# Cvičení - aplikace Maxwellových relací

## 1, Magnetické chlazení

Paramagnetická látka $[M(H=0)=0,\ dW = HdM]$ je charakterizována kalorickou rovnicí $U = BT^4$ a izotermickou susceptibilitou $\chi_T = \frac{A}{T}$, $A > 0$.

id. paramagnet

1, Kolik tepla přiteče do systému, pokud izotermicky zapneme pole $H=0 \to H=H_0$ ?

2, Jak se změní teplota, pokud následně adiabaticky mg. pole vypneme?

Pozn: • $T = konst \Leftrightarrow$ pomalé zapínání (vibrační a mg. stupně volnosti stihají interagovat, tep. interakce s okolím dostatečně rychlá k udržení konst. teploty

• $dQ = 0 \Leftrightarrow$ rychlé vypnutí (teplo přitéct nestihne)

---

Řešení:

1, $U = BT^4 \Rightarrow dT = 0 \Leftrightarrow dU = 0 \Rightarrow Q = -W$

$$Q = -\int_0^{H_0} HdM = -\int_0^{H_0} H\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T dH = -\frac{A}{T}\int_0^{H_0} HdH = -\frac{AH_0^2}{T}$$

$\Rightarrow$ zapnutím pole jsme teplo ze systému odčerpali (orientace spinů $\Rightarrow$ pokles entropie)

2) $$\Delta T = \int_{H_0}^{0} \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_S dH = \int_{0}^{H_0} \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H} dH$$

$\Rightarrow$ potřebujeme nalézt $S = S(T, H)$

$\Rightarrow$ potom ale lze $T_f$ určit ze vztahu

$$S(T_f, 0) = S(T_i, H_0)$$

a) FR je $U = U(S, M)$, přitom známe

$$U(T,M) = U(S(T,M), M) = BT^4$$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_T = 0 = \left(\frac{\partial U}{\partial S}\right)_M \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + \left(\frac{\partial U}{\partial M}\right)_S = T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T + H$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = -\frac{H}{T}}$$

b) $S(T,M) = S(T, H(T,M))$

$$\Rightarrow \left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{\partial H}{\partial M}\right)_T = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T \left(\frac{A}{T}\right)^{-1}$$

$$\Rightarrow \boxed{\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{AH}{T^2}} \checkmark$$

c) $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = \frac{C_H}{T}$ & $C_M = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_M = 4BT^3$

$\Rightarrow$ potřebuji Meyerův vztah

$$C_H = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = /S(T,H) = S(T, M(T,H))/$$

$$= T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M + T\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_T \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = /dF = -SdT + HdM/$$

$$= C_M - T\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_M \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = C_M + \frac{\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2}{\left(\frac{\partial M}{\partial H}\right)_T} = C_M + \frac{T\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H^2}{\chi_T}$$

- $\chi_T = \frac{A}{T}$ ; $C_M = 4BT^3$
- $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = / dG = -S\,dT - M\,dH / = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{AH}{T^2}$

→ samozřejmě není náhoda, že se "kruh uzavírá", neboť $\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T$ a $\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H$ nejsou zcela nezávislé – $dS(H,T)$ je úplný diferenciál

$$\Rightarrow \text{i)} \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_H = 4BT^2 + \frac{A^2H^2}{T^4}\frac{T}{A} = 4BT^2 + \frac{AH^2}{T^3}$$

$$\text{ii)} \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T = -\frac{AH}{T^2}$$

$$\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial H}\right) = \frac{2AH}{T^3} \stackrel{?}{=} \left(\frac{\partial^2 S}{\partial H \partial T}\right) = \frac{2AH}{T^3} \checkmark$$

$$\text{ii)} S = -\frac{AH^2}{2T^2} + f(T)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right) = \frac{AH^2}{T^3} + f'(T) = \frac{AH^2}{T^3} + 4BT^2$$

$$\Rightarrow \boxed{S = \frac{4}{3}BT^3 - \frac{AH^2}{2T^2} + S_0}$$

- vypadá rozumně!

$H \nearrow \Leftrightarrow S \searrow$

$T \nearrow \Leftrightarrow S \nearrow$

$$\Rightarrow \frac{4}{3}BT_f^3 = \frac{4}{3}BT_i^3 - \frac{AH_0^2}{2T_i^2} \Rightarrow \boxed{T_f^3 = T_i^3 - \frac{3AH_0^2}{8BT_i^2} \Rightarrow T_f < T_i}$$

- princip chlazení je, že po vypnutí pole jsou spiny uspořádanější, než by odpovídalo "vibrační" teplotě

⇒ směrem k rovnováze spiny odčerpají teplo z vibrací

(resp. v a) teplo odteklo a v b) už se zpět nedostalo; b může probíhat i kvazistat. při $dS = 0$)