

Termodinámica

2º curso de la Licenciatura de Físicas

Lección 10

- **Sistemas Magnéticos: magnitudes macroscópicas características**
- **Calores específicos, susceptibilidades magnéticas.**
- **Tipos de materiales magnéticos.**
- **Elasticidad**

1. Magnitudes macroscópicas de los sistemas magnéticos

- Cualquier material en presencia de un campo magnético desarrolla, en general, un **momento magnético** que interacciona con las propiedades térmicas y mecánicas del material y, por lo tanto, tiene unos comportamientos bien definidos en un estado de **equilibrio termodinámico**.
- **Por ejemplo: un material ferromagnético tiene una magnetización neta que depende de la temperatura y que desaparece a temperaturas suficientemente altas. Esa propiedad es de equilibrio pues si aislamos al sistema y esperamos infinito tiempo la propiedad se mantiene invariable.**
- ¿Cuales son los observables macroscópicos que caracterizan las propiedades magnéticas de un sistema? La estrategia más común para obtener esos observables es definir el Trabajo macroscópico que se realiza sobre un sistema y ver de que propiedades depende.
- Sea un solenoide sin resistencia eléctrica y por el que pasa una corriente de intensidad I . Sabemos que éste generará un **campo magnético** \vec{H} en su interior.
- Colocamos un material en el interior del solenoide y rodeamos a todo el sistema por una caja adiabática. El campo del solenoide induce una **magnetización** en el material cuyo valor, en principio, puede variar de punto a punto del material debido a inhomogeneidades del mismo o por la acción de las condiciones de contorno. Por simplicidad supondremos materiales cuya magnetización es **ho-**

mogénea en su interior. La magnetización tiene asociada un observable: el momento magnético \vec{M} que es una variable extensiva.

- Notar que la Electrodinámica Clásica define con precisión y estudia la relación entre observables como \vec{H} , \vec{M} , I, \dots por lo que suponemos dadas dichas relaciones.
- Se puede demostrar que el trabajo que realiza una batería para variar la magnetización de un material es proporcional a:

$$\vec{H} \cdot d\vec{M} \quad (1)$$

Si suponemos que \vec{H} y \vec{M} son paralelos obtenemos que el trabajo macroscópico asociado a un sistema magnético es (absorbiendo el factor de proporcionalidad):

$$dW_{mag} = HdM \quad (2)$$

esto es, por analogía con los fluidos simples podemos establecer el paralelismo:

$$V \Leftrightarrow -M \quad P \Leftrightarrow H \quad (3)$$

Notar que el signo negativo es importante: cuando incrementamos el campo magnético externo H la magnetización M se incrementa mientras que el análogo en fluidos es lo opuesto: cuando incrementamos la presión el volumen disminuye.

- **Los observables característicos de los sistemas magnéticos** son, en la representación de la entropía: (U, M, N) y los

parámetros intensivos asociados son:

$$\begin{aligned}\frac{1}{T} &= \frac{\partial S(U, M, N)}{\partial U} \\ \frac{H}{T} &= -\frac{\partial S(U, M, N)}{\partial M} \\ \frac{\mu}{T} &= -\frac{\partial S(U, M, N)}{\partial N}\end{aligned}\quad (4)$$

- El **primer principio de la termodinámica** se escribe en este caso:

$$dU = TdS + HdM + \mu dN \quad (5)$$

y el resto de potenciales termodinámicos cumplen:

$$dF = -SdT + HdM + \mu dN \quad \text{Energía libre de Helmholtz}$$

$$d\mathcal{H} = TdS - MdH + \mu dN \quad \text{Entalpía}$$

$$dG = -SdT - MdH + \mu dN \quad \text{Energía libre de Gibbs}$$

$$d\mathcal{F} = -SdT + HdM - Nd\mu \quad \text{Potencial Macrocanónico}$$

- Notar que estamos considerando un sistema en el que los efectos de las variaciones de presión y volumen en el sistema son despreciables (con respecto a las propiedades). Naturalmente esto no siempre es así: un sistema puede cambiar su estructura cristalina con la temperatura y/o presión e implicar distinto comportamiento frente a la acción de campos magnéticos externos.

2. Calores específicos, susceptibilidades magnéticas.

- Se definen las magnitudes equivalentes a c_v, c_p, K_T, \dots en el contexto de sistemas magnéticos:

– **Calores específicos:**

$$c_M = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_M = \left. \frac{\partial U}{\partial T} \right|_M$$

$$c_H = T \left. \frac{\partial S}{\partial T} \right|_H = \left. \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial T} \right|_H$$

– **Susceptibilidades magnéticas:**

$$\chi_T = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_T$$

$$\chi_S = \left. \frac{\partial M}{\partial H} \right|_S$$

Notar que en las susceptibilidades no aparece el "volumen" dividiendo como es el caso en las compresibilidades de los fluidos.

• **Otras propiedades que se cumplen son:**

$$\begin{aligned} \chi_T(c_H - c_M) &= T\alpha_H^2 \\ c_H(\chi_T - \chi_S) &= T\alpha_H^2 \\ \frac{c_H}{c_M} &= \frac{\chi_T}{\chi_S} \\ c_H - c_M &= T\alpha_M^2\chi_T \end{aligned} \quad (6)$$

donde

$$\alpha_H = \left. \frac{\partial M}{\partial T} \right|_H \quad \alpha_M = \left. \frac{\partial H}{\partial T} \right|_M = -\frac{\alpha_H}{\chi_T} \quad (7)$$

• **NOTAR:** La ecuación de estado en sistemas magnéticos es del tipo:

$$M = M(T, H) \quad (8)$$

Sin embargo, es más común caracterizar estos sistemas por su susceptibilidad χ_T .

3. Tipos de materiales magnéticos

- Se pueden clasificar los materiales magnéticos dependiendo del tipo de respuesta que tienen a la aplicación de un campo magnético, esto es, a la forma de su susceptibilidad magnética.
- **Materiales diamagnéticos (NaCl, Bismuto,..):** Se caracteriza por una susceptibilidad magnética **negativa** (aunque pequeña). A bajas temperaturas χ_T varía periódicamente con el inverso del valor del campo magnético: $\chi_T \approx \sin H^{-1}/P$ donde el periodo de oscilación es proporcional a la **energía de Fermi** del material. Este comportamiento es el llamado **efecto Haas-van Alphen**.
- **Materiales Paramagnéticos (Na, W,..):** Tienen una susceptibilidad magnética positiva y de 10^4 veces más grande (en módulo) que la de los materiales diamagnéticos. La susceptibilidad de estos materiales ajusta (experimentalmente) a la llamada **Ley de Curie-Weiss**:

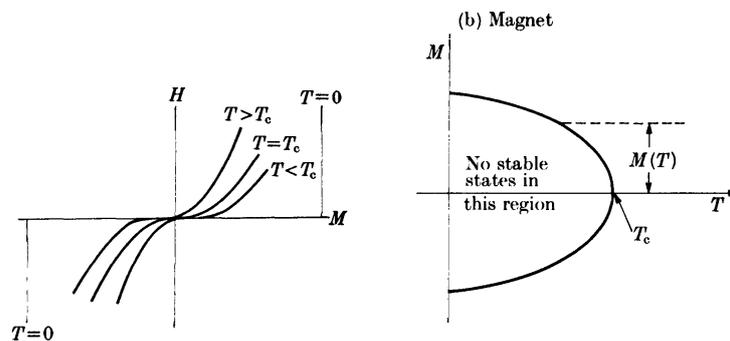
$$\chi_T = \frac{C}{T - \theta} \quad (9)$$

donde $C, \theta > 0$ son constantes que dependen del material y $T > \theta$.

- **OBSERVAR** la divergencia de la susceptibilidad en el punto de transición. De hecho **TODOS** los sistemas que son paramagnetos a ciertas temperaturas cambian sus propiedades magnéticas a temperaturas suficientemente bajas y se convierten en **Ferromagnetos, Antiferromagnetos** o **Ferrimagnetos**. La temperatura de cambio de fase

se denomina **Temperatura de Neel o de Curie**

- El que un material sea de un tipo u otro depende de su estructura de interacciones microscópica. En general, los mecanismos microscópicos responsables del diamagnetismo, paramagnetismo,... son diferentes y aparecen en todos los materiales pero **con diferente intensidad** de forma que, dependiendo del material, uno es dominante macroscópicamente con respecto a los otros.
- **Ferromagnetos (Fe, Ni, ...)**: Son materiales que a temperaturas por debajo de la Temperatura de Curie tienen una magnetización no nula aunque el campo magnético externo sea cero. Esto es, los espines electrónicos **expontáneamente** se ordenan a bajas temperaturas pasando de un estado con simetría $\pm M$ a otro sin esa simetría. Esto es, se produce una **ruptura espontánea de simetría** debido a fluctuaciones microscópicas.
- Sus diagramas de las fases son:



- **Antiferromagnetos (CuO, FeS, ...)**: Son materiales que por

debajo de la temperatura de Curie presentan una **magnetización global** cero pero tienen magnetizaciones no nulas asociadas a subredes.

- **Ferrimagnetos ($\text{Fe}_3\text{O}_4, \dots$):** Son antiferromagnetos en los que no hay una cancelación absoluta de la magnetización total y, aunque hay subredes ordenadas con magnetizaciones opuestas, aparece un momento magnético no nulo aunque mucho menor que en un ferromagneto.

4. Elasticidad

- Ya en 1857 lord Kelvin presentó un estudio termodinámico de la elasticidad. Sin embargo, caracterizar el estado de un sólido elástico requiere especificar su tensor de deformaciones, a partir del cual se halla la expresión del trabajo de deformación. Para evitar este tipo de complejidades, y como ilustración de la aplicación del formalismo de la Termodinámica a sistemas elásticos, consideraremos en lo que sigue sólo sistemas unidimensionales.
- Sea una goma elástica unidimensional, de longitud X y sometida a una tensión $\tau > 0$. El trabajo infinitesimal reversible hecho sobre ella cuando se incrementa su la longitud en dX es $dL = \tau dX$. Por tanto, la ecuación fundamental es

$$dU = TdS + \tau dX.$$

Las ecuaciones de estado asociadas son

$$T = \left. \frac{\partial U}{\partial S} \right|_X, \quad \tau = \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_S.$$

- Las gomas elásticas presentan anomalías semejantes a las del agua. Puede comprobarse que si se calienta la goma de la que pende un cuerpo, éste ascenderá, es decir, que la goma se contrae. Esto implica que el coeficiente de expansión térmica de una goma es negativo,

$$\left. \frac{\partial X}{\partial T} \right|_{\tau} < 0.$$

O, dicho de otra forma, suponiendo que la goma obedece la ley de Hooke $\tau \propto X$, que la constante elástica crece con la temperatura. La ecuación de estado más simple que encaja con este requerimiento es $\tau = cTX$, con $c > 0$.

- Esta ecuación de estado limita, aunque no determina, la forma de la ecuación calórica. A partir de $dS = (1/T)dU - (\tau/T)dX$,

$$\left. \frac{\partial}{\partial X} \frac{1}{T} \right|_U = - \left. \frac{\partial}{\partial U} \frac{\tau}{T} \right|_X = 0 \Rightarrow U = U(T).$$

- Cuando se estira una goma elástica isotérmicamente no aumenta su energía interna porque, conforme se estira, la goma desprende calor al mismo ritmo que se hace trabajo sobre ella.
- Otra consecuencia que se deduce inmediatamente es que

$$\left. \frac{\partial S}{\partial X} \right|_U = \frac{-\tau}{T} < 0,$$

es decir, la entropía de la goma disminuye cuando se estira a energía constante.

- Finalmente, por aplicación de la regla de la cadena,

$$\left. \frac{\partial T}{\partial X} \right|_S = \left. \frac{\partial T}{\partial U} \right|_S \left. \frac{\partial U}{\partial X} \right|_S = \frac{\tau}{dU/dT} > 0,$$

luego estirar una goma adiabticamente aumenta su temperatura. Esto es fácil de comprobar colocando una goma sobre los labios y estirándola rápidamente hasta casi el punto de ruptura. El proceso es reversible: si se separa la goma brevemente de los labios mientras se mantiene estirada y se vuelve a colocar sobre ellos otra vez dejando que se contraiga repentinamente, se puede percibir un enfriamiento súbito.