V(T) \tag{8}$$

y por ende

$$S(T,0) - S(T_0,0) = \int_{T_0}^{T} \frac{Nc_V(T)}{T} dT \tag{9}$$

En el caso particular de que c_V fuera constante en el rango de T de interés (cosa que uno puede asumir en un rango suficientemente estrecho), obtendríamos que

$$S(T,0) = S(T_0,0) + Nc_V \ln\frac{T}{T_0} \tag{10}$$

Esta es la entropía que corresponde al caso con $m = 0$ que es la que debemos integrar sobre el camino A. Reemplazandola en la ecuación (11) e integrando, obtenemos

$$F(T,0) = F(T_0,0) - S(T_0,0).(T-T_0) - Nc_V T\Big(\ln\frac{T}{T_0} - 1\Big) \tag{11}$$

Pero no perdamos de vista que este resultado no es general, y nos estamos desvíando de la directriz estrícta del ejercicio. Si quiséramos ceñirnos a ella, no habría que suponer nada sobre el c_V del sistema, con lo cual la integral en (7) será una función desconocida de T. De todas formas, sigamos adelante con la ecuación (11) para trabajar con algo un poco más concreto.

Queda ahora realizar la integral sobre el tramo B

$$F(T,m) - F(T,0) = \int_{0}^{m} B_{ext} dm \tag{12}$$

Asi como antes necesitamos invocar al calor específico para poder integrar en el tramo A, ahora necesitamos invocar a la susceptibilidad χ. En este problema particular, el sistema es paramagnético, es decir que $m = 0$ cuando $B_{ext} = 0$, y que $\chi > 0$. Pero además se aclara que la susceptibilidad depende solo de T y no de B_{ext}. Esto implica que, en un gráfico de B_{ext} vs m, la pendiente de la curva está asociada a χ, y sería siempre la misma a una temperatura dada (ver Figura 2). En otras palabras m sería lineal con B_{ext}.

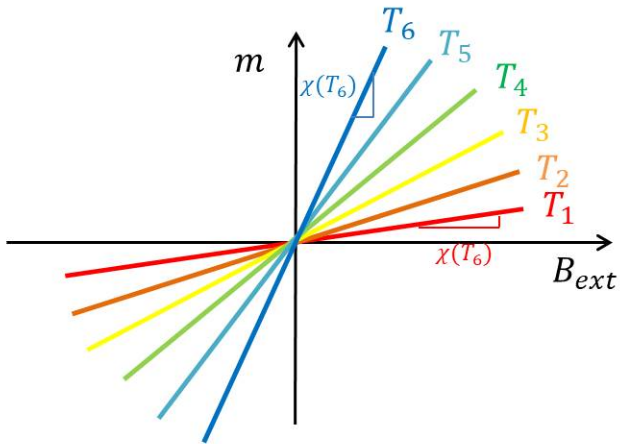

Figura 2

Esto nos permite simplificar la expresión (1) a

$$\chi(T) = \frac{1}{V}\frac{m}{B_{ext}} \tag{13}$$

para poder calcular fácilmente $B_{ext}(T, m)$

$$B_{ext} = \frac{m}{V.\chi(T)} \tag{14}$$

y finalmente resolver la integral (12), obteniendo

$$F(T, m) = F(T, 0) + \frac{m^2}{2V.\chi(T)} \tag{15}$$

Juntando las expresiones (11) con (15), obtenemos nuestro resultado

$$F(T, m) = F(T_0, 0) - S(T_0, 0).(T - T_0) - Nc_V T\Big(\ln\frac{T}{T_0} - 1\Big) + \frac{m^2}{2V.\chi(T)} \tag{16}$$

Con esta expresión ahora podemos calcular la entropía $S(T, m)$, como una derivada de F

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T}\Big)_{m,V,N} = S(T_0, 0) + Nc_V \ln\frac{T}{T_0} + \frac{m^2\chi'(T)}{2V(\chi(T))^2} \tag{17}$$

Notar que esta expresión ahora vale para cualquier punto de gráfico 1 y no solo para el tramo A como ocurría con la expresión (10).

¿Hasta qué punto podemos interpretar esto haciendo la analogía entre V y m, y entre p y B_{ext}? Porque si recuerdan, en el ejercicio 9 obtuvieron que para un gas ideal

$$S = S(T_0, V_0) + Nc_V \ln\frac{T}{T_0} + Nk\ln\frac{V}{V_0} \tag{18}$$

El segundo término coincide ya que en un gas ideal efectivamente c_V es independiente de T. Sin embargo, el tercer término no parece ser muy análogo a la expresión (17). El punto clave esta en la analogía entre la susceptibilidad magnética χ y la compresibilidad isotérmica κ_T

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\frac{\partial V}{\partial p}\Big)_{T,N} \qquad \chi = \frac{1}{V}\frac{\partial m}{\partial B_{ext}}\Big)_{T,V,N} \tag{19}$$

Comprueben que para un gas ideal, $\kappa_T = 1/p$. Acá está la principal diferencia, ya que nuestro χ es independiente de B_{ext}, pero κ_T en un gas ideal no es independiente de p. Si tomaramos un sistema en donde κ_T dependiera solo de T, sí obtendríamos una expresión análoga a (17).

Por último, podemos calcular la energía interna U en términos de T y m, simplemente reemplazando la $S(T,m)$ de la ec. (17) en

$$U(T,m) = F(T,m) + T.S(T,m) \tag{20}$$

Si en cambio quisiéramos U en términos de S y m, deberíamos antes despejar $T(S,m)$ de la ec. (17) y luego reemplazarla en

$$U(S,m) = F(T(S,m),m) + T(S,m).S \tag{21}$$