

4. Ejemplos de sistemas termodinámicos

Veremos algunos ejemplos de diferentes sistemas termodinámicos y sus ecuaciones de estado.

4.1. Gases ideales

4.1.1. Gases ideal monocomponente

El **gas ideal monocomponente** esta caracterizado por las ecuaciones de estado

$$PV = NRT \quad (128)$$

$$U = cNRT \quad (129)$$

donde c es una constante que depende del tipo de gas y R es llamada la “*constante universal de los gases*” ($R = N_A k_B = 8,3144 J/K = 1,986 \text{ cal/K}$). Estas ecuaciones pueden derivarse empíricamente o a través de la teoría cinética de los gases, considerando un gas compuesto por partículas puntuales no interactuantes. Estas ecuaciones son satisfechas en una buena aproximación por muchos gases a bajas densidades. Para gases monoatómicos no interactuantes (He, Ar, Ne, etc) estas ecuaciones se satisfacen para un rango amplio de temperaturas y presiones moderadas con $c = 3/2$. Para gases diatómicos, se satisfacen para un rango mas limitado de temperaturas con $c \approx 5/2$, aunque para otro rango de temperaturas mayores (para el mismo gas) satisface $c \approx 7/2$.

A partir de las ecuaciones de estado podemos calcular la relación fundamental. Dado que U aparece explícitamente, resulta conveniente trabajar en la representación entropía, en la cual toman la forma:

$$\frac{1}{T} = cR \frac{N}{U} = \frac{cR}{u} \quad (130)$$

$$\frac{P}{T} = R \frac{N}{V} = \frac{R}{v}. \quad (131)$$

A partir de estas dos ecuaciones podemos obtener la tercera μ/T en función de u y v integrando la relación de Gibbs-Duhem

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = ud\left(\frac{1}{T}\right) + vd\left(\frac{P}{T}\right). \quad (132)$$

A continuación deberíamos expresar en la Ec.(132) las variables u y v en función de $(1/T)$ y (P/T) ; una vez integrada la ecuación obtendríamos (μ/T) en función de estas últimas variables, de la cual reemplazando las Ecs.(130) y (131) obtendríamos la relación buscada. No obstante podemos acortar camino y transformar la Ec.(132) en una ecuación en las variables u y v en lugar de $(1/T)$ y (P/T) diferenciando las ecuaciones (130) y (131). Asi

$$d\left(\frac{\mu}{T}\right) = u\left(-\frac{cR}{u^2}\right)du + v\left(-\frac{R}{v^2}\right)dv \quad (133)$$

$$= -\frac{cR}{u}du - \frac{R}{v}dv \quad (134)$$

$$= -R d(c \ln u + \ln v). \quad (135)$$

Asi

$$\left(\frac{\mu}{T}\right) - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0 = -cR \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) - R \ln\left(\frac{v}{v_0}\right). \quad (136)$$

donde (u_0, v_0) es un estado de referencia. Reemplazando esta ecuación de estado en la ecuación de Euler obtenemos

$$S = \left(\frac{1}{T}\right)U + \left(\frac{P}{T}\right)V - \left(\frac{\mu}{T}\right)N \quad (137)$$

$$= N(c+1)R + cRN \ln\left(\frac{u}{u_0}\right) + RN \ln\left(\frac{v}{v_0}\right) - N\left(\frac{\mu}{T}\right)_0 \quad (138)$$

$$= Ns_0 + NR \ln\left[\left(\frac{u}{u_0}\right)^c \left(\frac{v}{v_0}\right)\right] \quad (139)$$

donde

$$s_0 = (c+1)R - \left(\frac{\mu}{T}\right)_0.$$

Dado que $u = U/N$ y $u_0 = U_0/N_0$ tenemos finalmente

$$S = Ns_0 + NR \ln\left[\left(\frac{U}{U_0}\right)^c \left(\frac{V}{V_0}\right) \left(\frac{N}{N_0}\right)^{-(c+1)}\right] \quad (140)$$

Si la constante s_0 fuera conocida tendríamos la información termodinámica completa del sistema. Alternativamente, podemos integrar la ecuación molar

$$ds = \left(\frac{1}{T}\right) du + \left(\frac{P}{T}\right) dv = \frac{cR}{u} du + \frac{R}{v} dv \quad (141)$$

de donde se obtiene el mismo resultado.

De la Ec.(129) tenemos que

$$\frac{U}{U_0} = \frac{T}{T_0} \frac{N}{N_0}.$$

Reemplazando esta expresión en la relación (140) podemos escribir la entropía como

$$S = Ns_0 + cNR \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{Nv_0} \quad (142)$$

Esta ecuación de estado, conjuntamente con la Ec.(129) contienen la misma información que la relación fundamental (140).

4.1.2. Gas ideal multicomponente

Una mezcla de dos o mas gases ideales no interactuantes se conoce como el **gas ideal multicomponente**. Dado que los gases no interactúan entre sí y dado que la energía de un gas ideal simple es independiente del volúmen, tenemos que la energía total será simplemente la suma de las energías internas que tendrían las componentes de la mezcla aisladas a la misma temperatura, esto es

$$U = \left(\sum_j c_j N_j\right) RT. \quad (143)$$

Una segunda ecuación de estado para este sistema se obtiene a partir de lo que se conoce como **Teorema de Gibbs**: *la entropía de una mezcla de gases ideales es la suma de las entropías que cada gas tendría si individualmente ocupara el mismo volumen V a la misma temperatura T* . Así, usando la expresión (142) tenemos

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j c_j N_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + \sum_j N_j R \ln \frac{V}{N_j v_0} \quad (144)$$

Reemplazando la Ec.(143) en la (144) obtenemos la relación fundamental

$$S(U, V, N_1, \dots, N_r) = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j c_j N_j \right) R \ln \frac{U}{RT_0 \sum_j c_j N_j} + \sum_j N_j R \ln \frac{V}{N_j v_0} \quad (145)$$

Este llamado “teorema” puede derivarse desde la teoría cinética de los gases y se comprueba experimentalmente. De la teoría cinética se obtiene considerando que la presión total sobre las paredes resulta de la suma de las presiones que cada gas ejerce individualmente, dado que estos no interactúan entre sí. De esta manera, la *presión parcial* ejercida por la componente j viene dada por $P_j = N_j RT/V$ (estas presiones parciales solo tienen sentido físico en la mecánica estadística de gases ideales; desde el punto de vista macroscópico son solo entidades formales). La presión de la mezcla viene entonces dada por

$$P = \sum_j P_j. \quad (146)$$

Integrando esta ecuación de estado junto con la Ec.(143) y asumiendo que en el estado de referencia los números molares son iguales que en el estado final, se obtiene la expresión (144).

Resulta también interesante reescribir la Ec.(144) de la siguiente forma

$$S = \sum_j N_j s_{j0} + \left(\sum_j c_j N_j \right) R \ln \frac{T}{T_0} + NR \ln \frac{V}{N v_0} - R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N} \quad (147)$$

donde $N = \sum_j N_j$. El último término en la Ec.(147) se conoce como **entropía de mezcla**:

$$S_{mez} = -R \sum_j N_j \ln \frac{N_j}{N}. \quad (148)$$

Comparando con la Ec.(142) puede interpretarse como sigue: *la entropía de mezcla representa la diferencia entre las entropías de una mezcla de gases y la correspondiente a una colección de gases separados a la misma temperatura y a la misma densidad que la mezcla original $N_j/V_j = N/V$* . Notemos que $S_{mez} \geq 0$, con lo cual la entropía de la mezcla es siempre mayor que la de los gases separados.

Imaginemos la siguiente situación. Dividamos el volumen V en un conjunto de cámaras inicialmente aisladas entre sí, cada una de volumen V_j y conteniendo uno de los gases de la mezcla; los volúmenes V_j son elegidos de manera que $N_j/V_j = N/V \quad \forall j$. Las paredes de las cámaras pueden pensarse diatérmicas, de manera que inicialmente todos los gases se encuentran a la misma temperatura. Si ahora removemos el vínculo los gases se mezclan y la entropía aumenta, lo cual es consistente con la idea de entropía como una medida del desorden. No obstante, notemos que la entropía de mezcla no contiene ninguna referencia al tipo de gas que contiene cada cámara. En particular, incluye el caso en que cada cámara esta llena con el mismo gas, es decir, con gases compuestos por partículas *indénticas*. En este caso, la idea de mezcla pierde sentido y la entropía no debería cambiar, en contradicción con lo predicho por la Ec.(147). Este hecho fue reconocido por primera vez por Gibbs y se conoce como **paradoja de Gibbs**. Evidentemente, lo que ocurre es que la expresión (147) es incorrecta en el caso de una mezcla de gases idénticos.

4.2. El desarrollo del virial

Los gases reales solo satisfacen las ecuaciones de los gases ideales para densidades bajas y altas temperaturas. En particular a bajas temperaturas y altas presiones, sabemos que la mayoría de los gases condensan, con lo cual ocurre un fuerte desvío del comportamiento ideal. Esto es bastante intuitivo, ya que en esas condiciones las interacciones entre las moléculas serán importantes. Una corrección a la ecuación de estado del gas ideal (128), de importancia experimental, se conoce como **el desarrollo del virial**:

$$P = \left(\frac{NRT}{V} \right) \left[1 + \frac{N}{V} B(T) + \left(\frac{N}{V} \right)^2 C(T) + \dots \right]. \quad (149)$$

Los coeficientes $B(T)$, $C(T)$, etc, son funciones únicamente de T y se conocen como *coeficientes del virial*. Estos coeficientes pueden ser calculados desde la mecánica estadística para diferentes potenciales interatómicos. La comparación entre los valores predichos teóricamente y los medidos experimentalmente es un método importante para la determinación de potenciales interatómicos particulares. Notemos que este es un desarrollo en serie de potencias de P en la densidad, donde el término de orden cero corresponde al gas ideal.

4.3. El “fluido ideal de van der Waals”

Este es un modelo fenomenológico introducido por van der Waals en 1873, como un intento de describir el comportamiento de gases reales, especialmente a bajas temperaturas, en la región de la transición líquido-gas. De hecho, el mayor interés de este modelo es que constituyó la primera teoría fenomenológica que describe correctamente, al menos en forma cualitativa, dicho fenómeno.

El modelo se plantea como una corrección a la ecuación de estado del gas ideal (128). A bajas densidades las partículas en un gas pueden considerarse como partículas puntuales no interactuantes. A altas densidades estas consideraciones pierden validez.

- La primera corrección consiste entonces en asignarles a las partículas un volumen finito b/N_A y restar al volumen total V el volumen total ocupado por las partículas. Así, el volumen se reemplaza en la ecuación (128) por $V \rightarrow V - Nb$ o bien $v \rightarrow v - b$ (b se conoce como el “volumen excluido”).
- La siguiente corrección se basa en la existencia de fuerzas entre las partículas. Una partícula en el interior del volumen sentirá las fuerzas ejercidas por las restantes partículas en todas las direcciones, las cuales en promedio tenderán a cancelarse. No obstante, para una partícula que se aproxima a una pared existirá un desbalance de fuerzas, sintiendo una fuerza neta contraria a la dirección de la pared. Dado que la presión sobre las paredes del recipiente surge como resultado de los choques de las partículas contra las mismas, este desbalance de fuerzas tenderá a disminuir la presión. Esta disminución en la presión será proporcional a número de *pares* de partículas interactuantes y por lo tanto proporcional al cuadrado de la densidad. Así, la corrección consiste en restar a la presión un término proporcional a $1/v^2$.

Estas consideraciones llevan a la **ecuación de estado de van der Waals**:

$$P = \frac{RT}{v - b} - \frac{a}{v^2} \quad (150)$$

Las constantes a y b pueden considerarse como constantes fenomenológicas, características de cada gas particular, que pueden ajustarse empíricamente. No obstante, como modelo de gases reales es bastante pobre. Su mayor interés reside en la predicción que se deriva acerca de la transición

líquido gas. Analizaremos este problema en detalle mas adelante en el curso, de manera pospondremos por ahora esa discusión. No obstante, resulta de interés a este nivel analizar la relación fundamental de este modelo.

Para obtener la relación fundamental necesitamos de otra ecuación de estado. En su formulación original van der Waals no propuso ninguna forma para la ecuación restante, limitándose a analizar los efectos derivados de la ecuación (150), la cual contiene por si misma muchísima información. Siendo así, tenemos libertad para efectuar una elección razonable de esta ecuación en base a argumentos físicos. Podemos encontrar una guía en los principios termodinámicos, ya que las ecuaciones de estado no pueden ser arbitrarias. Para esto escribamos la Ec.(150) de la forma

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T}; \quad (151)$$

para poder integrar la ecuación molar

$$ds = \frac{1}{T} du + \frac{P}{T} dv$$

necesitamos una ecuación de la forma

$$\frac{1}{T} = f(u, v).$$

No obstante, para obtener la relación fundamental ds tiene que ser una diferencial exacta, lo que implica que

$$\frac{\partial^2 s}{\partial v \partial u} = \frac{\partial^2 s}{\partial u \partial v},$$

es decir,

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{P}{T} \right)_v.$$

Ahora bien

$$\frac{\partial}{\partial v} \left(\frac{1}{T} \right)_u = \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{R}{v-b} - \frac{a}{v^2 T} \right)_v \quad (152)$$

$$= -\frac{a}{v^2} \frac{\partial}{\partial u} \left(\frac{1}{T} \right)_v \quad (153)$$

Esta última ecuación puede reescribirse como

$$-v^2 \left(\frac{\partial f}{\partial v} \right)_u = \left(\frac{\partial f}{\partial (1/v)} \right)_u = \left(\frac{\partial f}{\partial (u/a)} \right)_{1/v}. \quad (154)$$

Esta ecuación nos dice que $1/T$ depende de las variables $1/v$ y u/a de tal manera que sus derivadas parciales son iguales. Una manera de que esto suceda es que $1/T$ dependa de estas variables a través de la suma $(1/v + u/a)$. Por otra parte, para bajas densidades $1/v \ll 1$ la ecuación de estado debe aproximarse a la del gas ideal $1/T = cR/u$. La elección mas simple que satisface ambas condiciones es

$$\frac{1}{T} = \frac{cR}{u + a/v}. \quad (155)$$

Finalmente podemos reescribir la Ec.(150) en la forma correcta para la representación entropía como

$$\frac{P}{T} = \frac{R}{v-b} - \frac{acR}{u v^2 + a v}. \quad (156)$$

Vamos a referirnos al sistema hipotético descrito por las ecuaciones de estado (155) y (156) como al *fluido ideal de van der Waals*. De las ecuaciones (155) y (156) puede obtenerse la relación fundamental (la derivación queda como ejercicio):

$$s = D + R \ln [(v-b)(u + a/v)^c] \quad (157)$$

donde D es una constante. Al igual que para el gas ideal esta ecuación viola el cuarto postulado (ley de Nernst), por lo cual no es válida a muy bajas temperaturas. Sin embargo, constituye una aproximación razonable del comportamiento de los gases reales a temperaturas menores que el gas ideal.

4.4. Radiación de cuerpo negro

Si una cavidad cerrada “vacía” (sin materia) es mantenida a temperatura constante, se sabe que la cavidad actúa como un repositorio de energía electromagnética; las paredes irradian, y esta radiación electromagnética toma una distribución espectral estacionaria, de manera que el sistema cavidad+campo electromagnético se encuentra en equilibrio. Un sistema de este tipo se conoce como “cuerpo negro”. Desde el punto de vista de la mecánica cuántica puede interpretarse que la cavidad se encuentra llena de fotones que se crean y destruyen permanentemente. Desde el punto de vista de la electrodinámica podemos pensar la cavidad como una cavidad resonante que soporta cierta distribución de modos electromagnéticos. Desde el punto de vista de la termodinámica este es un sistema en equilibrio, sin importar el mecanismo microscópico detallado. El estado de equilibrio del cuerpo negro se encuentra descrito por las ecuaciones de estado:

$$U = b V T^4 \quad (158)$$

$$P = \frac{U}{3V}. \quad (159)$$

donde la primera ecuación se conoce como *ley de Stephan-Boltzmann*. Estas ecuaciones fueron primero derivadas empíricamente y posteriormente explicadas desde la mecánica estadística cuántica. Notemos que estas ecuaciones de estado dependen de U y V pero no de N . Esto surge del hecho de que en la cavidad “vacía” no existen partículas cuyo número se conserve (aún desde la interpretación cuántica de los fotones como partículas, un estado cuántico con un número bien definido de fotones tiene valor medio cero). De esta manera, las únicas variables termodinámicas extensivas relevantes son U y V y la relación fundamental para la cavidad es de la forma $S = S(U, V)$; esto significa que tenemos un único grado de libertad y conviene reescalar las magnitudes extensivas con V . Así, en la representación entropía las ecuaciones de estado toman la forma

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{b}{u}\right)^{1/4} \quad (160)$$

$$\frac{P}{T} = \frac{1}{3} b^{1/4} u^{3/4} \quad (161)$$

donde $u \equiv U/V$ es la energía por unidad de volumen. Reemplazando en la relación de Euler se encuentra la relación fundamental

$$s = \frac{4}{3} b^{1/4} u^{3/4} \quad (162)$$

donde $s \equiv S/V$ es la entropía por unidad de volumen. Notemos que $T = 0 \Rightarrow S = 0$, de manera que esta relación satisface el cuarto postulado.

4.5. Sistemas magnéticos

Unos de los sistemas mas interesantes desde el punto de vista termodinámico son los materiales magnéticos. Materiales compuestos por moléculas con propiedades magnéticas intrínsecas pueden presentar propiedades magnéticas macroscópicas, una de cuyas manifestaciones posibles es la existencia de un momento magnético macroscópico o **magnetización**. Esta magnetización puede estar presente en ausencia de campo magnético externo (magnetización permanente) o desarrollarse solo en presencia de campo (magnetización inducida). Si la magnetización inducida ocurre en la dirección del campo externo el material se dice **paramagnético**; si la magnetización inducida es contraria al campo externo el material se dice **diamagnético**. Si la magnetización es permanente el material se dice **ferromagnético**.

La descripción termodinámica de sistemas magnéticos requiere de la introducción de nuevos parámetros extensivos para tomar en cuenta estos grados de libertad, en adición a los ya conocidos parámetros térmicos y mecánicos. Por simplicidad, supongamos por ahora que solo necesitamos de un parámetro extensivo X_m , cuyo parámetro intensivo asociado P_m tiene que ser tal que el trabajo magnético sea

$$d'W_{mag} = P_m dX_m$$

de tal manera que

$$dU = d'Q + d'W_M + d'W_q + d'W_{mag}.$$

Vamos a considerar una situación específica que nos indica cual es la elección apropiada de X_m . Supongamos que el sistema se encuentra en el centro de una solenoide, cuyas dimensiones son mucho mayores que las de la muestra (sistema). El conjunto se encuentra aislado del exterior por paredes adiabáticas, excepto por los alambres del solenoide, los cuales se encuentran conectados a una batería externa, cuya fem puede ser controlada. Los alambres tienen resistencia eléctrica cero (superconductores), de manera que no disipan calor. Si ahora hacemos circular por el solenoide una corriente I se establecerá en el interior del mismo un campo magnético. Si la corriente I es constante y no ocurren cambios en el sistema (esto es, en equilibrio), una vez establecido el campo la batería no necesita suministrar una fem, ya que la resistencia de los cables es cero. El campo en el interior \vec{B} es proporcional a la corriente I :

$$\vec{B} = \vec{b}I \quad (163)$$

donde \vec{b} es un vector que es función de la posición. Sea $\vec{M}(\vec{r})$ la magnetización local de nuestro sistema termodinámico. La corriente I puede ser variada a través de la batería, lo cual producirá cambios en la magnetización en respuesta a los cambios en el campo magnético. De este manera, la magnetización es función de I . Vamos a asumir que la magnetización es una **función univaluada de I** :

$$\vec{M}(\vec{r}) = \vec{M}(\vec{r}, I).$$

$\vec{M}(\vec{r})$ no es univaluada en sistemas ferromagnéticos que presentan *hystéresis*. No obstante, la *hystéresis* estrictamente es un fenómeno de no-equilibrio, ya que las propiedades del sistema dependen de la historia de la muestra, con lo cual en principio el análisis de este fenómeno cae fuera de la descripción termodinámica. Esto, no obstante, no excluye del tratamiento termodinámico a los materiales ferromagnéticos, ya que bajo condiciones controladas es posible preparar muestras de estos materiales sin *hystéresis*. Por otra parte, materiales paramagnéticos y diamagnéticos no presentan *hystéresis*.

Supongamos ahora que la corriente I se incrementa, incrementándose en consecuencia el campo \vec{B} y por lo tanto la magnetización. Para poder realizar estos cambios la batería tiene que realizar un

trabajo, ya que tiene que contrarestar la fem inducida en el solenoide por los cambios producidos en la inducción magnética. La relación entre dicho trabajo y las variaciones de \vec{B} y \vec{M} es precisamente lo que estamos buscando, ya que ese trabajo va a modificar la energía interna del sistema. La potencia entregada por la batería en este proceso viene dada por

$$\frac{d'W_{mag}}{dt} = I \times fem. \quad (164)$$

La fem inducida en el solenoide procede de dos fuentes. Una fuente es independiente del sistema termodinámico y resulta de los cambios producidos en el flujo del campo \vec{B} a través del solenoide. En lugar de calcular el cambio en el flujo, podemos escribir directamente la contribución al trabajo $d'W_{mag}^e$ como el cambio en la energía del campo magnético

$$d'W_{mag}^e = d \left(\frac{1}{2\mu_0} \int B^2 dV \right) \quad (165)$$

donde μ_0 es la permeabilidad del vacío (esta es la energía del campo en ausencia del sistema) y donde la integral se toma sobre el volumen completo del solenoide. No obstante, esta contribución es independiente del sistema y por lo tanto no la vamos a considerar con respecto a la energía interna.

La segunda contribución al trabajo realizado por la batería resulta enteramente de la presencia del sistema en el solenoide y por lo tanto es la que nos interesa. Cada porción infinitesimal del sistema puede ser pensado como un dipolo elemental con momento magnético $\vec{m} = \vec{M}(\vec{r})$; cada uno de estos dipolos contribuye por separado y aditivamente a la *fem* total inducida. Mas aún, la fem inducida por un dipolo elemental no depende de la naturaleza del dipolo, sino de la posición del dipolo y del cambio producido en su momento dipolar. Podemos utilizar por lo tanto un modelo particular para estos dipolos elementales que nos permita calcular el cambio en la *fem* inducida. Representamos entonces el dipolo elemental en la posición \vec{r} como una espira elemental de área \vec{a} por la cual circula una corriente i . El momento magnético es $\vec{m} = i\vec{a}$. El flujo del campo magnético $\vec{B}(\vec{r})$ a través de la espira elemental es $\vec{B}(\vec{r}) \cdot \vec{a} = I \vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{a} = LI$, donde $L = \vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{a}$ es la inductancia mutua entre el solenoide y la espira. Un cambio en la corriente i en la espira va a inducir por lo tanto una *fem* en el solenoide dada por

$$L \frac{di}{dt} = [\vec{b}(\vec{r}) \cdot \vec{a}] \cdot \frac{di}{dt} = \vec{b}(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{m}}{dt} = \frac{1}{I} \vec{B}(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{m}}{dt}. \quad (166)$$

El trabajo hecho por la batería para cambiar el momento dipolar elemental es entonces

$$\frac{d'W_{mag}}{dt} = \vec{B}(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{m}}{dt}. \quad (167)$$

A pesar de que este resultado fue derivado para un modelo particular de un dipolo elemental, puede verse que vale en general para cualquier cambio del momento dipolar local. En particular si tomamos $\vec{m} = \vec{M}(\vec{r})$, donde $\vec{M}(\vec{r})$ es el momento dipolar por unidad de volumen en el punto \vec{r} , el trabajo total viene dado por

$$\frac{d'W_{mag}}{dt} = \int \vec{B}(\vec{r}) \cdot \frac{d\vec{M}}{dt} dV \quad (168)$$

donde la integral es sobre todo el volumen de la muestra. Así, tenemos que

$$d'W_{mag} = \int \vec{B}(\vec{r}) \cdot d\vec{M} dV. \quad (169)$$

Si el solenoide es mucho mas grande que la muestra y si la misma esta ubicada en el centro del solenoide el campo \vec{B} es constante en la misma. Mas aún, si suponemos la muestra de forma elipsoidal, con uno de los ejes principales en la dirección del campo, y el sistema es homogéneo,

puede verse del electromagnetismo que \vec{M} es independiente de la posición. Si llamamos entonces \vec{I} al momento dipolar magnético total del sistema, tenemos que

$$\vec{I} = \int \vec{M} dV = \vec{M}V \quad (170)$$

y

$$dU = TdS - PdV + BdI_B + \sum_j \mu_j dN_j \quad (171)$$

donde I_B es la componente de \vec{I} paralela a \vec{B} . Vemos entonces que *el parámetro extensivo que describe las propiedades magnéticas de un sistema es la componente del momento magnético total paralela al campo externo. El parámetro intensivo correspondiente en la representación energía es el campo B .*

La relación fundamental es entonces

$$U = U(S, V, I_B, N_1, \dots, N_r)$$

y

$$\left(\frac{\partial U}{\partial I_B} \right)_{S, V, N_1, \dots} = B.$$

La ecuación de Euler para un sistema magnético monocomponente es

$$U = TS - PV + BI_B + \mu N \quad (172)$$

y la relación de Gibbs-Duhem es

$$SdT - VdP + I_b dB + Nd\mu = 0 \quad (173)$$

A pesar de que la magnetización aparentemente cumple el mismo rol en las relaciones termodinámicas que los demás parámetros extensivos, la misma presenta ciertas peculiaridades que la diferencian. Estas peculiaridades se hacen manifiestas si intentamos plantear el problema del equilibrio entre dos subsistemas cuando removemos un vínculo interno. Rápidamente nos damos cuenta de que *no es posible restringir la magnetización mediante una pared.*

A los fines de comparación, pensemos en el volumen en un gas y su parámetro intensivo conjugado, la presión. Tenemos varias maneras de controlar el volumen. Podemos, por ejemplo, controlar el volumen controlando externamente la presión de un pistón. Así, podemos ingeniar un mecanismo de control de presión que permanentemente monitorea el volumen del sistema y automáticamente modifica la presión externa de manera de mantenerlo constante. Algo semejante podríamos hacer regulando la temperatura. Sin embargo, la existencia de paredes rígidas hace que podamos fijar el volumen del sistema *directamente*, independientemente de los valores de temperatura y presión. En el caso de sistemas magnéticos podemos fijar la magnetización *solo a través del campo externo*, el cual es controlable. No podemos fijar directamente la magnetización, independientemente del campo externo, ya que *no existen paredes restrictivas para la magnetización.* Esto, sin embargo, no invalida la aplicación del formalismo termodinámico. Podemos pensar en la existencia de paredes virtuales restrictivas para la magnetización y desarrollar la teoría en la misma forma que lo hicimos para el resto de las variables. La validez de esta metodología se comprueba en última instancia con la confrontación de las predicciones con los experimentos.

No obstante, en la práctica esto requiere de ciertas consideraciones a la hora de aplicar la teoría. Por ejemplo, resulta más conveniente utilizar algún tipo de representación en la cual la magnetización aparece como una variable dependiente y el campo magnético como variable independiente.

Si el sistema es un sólido magnético, el volumen en general varía muy poco con la temperatura o la presión. En este caso el volumen deja de ser una variable termodinámica relevante. Para un sólido paramagnético a temperaturas no muy bajas la ecuación de estado magnética resulta bien aproximada por la *ley de Curie*:

$$I_B = \frac{ND}{T}B \quad (174)$$

donde D es una constante que depende del material. Sistemas ferromagnéticos presenta ecuaciones de estado mucho mas complejas, que veremos mas adelante.

Finalmente, para los sistemas magnéticos tenemos dos funciones respuesta de interés particular: el *calor específico a campo constante*

$$C_B = T \left(\frac{\partial s}{\partial T} \right)_B = \frac{T}{N} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_B \quad (175)$$

y la *susceptibilidad isotérmica*

$$\chi_T = \frac{1}{N} \left(\frac{\partial I_B}{\partial B} \right)_T \quad (176)$$

la cual nos mide la variación en la magnetización por unidad de cambio del campo externo a temperatura constante.

4.6. La banda de goma

Una banda de goma esta compuesta por un “manejo” de polímeros, los cuales constituyen moléculas lineales muy largas o cadenas de unidades moleculares mas simples denominadas monómeros. Estas moléculas pueden enrollarse en si mismas o desplegarse, dependiendo de la temperatura y la tensión aplicada, lo cual da a estos sistemas sus propiedades elásticas. Podemos contruir un modelo fenomenológico simple de la termodinámica de estos sistemas, basándonos en unas pocas observaciones empíricas. En primer lugar, identifiquemos las variables macroscópicas relevantes. Para ello trabajemos inicialmente en la representación energía. Ademas de la entropía, debemos considerar las variables asociadas con el trabajo mecánico. Dado que, al menos bajo ciertos límites estos sistemas se comportan como un resorte, el trabajo viene dado por $d'W = \mathcal{T} dL$, donde \mathcal{T} es la tensión y L es la longitud. Vemos así que la variable extensiva mecánica relevante es L (la cual juega un rol análogo al volumen en un gas) y su variable intensiva conjugada $\mathcal{T} = \partial U / \partial L$, (la cual juega un rol análogo al de una presión negativa). Así, la relación fundamental tiene la forma $U = U(S, L, N)$ ó $S = S(U, L; N)$.

Experimentalmente se observa que, a temperatura constante, la energía es practicamente independiente de la longitud (al menos dentro del límite elástico $L_0 < L < L_1$, donde L_0 es la longitud en ausencia de tensión). La ecuación de estado mas simple compatible con este requerimiento es

$$U = cL_0T \quad (177)$$

Otra observación empírica es que, a longitud constante, la tensión se incrementa con la temperatura. Combinando esto con la propiedad elástica del sistema, podemos formular la segunda ecuación de estado

$$\mathcal{T} = \phi(T) \frac{L - L_0}{L_1 - L_0} \quad \text{para } L_0 < L < L_1 \quad (178)$$

donde $\phi(T)$ es creciente con T . En la representación entropía tenemos entonces

$$\frac{1}{T} = \frac{cL_0}{U} \quad (179)$$

$$\frac{\mathcal{T}}{T} = \frac{\phi(T)}{T} \frac{L - L_0}{L_1 - L_0} \quad (180)$$

De la igualdad de las derivadas segundas de la relación fundamental, se obtiene entonces que $\phi(T) = bT$ con $b > 0$. Finalmente, para considerar la dependencia con el número molar (cantidad de polímeros) podemos asumir que $L = lN$, $L_0 = l_0N$ y $L_1 = l_1N$. De esta manera, tenemos la ecuación diferencial molar

$$ds = \frac{1}{T} du - \frac{\mathcal{T}}{T} dl = cl_0 \frac{du}{u} - b \frac{l - l_0}{l_1 - l_0} dl$$

la cual integrada y mutiplicada por N nos dá la relación fundamental:

$$S = Ns_0 + cL_0 \ln \frac{U}{U_0} - \frac{b}{2(L_1 - L_0)} (L - L_0)^2 \quad (181)$$

A pesar de que esta relación fundamental fue derivada a partir de información empírica sumamente básica, la misma representa razonablemente bien el comportamiento de sistemas reales.