1. Paramagnetismo clásico

Si el campo homogéneo $\vec{B}$ apunta en dirección z, entonces la orientación de cada dipolo puede expresarse mediante los ángulos polares θ_i y ϕ_i.

$$Z = \int d\Omega_1 \int d\Omega_2 \cdots \int d\Omega_N \exp\left\{\beta\mu B \sum_{i=1}^{N} \cos\theta_i\right\}, \qquad d\Omega_i = \sin\theta_i d\theta_i d\phi_i$$

La función de partición se factoriza: $Z = z^N$ con

$$z = \int d\Omega e^{\beta\mu B\cos\theta}$$

Para la integral obtenemos, con la sustitución $x = \cos\theta$,

$$\begin{aligned} z &= 2\pi \int_{-1}^{1} dx e^{\beta\mu B x} \\ &= \frac{2\pi}{\beta\mu B}\left(e^{\beta\mu B} - e^{-\beta\mu B}\right) \\ &= 4\pi \frac{\sinh(\beta\mu B)}{\beta\mu B} \end{aligned}$$

El momento magnético medio $\langle\vec{\mu}\rangle$ del dipolo puede ser calculado. Para ello, reescribimos $\vec{\mu} = \mu\vec{e}_r$ en coordenadas cartesianas

$$\langle\vec{\mu}\rangle = \frac{1}{z}\int \mu \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\phi \\ \sin\theta\sin\phi \\ \cos\theta \end{pmatrix} \exp\{\beta\mu B\cos\theta\} \sin\theta d\theta d\phi$$

Vemos enseguida que $\langle\mu_x\rangle = \langle\mu_y\rangle = 0$. La razón es que todas las orientaciones del dipolo perpendicular al eje z son igualmente probables. Para $\langle\mu_z\rangle$ obtenemos

$$\langle\mu_z\rangle = \frac{\mu}{z}\int \cos\theta e^{\beta\mu B\cos\theta} \sin\theta d\theta d\phi$$

Volvemos a utilizar el cambio de variable $x = \cos\theta$ para obtener

$$\begin{aligned} \langle\mu_z\rangle &= \frac{\mu}{z}\int_{-1}^{1} x e^{\beta\mu B x} dx d\phi \\ &= 2\pi\frac{\mu}{z}\int_{-1}^{1} x e^{\beta\mu B x} dx \\ &= 2\pi\frac{\mu}{z}\frac{d}{da}\int_{-1}^{1} e^{ax} dx\,, \quad a = \beta\mu B \\ &= 2\pi\frac{\mu}{z}\frac{d}{da}\frac{e^{a} - e^{-a}}{a}\,, \quad a = \beta\mu B \\ &= 4\pi\frac{\mu}{z}\frac{d}{da}\frac{\sinh a}{a}\,, \quad a = \beta\mu B \\ &= 4\pi\frac{\mu}{z}\frac{a\cosh a - \sinh a}{a^2}\,, \quad a = \beta\mu B \end{aligned}$$

$$= 4\pi\frac{\mu}{z}\frac{\beta\mu B\cosh\beta\mu B - \sinh\beta\mu B}{(\beta\mu B)^2}$$
$$= \mu\left[\coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B}\right]$$

El momento magnético total es

$$\langle D_z\rangle = N\langle\mu_z\rangle = N\mu\left[\coth(\beta\mu B) - \frac{1}{\beta\mu B}\right] = N\mu L(\beta\mu B)$$

Para pequeño $x = \beta\mu B = \mu B/(k_B T)$ (pequeño campo magnético) tenemos

$$L(x) \approx \frac{x}{3} - \frac{x^3}{45} + \cdots$$

donde la función $L(x) = \coth(x) - \frac{1}{x}$ es, como visto en clase, la función de Langevin.
En la región $x \ll 1$, el momento magnético es proportional al campo magnético

$$\langle D_z\rangle \simeq \frac{N\mu^2}{3k_B T}B$$

La constante de proporcionalidad es la susceptibilidad

$$\chi = \lim_{B\to 0}\frac{\partial\langle D_z\rangle}{\partial B} = \frac{C}{T}\,, \quad C = \frac{N\mu^2}{3k_B}$$

La entropía del sistema es

$$S = -\frac{\partial F}{\partial T} = Nk_B\ln\Big(4\pi\frac{\sinh\ x}{x}\Big) - \frac{N\mu B}{T}L(x)$$

de donde obtenemos, la energía media

$$U = F + TS = -\langle D_z\rangle B$$

que no es más que la energía del dipolo medio en el campo magnético.

2. Principio de Arquímedes

1. Como el gas es perfecto, la densidad es N veces igual a la densidad de probabilidad de la presencia de una molécula. La dependencia z de esta densidad es la de su factor de Boltzmann, es decir $e^{-\beta mgz}$. De ahí la ecuación barométrica

$$n(z) = n(0)e^{-\beta mgz}$$

Integrando sobre x, y y luego sobre z obtenemos

$$N = n(0)L^2\int_0^\infty e^{-\beta mgz}dz = \frac{n(0)L^2}{mg\beta}$$

Dada la definición de n_1, podemos demostrar que $n_1\beta mg = n(0)$.

2. La función de partición canónica de una molécula es

$$z_{gp} = \frac{1}{h^3} \int e^{-\beta\left(\frac{p^2}{2m} + mgz\right)} d^3p d^3r$$

Tras la integración en $\mathbf{p}, x$ y y, tenemos

$$z_{gp} = \frac{1}{\lambda^3} L^2 \int_0^\infty e^{-\beta mgz} dz = \frac{1}{\lambda^3} \frac{L^2}{mg\beta}$$

La función de partición total es $Z_{gp} = \frac{z_{gp}^N}{N!}$, y aplicando la fórmula de Stirling da la energía libre

$$F_{gp} = -k_B T N \left(\log \frac{L^2}{\lambda^3 mg\beta N} + 1 \right)$$

3. La nueva función de partición z_{nuevo} de una molécula se calcula utilizando la misma integral, extendida al dominio del mismo cilindro, pero sin la esfera pequeña. Si la esfera es pequeña, bastará con restar a z_{gp} el producto del valor del integrando en el centro de la esfera por el volumen de la esfera. En cierto modo, éste es el teorema de la media para una integral $3d$. El resultado es

$$\begin{aligned} z_{\text{nuevo}} &= z_{gp} - \frac{1}{\lambda^3} \frac{4}{3} \pi a^3 e^{-\beta mgz_0} \\ &= z_{gp} \left(1 - \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{n(z_0)}{N} \right) \end{aligned}$$

Tenemos

$$Z_{\text{nuevo}} = \frac{1}{N!} z_{gp}^N \left(1 - \frac{4}{3} \pi a^3 \frac{n(z_0)}{N} \right)^N$$

Utilizando el hecho de que $\lim_{N\to\infty}(1 - x/N)^N = e^{-x}$, queda, en el límite termodinámico

$$F_{\text{nuevo}} = -k_B T \log Z_{\text{nuevo}} = -k_B T \log Z_{gp} + k_B T \frac{4}{3} \pi a^3 n(z_0)$$

Lo que implica

$$\frac{\partial F_{\text{nuevo}}}{\partial z_0} = -\frac{4}{3} \pi a^3 mgn(z_0)$$

Es, al signo más próximo, el peso de una masa de aire contenida en un volumen igual al de la pequeña esfera. Es el principio de Arquímedes, o más exactamente su contrario: la fuerza ejercida por la esfera pequeña sobre el sistema.