

5. SISTEMAS ELÉCTRICOS Y MAGNÉTICOS

- 5.1. Consideraciones generales acerca de los sistemas eléctricos
- 5.2. Consideraciones generales acerca de los sistemas magnéticos
- 5.3. Ecuaciones fundamentales y potenciales termodinámicos para sistemas eléctricos
- 5.4. Ecuaciones fundamentales y potenciales termodinámicos para sistemas magnéticos
- 5.5. Coeficientes calóricos y coeficientes térmicos para sistemas eléctricos
- 5.6. Coeficientes calóricos y coeficientes térmicos para sistemas magnéticos
- 5.7. Efecto electrocalórico
- 5.8. Efecto magnetocalórico
- 5.9. Superconductividad

En este tema vamos a analizar el comportamiento termodinámico de aquellos sistemas físicos que se someten a la acción de fuerzas electromagnéticas, a los que denominaremos de forma concisa como *sistemas eléctricos* y *sistemas magnéticos*.

Cualquier sistema macroscópico, por el hecho de estar constituido por átomos y/o moléculas tiene propiedades eléctricas y magnéticas y, en consecuencia, puede polarizarse y/o magnetizarse en presencia de campos eléctricos y/o magnéticos (o incluso en ausencia de ellos, en algunos casos). Como consecuencia de esto, la acción de las fuerzas originadas por los campos electromagnéticos sobre estos sistemas, provocará cambios considerables en los materiales que los constituyen, lo que a su vez se va a traducir en cambios notables en sus propiedades físicas macroscópicas.

Debemos indicar sin embargo que, ante campos externos intensos, todos los materiales se comportan como eléctricos y magnéticos, aunque si los campos externos no son muy intensos, podemos decir que denominamos *sistema eléctrico* a cualquier sistema termodinámico del que queremos estudiar sus propiedades eléctricas y, de forma similar, definiríamos a un *sistema magnético*.

Dado que en la Termodinámica del equilibrio, como bien indica su nombre, sólo se consideran los estados de equilibrio y los procesos cuasi-estáticos que puedan tener lugar entre dichos estados, solamente analizaremos en este tema las acciones de los campos electromagnéticos estáticos, lo que nos va a permitir tratar separadamente los fenómenos eléctricos y magnéticos.

Para analizar desde el punto de vista termodinámico los distintos procesos que puedan tener lugar en este tipo de sistemas, con objeto de establecer las relaciones oportunas entre las propiedades físicas implicadas en dichos procesos, será necesario tener en cuenta alguna variable extensiva adicional, junto con su variable intensiva asociada, tal como veremos a lo largo del desarrollo del tema.

Antes de proceder al análisis termodinámico, vamos a exponer brevemente algunas consideraciones generales acerca de los materiales eléctricos y de los materiales magnéticos.

5.1 Consideraciones generales acerca de los sistemas eléctricos

Como es bien sabido, según su comportamiento eléctrico las sustancias pueden clasificarse –en sentido amplio– en dos grandes grupos básicos: conductores y dieléctricos. La acción de un campo eléctrico sobre un material *conductor* no afecta a sus propiedades termodinámicas, ya que dicho campo no puede penetrar en el interior del material; sin embargo, dicho campo origina en el medio conductor procesos de no equilibrio (disipativos) que a lo sumo pueden ser estacionarios (conducción de corriente), por lo que tales materiales quedarán fuera del presente estudio. No sucede lo mismo con las sustancias *dieléctricas*, las conocidas en lenguaje no técnico como aislantes, pues sus propiedades físicas se modifican sustancialmente cuando se les somete a la acción de un campo eléctrico, debido a que éste puede penetrar en el interior del material dieléctrico. En consecuencia, nos limitaremos al estudio de los *materiales dieléctricos sometidos a un campo electrostático*.

Para tratar de comprender las diferencias de comportamiento observadas a escala macroscópica en las distintas sustancias y a qué diferencias de estructura o de comportamiento a escala microscópica se deben, vamos a analizar de una forma simplificada los procesos que le ocurren a un dieléctrico cuando se le somete a la acción de un campo eléctrico.

Desde un punto de vista microscópico, las sustancias dieléctricas se distinguen de las sustancias conductoras en que las primeras no poseen cargas libres que se puedan desplazar por el material al ser sometido éste a un campo eléctrico. Cuando una sustancia dieléctrica se somete a la acción de un campo eléctrico, tanto el campo como el dieléctrico sufren importantes variaciones; en particular, el dieléctrico se polariza, lo que significa que su momento dipolar resultante se hace distinto de cero y, como consecuencia de ello, sus propiedades cambian sustancialmente.

Debemos tener en cuenta que los átomos y las moléculas están constituidos por núcleos, con carga positiva, y electrones, con carga negativa, y como los electrones de las sustancias dieléctricas están ligados, los únicos movimientos posibles son bien una reorientación de las moléculas, bien un ligero desplazamiento de las cargas positivas y negativas de las partículas constituyentes en sentidos opuestos, resultando que el efecto acumulativo (*macroscópico*) de un número tan grande de pequeños desplazamientos puede ser muy notable y fácil de medir. Un dieléctrico en el que se ha producido este tipo de desplazamientos se dice, genéricamente, que

está *polarizado*. Sin embargo, los mecanismos de la polarización son diferentes dependiendo de la naturaleza del medio que se esté estudiando, pudiendo clasificarse en polarización por inducción (o electrónica), polarización por orientación y polarización iónica.

Bajo la acción de un campo eléctrico externo, las cargas de las moléculas *no polares* se desplazan ligeramente unas con relación a otras (las positivas en sentido del campo y las negativas en sentido opuesto), dando lugar a dipolos inducidos, cuyo momento dipolar inducido es directamente proporcional a la intensidad del campo eléctrico, *polarización por inducción*. Sobre una molécula *polar*, la acción del campo exterior se reduce, principalmente, a la tendencia a orientar sus dipolos moleculares en la dirección del campo, *polarización por orientación*. Por último, cuando sobre un cristal iónico actúa un campo eléctrico exterior, dicho cristal se polariza porque la red constituida por los iones positivos se desplaza ligeramente respecto de la red constituida por los iones negativos, *polarización iónica*. Además, en un medio dado, pueden superponerse entre sí varios de estos mecanismos de polarización.

Dentro del grupo de las sustancias dieléctricas, existe una clase de sustancias, conocidas genéricamente como *sustancias ferroeléctricas*, que pueden tener polarización espontánea no nula en ausencia de campo eléctrico externo. En muchos de estos materiales existen dipolos eléctricos permanentes que tienden a orientarse paralelamente entre sí, aún en ausencia de campo externo, por lo que poseen una polarización permanente, y esto sólo sucede en un determinado margen de temperaturas. Además el sentido de la polarización puede invertirse de forma reversible por la acción de un campo eléctrico externo y también poseen *memoria (histéresis)* dado que su estado eléctrico en un instante dado depende de lo que le haya sucedido en un instante anterior. Este tipo de comportamiento desaparece por encima de la temperatura de transición ferroeléctrico-dieléctrico ordinario (paraeléctrico), si bien algunas sustancias sólo presentan este comportamiento en un intervalo de temperaturas.

Entre las sustancias ferroeléctricas podemos citar diversos fosfatos, titanatos, tartratos,...

Vamos a analizar ahora el comportamiento de los materiales dieléctricos. Ya hemos dicho que bajo la acción de un campo eléctrico, un material dieléctrico se polariza, originándose en todo punto del material un momento dipolar neto por unidad de volumen, \vec{P} , denominado *vector polarización eléctrica del material*

$$\vec{P} = \lim_{\Delta\tau \rightarrow 0} \left(\frac{1}{\Delta\tau} \sum_i \vec{p}_i \right)$$

en dónde \vec{p}_i es el momento dipolar molecular y $\Delta\tau$ es un volumen microscópico pero que a su vez contiene un elevado número de dipolos.

La **polarización total del dieléctrico** (o *polarización del cuerpo*), viene dada por la expresión

$$\vec{\mathcal{P}} = \int_{\tau_d} \vec{P} d\tau$$

en dónde τ_d representa el volumen total del dieléctrico. Si la polarización es uniforme, la expresión anterior toma la forma $\vec{\mathcal{P}} = \tau_d \vec{P}$. Así pues, la polarización total es una magnitud *extensiva*, que depende del campo eléctrico existente en *cada punto* del material (*campo local*), a través del vector polarización eléctrica y de una *ecuación constitutiva*, $\vec{P} = \vec{P}(\vec{E})$. Para dieléctricos *lineales* dicha dependencia funcional es de la forma

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \{\chi_e\} \vec{E} \quad (1)$$

en dónde ε_0 representa la permitividad del espacio vacío y $\{\chi_e\}$ representa el *tensor de susceptibilidad eléctrica* del medio (o también *susceptibilidad dieléctrica*), una magnitud adimensional, *que depende de la temperatura*, pero no del campo \vec{E} . Si el dieléctrico además de *lineal* es *isótropo*, o lo que es igual, en un punto dado del mismo sus propiedades son independientes de la dirección considerada, la susceptibilidad es entonces una magnitud *escalar* siempre positiva, ya sea constante (sustancias homogéneas) o, como mucho, función escalar de la posición, con lo cual la ecuación constitutiva toma la forma

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2)$$

En el caso de los denominados materiales *ferroeléctricos*, incluso para campos pequeños, no admiten una relación lineal entre \vec{P} y \vec{E} , y ni siquiera se puede establecer una ley matemática para su comportamiento, pues el valor de \vec{P} en cada punto depende, como ya hemos dicho, de la *historia* de la muestra, es decir, de los sucesivos valores que haya tenido el campo eléctrico en ese punto. Si sobre la muestra no actúa ningún campo externo, la polarización espontánea disminuye al aumentar la temperatura y se anula a la temperatura de la transición para-ferroeléctrico, y la susceptibilidad eléctrica varía de forma no lineal, incrementándose al aumentar la temperatura. El estudio termodinámico de estos sistemas no será abordado en este tema.

Llegados a este punto es necesario hacer una matización respecto al campo \vec{E} que figura en la ecuación anterior. Sea \vec{E}_e el campo electrostático existente en una región del espacio *vacío* en la que se introduce el dieléctrico. Después de la introducción del sistema en dicha región del espacio, el campo en cada punto, \vec{E} , se modifica debido a la existencia del campo originado al polarizarse el dieléctrico, \vec{E}' que refuerza el campo eléctrico externo al que se ha sometido, y así podemos expresar el campo eléctrico macroscópico (*promedio espacial y temporal*) que actúa en cada punto del dieléctrico como

$$\vec{E} = \vec{E}_e + \vec{E}' \quad (3)$$

A su vez, este campo está relacionado con el *desplazamiento eléctrico*, \vec{D} , y el vector polarización eléctrica, \vec{P} . Para *dieléctricos lineales e isótropos* dicha relación es de la forma

$$\vec{D} = \epsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \quad (4)$$

En el S.I. de unidades, \vec{P} se expresa en C.m y \mathcal{P} y \vec{D} en C/m².

Teniendo en cuenta la primera de las ecuaciones (2), también podemos escribir la expresión anterior en la forma

$$\vec{D} = \epsilon_0 (1 + \chi_e) \vec{E} = \epsilon_0 \kappa \vec{E} = \epsilon \vec{E} \quad (5)$$

en dónde κ es la **constante dieléctrica estática** del medio dieléctrico y ϵ su **permitividad absoluta**. En consecuencia

$$\vec{P} = (\epsilon - \epsilon_0) \vec{E} \quad (6)$$

La permitividad varía considerablemente de un material dieléctrico a otro y además, para la mayoría de las sustancias (*no ferroeléctricas*), disminuye al aumentar la temperatura. Para dieléctricos gaseosos el valor de κ es próximo a la unidad (1,00007 a 1,015), para líquidos no polares varía entre 2 y 2,5, mientras que para líquidos polares es mucho mayor (≈ 80 para el agua) y para los dieléctricos sólidos su valor está comprendido, en general, entre 2,5 y 15.

La expresión del campo \vec{E} en función del campo externo aplicado, sólo puede obtenerse de forma rigurosa en algunos casos especialmente sencillos: cuando el campo aplicado es uniforme y la muestra tiene determinada geometría (elipsoide, esfera, hilo cilíndrico o disco) y orientación respecto al campo. Sin embargo, en el caso mas general, para campos aplicados uniformes, podemos considerar que el campo que figura en la ecuación (2) es el aplicado.

Teniendo en cuenta todos los matices y las limitaciones que se han ido indicando, es fácil comprender que cuando se tiene en cuenta la *anisotropía* del medio material, que se presenta casi exclusivamente en sólidos, las expresiones obtenidas se complican de forma considerable, si bien esto no conduce a variaciones sustanciales en la interpretación de las correlaciones fundamentales que se obtienen.

5.2 Consideraciones generales acerca de los sistemas magnéticos

De forma análoga, a lo que sucede con los sistemas eléctricos, bajo la acción de un campo magnético externo, los medios materiales se magnetizan (o imanar), es decir, adquieren un momento magnético global no nulo; en sentido estricto, el único medio que *no se magnetiza* bajo la acción de un campo magnético es el vacío. Sin embargo, los distintos materiales se comportan de diversas maneras frente a la acción de un campo magnético externo, y así, en una primera aproximación, se pueden clasificar las sustancias en diamagnéticas, paramagnéticas y ferromagnéticas, según sea dicho comportamiento.

En las primeras *-diamagnéticas-*, la magnetización de la sustancia tiene sentido opuesto al campo aplicado, siendo entonces repelidas por un imán permanente, y dicha magnetización permanece prácticamente invariable con la temperatura para la mayoría de estas sustancias, excepto para un reducido número de ellas que presentan un comportamiento anómalo (por ejemplo bismuto y talio). El diamagnetismo está originado por el movimiento orbital de los electrones y lo presentan aquellos materiales cuyos átomos tienen sus capas electrónicas completas.

En el segundo caso *-paramagnéticas-*, la magnetización tiene el mismo sentido que el campo aplicado, siendo por lo tanto atraídas estas sustancias por cualquiera de los polos de un imán, y dicha magnetización varía fuertemente con la temperatura, excepto para los metales alcalinos y alcalino-térreos, cuya magnetización depende muy poco de la temperatura. Los materiales paramagnéticos están constituidos por átomos con capas electrónicas parcialmente llenas, que originan un momento magnético permanente.

Por último, las sustancias *ferromagnéticas*, que son una clase especial de sustancias paramagnéticas, presentan magnetización neta no nula en ausencia de un campo magnético externo,

es decir, poseen imanación natural, son fuertemente magnéticas y también poseen *memoria*. Este comportamiento desaparece al aumentar la temperatura, pasando a comportarse como una sustancia paramagnética ordinaria a determinada temperatura, denominada temperatura de transición. La magnetización espontánea de las sustancias ferromagnéticas no está originada por una interacción de tipo magnético, sino que es debida a efectos cuánticos. Estas sustancias constituyen el grupo de materiales magnéticos más amplio y conocido, siendo además el grupo de mayor interés tecnológico.

Hay algunos tipos de materiales magnéticos aparte de los anteriormente clasificados, muy estrechamente relacionados con los ferromagnéticos (de ahí que se incluyan en sentido amplio en dicho grupo) porque son magnéticamente ordenados, como son los ferrimagnéticos, antiferromagnéticos, helimagnéticos y superparamagnéticos, cuyo comportamiento diferenciado fue descubierto con mucha posterioridad a los tres grupos clásicos de materiales magnéticos antes citados. Los materiales ferrimagnéticos no se distinguen de los ferromagnéticos a partir de medidas magnéticas netas, mientras que los antiferromagnéticos y helimagnéticos fueron durante mucho tiempo considerados como paramagnéticos ordinarios.

Todos los materiales paramagnéticos sufren una transición de fase a temperatura suficientemente baja. Si la transición es del tipo orden-desorden de los espines electrónicos, la temperatura de dicha transición se denomina *temperatura de Curie*, las sustancias pasan a comportarse como ferromagnéticas o ferrimagnéticas, o *temperatura de Néel* y las sustancias pasan a comportarse como antiferromagnéticas. Si la transición de fase modifica la distribución de la cantidad de movimiento de los electrones (metales, aleaciones) entonces da lugar a la *superconductividad*, anulándose totalmente tanto su resistividad como la inducción magnética en su interior.

Entre las sustancias *diamagnéticas* se encuentran el carbono, mercurio, plata, oro, cobre, zinc, fósforo, antimonio, bismuto, berilio, haluros alcalinos (BrLi, ClNa,...) y muchos otros compuestos químicos, incluidos la mayoría de los compuestos orgánicos, el agua, madera, petróleo, vidrio, la mayoría de los minerales que no contienen hierro,... y todos los gases inertes.

Entre las sustancias *paramagnéticas* podemos citar el oxígeno molecular, aluminio, manganeso, platino, sales del grupo del hierro, metales alcalinos y tierras raras... y entre los minerales, la mayoría de los sulfuros, carbonatos y silicatos que contienen hierro.

Finalmente, entre las sustancias *ferromagnéticas* se encuentran el hierro, níquel, cobalto, varias tierras raras metálicas y algunas aleaciones...

Algunas tierras raras (lantánidos) presentan varios tipos de comportamiento en diferentes rangos de temperaturas.

Igual que hicimos en el caso de los sistemas eléctricos, para tratar de comprender los diferentes comportamientos antes citados, vamos a analizar de una forma simplificada qué le ocurre a un medio magnético cuando se le somete a la acción de un campo magnético.

Las propiedades magnéticas de la materia tienen su origen, *casi* exclusivamente, en los momentos magnéticos orbitales y de espín de los electrones, tanto los fuertemente ligados como los prácticamente libres. Una sustancia magnética puede tratarse, de forma muy simplificada, como un conjunto de imanes elementales, *dipolos magnéticos*, orientados de forma caótica en ausencia de campo magnético y si bien una sustancia magnética contiene muchos de estos dipolos magnéticos, el campo magnético neto es, en general, nulo debido a la orientación al azar de dichos dipolos.

Sin embargo, cuando una sustancia magnética se somete a la acción de un campo magnético externo (también denominado *campo aplicado* o *campo magnetizador*), \vec{B}_e , ya sea producido por corrientes eléctricas estacionarias externas al material, por un electroimán o por un imán permanente, dicha sustancia se magnetiza, bien como consecuencia de que sus dipolos magnéticos se orienten en la dirección del campo, o bien debido a la precesión de las órbitas electrónicas en los átomos sobre el vector del campo magnético externo, sumándose entonces los campos magnéticos intrínsecos de estos dipolos y creando una especie de imán macroscópico cuyo campo, \vec{B}' , refuerza (o debilita) el campo magnético externo al que se ha sometido. De ahí que en estado magnetizado, una sustancia magnética provoca una contribución adicional al campo magnético externo. Al vector suma de ambos campos, \vec{B} , *promedio espacial y temporal*, se le denomina **vector inducción magnética del campo** y es el campo macroscópico que caracteriza la magnetización total del medio

$$\vec{B} = \vec{B}_e + \vec{B}' \quad (7)$$

El grado en que la sustancia se magnetiza, es decir la magnetización que se induce en la muestra, viene caracterizado por el **vector intensidad de magnetización** (*imanación del medio* o *magnetización volúmica*), \vec{M} , que representa su *momento dipolar magnético neto por unidad de volumen*, y caracteriza la magnetización (*promedio temporal*) de la sustancia *en un punto dado*. Teniendo esto en cuenta, el **momento dipolar magnético total** (o simplemente *momento magnético total*) de un volumen finito τ_m de material vendrá dado por

$$\vec{\mathcal{M}} = \int_{\tau_m} \vec{M} d\tau$$

que, obviamente, es una magnitud *extensiva*. Si la magnetización es uniforme, la expresión anterior toma la forma $\vec{\mathcal{M}} = \tau_m \vec{M}$, en donde τ_m representa entonces el volumen del sistema magnético.

Se introduce ahora un campo vectorial auxiliar, denominado ***intensidad del campo magnético*** en cada punto, \vec{H} , mediante la expresión

$$\vec{H} = \frac{\vec{B}}{\mu_0} - \vec{M} \quad \Rightarrow \quad \vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (8)$$

en donde μ_0 representa la *permeabilidad magnética del vacío*. En los puntos en los que no haya medio magnético $\vec{B}_e = \mu_0 \vec{H}_e$, mientras que en el interior del medio material $\vec{H} = \vec{H}_e + \vec{H}'$ con el mismo significado que en el caso de la ecuación (7).

En el S.I. y siguiendo el convenio de Sommerfeld ¹, B se expresa en Teslas, mientras que H y M se expresan en A/m y \mathcal{M} se expresa en A.m².

Pues bien, por razones fundamentalmente históricas (aunque también prácticas), la magnetización no se relaciona con la inducción magnética \vec{B} , de forma análoga a la ecuación constitutiva (1) para dieléctricos, sino con la intensidad del campo magnético, \vec{H} , y para medios *lineales* esta relación es en cada punto de la forma

$$\vec{M} = \{\chi_m\} \vec{H} \quad (9)$$

siendo $\{\chi_m\}$ el tensor de ***susceptibilidad magnética*** del medio, una magnitud adimensional característica de cada sustancia magnética (análoga a la compresibilidad isoterma de un fluido), que nos indica cuánto se magnetiza un sistema bajo la acción de un campo magnético dado, es decir, nos permite caracterizar el comportamiento magnético del medio en todo punto. Esta magnitud depende de la temperatura (u otras condiciones físicas) y para medios lineales no depende de \vec{H} , mientras que para medios no lineales (en sentido amplio) sí depende de \vec{H} .

Si el medio además de *lineal* es *isótropo*, o lo que es igual, en un punto dado del mismo

¹ Hopkins, R.A., *The International (SI) Metric System*, 3rd ed, AMJ Pub., London (1975)

sus propiedades son independientes de la dirección considerada, la susceptibilidad magnética es una magnitud *escalar*, ya sea constante (sustancias homogéneas) o, como mucho, función escalar de la posición, con lo cual la ecuación constitutiva anterior toma la forma

$$\vec{M} = \chi_m \vec{H} \quad (10)$$

Para las sustancias diamagnéticas $\chi_m < 0$, su valor absoluto es del orden de 10^{-5} y es prácticamente invariante con la temperatura y la intensidad del campo magnético, mientras que para las sustancias paramagnéticas ideales (aquellas que son paramagnéticas a cualquier temperatura) $\chi_m > 0$, con valores comprendidos entre 10^{-4} y 10^{-2} , y su valor disminuye al aumentar la temperatura, siendo además prácticamente independiente de la intensidad del campo magnético (excepto para valores muy altos de éste). Más adelante matizaremos todas estas afirmaciones.

Teniendo en cuenta las expresiones (8) y (10), podemos escribir

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi_m) \vec{H} = \mu_0 \kappa_m \vec{H} = \mu \vec{H} \quad (11)$$

en dónde κ_m (también notada como μ_r) es la **permeabilidad magnética relativa** de la sustancia y μ es su **permeabilidad magnética**.

Para medios diamagnéticos μ_r es ligeramente menor que 1 y para los paramagnéticos ideales ligeramente mayor que 1, es decir, la permeabilidad magnética de estos medios es prácticamente igual a la del vacío. Por esta razón estos materiales carecen prácticamente de influencia sobre el campo aplicado, dado que $\vec{H} \simeq \vec{H}_e$ en las ecs. (7) a (10), por lo que no es necesario hacer distinción entre dichos campos para la mayoría de las aplicaciones, es decir, los pequeños valores de la susceptibilidad magnética en los cuerpos *no ferromagnéticos* permiten no hacer distinción entre H y H_e .

La expresión del campo \vec{B} en función del campo externo aplicado, sólo puede obtenerse de forma rigurosa en algunos casos especialmente sencillos: cuando el campo aplicado es uniforme y la muestra tiene determinada geometría (elipsoide, ...) y orientación respecto al campo aplicado. Sin embargo, en el caso mas general, para campos aplicados uniformes, podemos considerar que el campo que figura en la ecuación (10) es el aplicado.

5.3 Ecuaciones fundamentales y potenciales termodinámicos para sistemas eléctricos

Para poder relacionar las diferentes propiedades de los dieléctricos con la temperatura y otras magnitudes termodinámicas, es preciso obtener la ecuación fundamental para estos sistemas. El mismo requisito será necesario en el caso de los materiales magnéticos.

Debemos indicar que existen diferentes expresiones, tanto para el trabajo termodinámico como para la energía interna, dependiendo de las variables independientes que se quieran considerar, y esto sucede tanto para el caso de la polarización de un dieléctrico, como para el caso de la magnetización de una sustancia magnética. Sin embargo, la elección de la expresión a utilizar carece de importancia, dado que cualquiera de dichas relaciones conduce a los mismos resultados en relación al estudio de las propiedades dieléctricas o magnéticas de las sustancias. Por ello, nos vamos a limitar a estudiar las magnitudes *propias* (trabajo propio, energía interna propia), en el sentido de que el trabajo propio no incluye el trabajo necesario para producir una variación del campo en ausencia del medio material, puesto que éste no contribuye en nada a las funciones termodinámicas del sistema, es decir, admitimos que las propiedades del cuerpo sólo dependen del campo electromagnético que actúe en la región ocupada por él y no del campo en otras regiones.

Por consideraciones externas al formalismo termodinámico, sabemos que el trabajo *por unidad de volumen* realizado por un campo eléctrico \vec{E} para aumentar la polarización de una sustancia dieléctrica desde \vec{P} a $\vec{P} + d\vec{P}$ viene dado por

$$\frac{dW}{d\tau} = \vec{E}_e \cdot d\vec{P} \quad (12)$$

y si el dieléctrico es lineal e isótropo, podemos escribir

$$\frac{dW}{d\tau} = E_e dP \quad (13)$$

El trabajo para variar la polarización de *todo* el dieléctrico viene dado entonces por la integral de la expresión (12) extendida a todo el volumen del material, lo que conduce a

$$dW = \vec{E}_e \cdot d\vec{P} \quad (14)$$

Este trabajo es el que interesa en Termodinámica para la descripción de los sistemas eléctricos.

Si el dieléctrico es lineal e isótropo, toma la forma

$$dW = E_e d\mathcal{P} = E_e \tau_d dP \quad (15)$$

en dónde para la última igualdad hemos admitido que la polarización es uniforme. En las expresiones (14) y (15) el campo eléctrico \vec{E}_e es la fuerza generalizada, parámetro *intensivo*, asociada a la variable de deformación polarización total $\vec{\mathcal{P}}$, que es el parámetro *extensivo* que describe las propiedades eléctricas del sistema, ($X \equiv \vec{E}_e$, $x \equiv \vec{\mathcal{P}}$). Nótese que para aumentar la polarización del dieléctrico debe realizarse trabajo sobre el sistema, puesto que χ_e es siempre positiva.

Debemos indicar sin embargo que para que las expresiones anteriores sean correctas, debe verificarse que el campo aplicado sea homogéneo y de poca intensidad (esto implica que ε y χ_e no dependen de la intensidad de dicho campo), que la sustancia que compone el dieléctrico sea inicialmente homogénea y que el sistema tenga una de las formas geométricas y la orientación indicadas al final del apartado 5.1. *En lo que sigue no haremos distinción entre ambos campos.*

Para continuar con el desarrollo, solamente vamos a considerar sistemas hidrostáticos, monocomponentes y cerrados, además de isótropos y homogéneos y desde el punto de vista eléctrico, con comportamiento lineal. Así, la *ecuación fundamental de la termodinámica* en representación energía para un dieléctrico en un campo eléctrico será

$$U(S, V, \mathcal{P}) \quad (16)$$

en dónde, para simplificar la notación, se ha suprimido el número de moles. Teniendo en cuenta la ecuación (15), podemos expresar en forma diferencial

$$dU = TdS - pdV + E d\mathcal{P} \quad (17)$$

Empleando el formalismo termodinámico, se pueden obtener fácilmente las expresiones diferenciales para los potenciales termodinámicos,

$$\begin{aligned} F(T, V, \mathcal{P}) & \quad dF = -SdT - pdV + E d\mathcal{P} \\ G(T, p, E) & \quad dG = -SdT + Vdp - \mathcal{P}dE \\ H(S, p, E) & \quad dH = TdS + Vdp - \mathcal{P}dE \end{aligned} \quad (18)$$

En la expresión de la entalpía dada por la última de las ecuaciones anteriores, se han transformado *todas* las variables extensivas; sin embargo, sería posible la definición de otras dos entalpías, $H(S, p, \mathcal{P})$ y $H(S, V, E)$, denominándose a esta última *entalpía eléctrica*. De forma análoga se podría proceder con el potencial de Gibbs. Las expresiones (16) a (18) constituyen la base de la termodinámica de los sistemas dieléctricos.

Las relaciones de Maxwell se pueden obtener a partir de las expresiones anteriores teniendo en cuenta el concepto de función de estado. Así por ejemplo, a partir de la energía interna resultan

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_{S,\mathcal{P}} = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_{V,\mathcal{P}} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S,V} = \left(\frac{\partial E}{\partial S}\right)_{V,\mathcal{P}} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{P}}\right)_{S,V} = -\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_{S,\mathcal{P}} \quad (19)$$

A partir de los restantes potenciales termodinámicos, se podrían obtener las restantes relaciones de Maxwell para estos sistemas, entre ellas

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p}\right)_{S,E} &= -\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{S,p} & \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial S}\right)_{E,p} &= -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial S}\right)_{T,V} &= -\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{V,\mathcal{P}} & \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{E,p} &= \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,p} \end{aligned} \quad (20)$$

Por otra parte, las ecuaciones (1) y (2) pueden ser obviamente identificadas como ecuaciones de estado de un dieléctrico bajo la acción de un campo eléctrico. Así, el conocimiento de $\chi_e(T, p, E)$ es esencialmente equivalente al conocimiento de la ecuación de estado.

5.4 Ecuaciones fundamentales y potenciales termodinámicos para sistemas magnéticos

De forma análoga al caso anterior y también por consideraciones externas al formalismo termodinámico, sabemos que el trabajo *por unidad de volumen* realizado por un campo magnético externo \vec{B}_e para aumentar la magnetización de una sustancia desde \vec{M} a $\vec{M} + d\vec{M}$ viene dado por

$$\frac{dW}{d\tau} = \mu_0 \vec{H}_e \cdot d\vec{M} \quad (21)$$

y si el medio magnético es lineal e isótropo la expresión anterior toma la forma

$$\frac{dW}{d\tau} = \mu_0 H_e dM \quad (22)$$

El trabajo para variar la magnetización de *todo* el material viene dado entonces por la integral de la expresión (21) extendida a todo el volumen del material, lo que conduce a

$$dW = \mu_0 \vec{H}_e \cdot d\vec{\mathcal{M}} \quad (23)$$

Este trabajo es el que interesa en Termodinámica para la descripción de los sistemas magnéticos. Si el medio material es lineal e isótropo, podemos escribir

$$dW = \mu_0 H_e d\mathcal{M} \quad (24)$$

en las expresiones (23) y (24) el campo magnético \vec{H}_e es la fuerza generalizada, parámetro *intensivo*, asociada a la variable de deformación momento magnético total $\vec{\mathcal{M}}$, que es el parámetro *extensivo* que describe las propiedades magnéticas del sistema, ($X \equiv \vec{H}_e$, $x \equiv \vec{\mathcal{M}}$).

Debemos indicar sin embargo que para que la expresión anterior sea correcta, debe verificarse que el campo aplicado sea homogéneo y de poca intensidad (esto implica que μ y χ_m no dependen de la intensidad de dicho campo), y además que la sustancia que compone el sistema sea inicialmente homogénea y que el sistema tenga una de las formas geométricas y la orientación indicadas en el apartado 5.2. *De aquí en adelante no haremos distinción entre ambos campos.*

Al igual que en el caso de los materiales dieléctricos, para continuar con el desarrollo, vamos a considerar solamente sistemas hidrostáticos, monoccomponentes y cerrados, además de isótropos y homogéneos y desde el punto de vista magnético, con comportamiento lineal. Así, la *ecuación fundamental de la termodinámica* en representación energía para un sistema en un campo magnético será

$$U(S, V, \mathcal{M}) \quad (25)$$

en dónde, para simplificar la notación, se ha suprimido el número de moles. Teniendo en cuenta

la ecuación (24), podemos expresar en forma diferencial

$$dU = TdS - pdV + \mu_0 H d\mathcal{M} = TdS - pdV + \mu_0 HV dM \quad (26)$$

Las correspondientes expresiones diferenciales para los diversos potenciales termodinámicos, toman ahora la forma

$$\begin{aligned} F(T, V, \mathcal{M}) & \quad dF = -S dT - p dV + \mu_0 H d\mathcal{M} \\ G(T, p, H) & \quad dG = -S dT + V dp - \mu_0 \mathcal{M} dH \\ H^*(S, p, H) & \quad dH^* = T dS + V dp - \mu_0 \mathcal{M} dH \end{aligned} \quad (27)$$

En la expresión de la entalpía (notada por H^* para evitar confusiones con la intensidad del campo magnético) dada por la última de las ecuaciones anteriores, se han transformado *todas* las variables extensivas; sin embargo, sería posible la definición de otras dos entalpías, $H^*(S, p, \mathcal{M})$ y $H^*(S, V, H)$, denominándose a esta última *entalpía magnética*. Lo mismo podría decirse respecto del potencial de Gibbs. Las expresiones (25) a (27) constituyen la base de la termodinámica de los medios magnéticos.

Las relaciones de Maxwell se obtienen a partir de las expresiones anteriores teniendo en cuenta el concepto de función de estado. Así, a partir de la energía interna resultan

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_{S, \mathcal{M}} = - \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_{V, \mathcal{M}} \quad \left(\frac{\partial T}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S, V} = \mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_{V, \mathcal{M}} \quad \left(\frac{\partial p}{\partial \mathcal{M}} \right)_{S, V} = -\mu_0 \left(\frac{\partial H}{\partial V} \right)_{S, \mathcal{M}} \quad (28)$$

De forma análoga a partir de los restantes potenciales termodinámicos, se obtendrían las restantes relaciones de Maxwell para estos sistemas

$$\begin{aligned} -\mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial p} \right)_{T, H} &= \left(\frac{\partial V}{\partial H} \right)_{T, p} & \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial S} \right)_{H, p} &= - \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{S, p} \\ \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial S} \right)_{T, V} &= -\mu_0 \left(\frac{\partial T}{\partial H} \right)_{\mathcal{M}, V} & \mu_0 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{H, p} &= \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_{T, p} \end{aligned} \quad (29)$$

Por otra parte, las ecuaciones (9) y (10) pueden ser obviamente identificadas como ecuaciones de estado de un medio material dieléctrico bajo la acción de un campo magnético. Así, el conocimiento de $\chi_{m,T}(T, p, H)$ es esencialmente equivalente al conocimiento de la ecuación de estado.

5.5 Coeficientes calóricos y coeficientes térmicos para sistemas eléctricos

Las ecuaciones (17) y (18) que nos dan las expresiones diferenciales de los potenciales termodinámicos para los sistemas dieléctricos, nos van a permitir establecer ciertas relaciones entre sus diversas propiedades.

Para este tipo de sistemas, cuyo estado queda definido por dos variables de deformación, (V y $\vec{\mathcal{P}}$), el trabajo termodinámico es debido a dos contribuciones, la hidrostática y la eléctrica, y en consecuencia pueden definirse *cuatro* coeficientes calóricos y *seis* coeficientes térmicos, según las magnitudes que permanezcan invariables.

Por analogía con las capacidades caloríficas isobárica e isocórica para un sistema expansivo simple, se introducen ahora las capacidades caloríficas a campo eléctrico constante, $C_{E,p}$, y a polarización constante, $C_{\mathcal{P}}$.

Si las condiciones son tales que la presión del medio en el que el dieléctrico se encuentra se mantiene constante, entonces estas capacidades se notan, respectivamente, mediante $C_{E,p}$ y $C_{\mathcal{P},p}$ (de forma análoga si el volumen del sistema se mantuviese constante)

$$C_{E,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{E,p} \quad C_{\mathcal{P},p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},p} \quad (30)$$

y empleando el formalismo de la termodinámica, podemos obtener relaciones entre ambas magnitudes, que son de la forma:

$$C_{E,p} - C_{\mathcal{P},p} = T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{E,p}^2 \left(\frac{\partial E}{\partial \mathcal{P}} \right)_{T,p} \quad (31)$$

$$C_{E,p} - C_{\mathcal{P},p} = -T \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T} \right)_{E,p} \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},p} \quad (32)$$

$$C_{E,p} - C_{\mathcal{P},p} = T \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_{\mathcal{P},p}^2 \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E} \right)_{T,p} \quad (33)$$

Teniendo en cuenta ahora la ecuación (2), podemos expresar las derivadas parciales que aparecen en las ecuaciones (31) a (33) en la forma

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p} = E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{E,p} \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{E,p} = V E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{E,p} \quad (34)$$

$$\left(\frac{\partial P}{\partial E}\right)_{T,p} = \left[E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_{T,p} + (\varepsilon - \varepsilon_0) \right] \quad \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E}\right)_{T,p} = V \left[E \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_{T,p} + (\varepsilon - \varepsilon_0) \right] \quad (35)$$

$$\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},p} = -\frac{P}{(\varepsilon - \varepsilon_0)^2} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},p} = -\frac{E}{V(\varepsilon - \varepsilon_0)} \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{\mathcal{P},p} \quad (36)$$

en dónde para las segundas igualdades hemos admitido que el campo es uniforme y que el volumen se mantiene constante.

Si se conoce la dependencia de la permitividad ε del dieléctrico con la temperatura y con la intensidad del campo eléctrico, se pueden calcular $C_{E,p}$ y $C_{\mathcal{P},p}$. Dado que para la mayoría de los dieléctricos (*lineales*), si el campo aplicado no es demasiado intenso, se verifica

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial E}\right)_{T,p} = 0 \quad (37)$$

entonces, a partir de la ecuación (35) vemos que

$$\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial E}\right)_{T,p} = (\varepsilon - \varepsilon_0)V = \varepsilon_0 \chi_e V \quad (38)$$

Por otra parte, para la mayoría de los dieléctricos la permitividad disminuye al aumentar la temperatura. La forma de esta dependencia varía de unos dieléctricos a otros. Para algunos dieléctricos (por ejemplo, gases constituidos por moléculas polares) la citada dependencia se puede representar con buena aproximación por

$$\chi_e = \frac{a}{T} \quad \text{ó} \quad \kappa = 1 + \frac{a}{T} \quad (39)$$

en dónde a es una constante, siempre positiva, característica de la sustancia. A los dieléctricos que verifican *estrictamente* la ecuación anterior, se les denominan *estrictamente ideales*. Para este tipo de dieléctricos, la ecuación (32) toma la forma

$$C_{E,p} - C_{\mathcal{P},p} = \left(\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon_0^2}\right) \frac{E^2}{\varepsilon_0^2 T} = cte \frac{EP}{T} \quad (40)$$

Existe cierta analogía entre esta última expresión y la ley de Mayer para los gases ideales que indica que

$$c_p - c_v = R = \frac{pV}{T}$$

puesto que los miembros de la derecha de ambas ecuaciones representan el producto de una coordenada generalizada por la fuerza generalizada asociada a ella y dividido por la temperatura.

5.6 Coeficientes calóricos y coeficientes térmicos para sistemas magnéticos

Las ecuaciones (26) y (27) que muestran las expresiones diferenciales de los potenciales termodinámicos para los sistemas magnéticos, nos van a permitir establecer, al igual que en el caso anterior, ciertas relaciones entre sus diversas propiedades.

Para este tipo de sistemas, cuyo estado queda definido por dos variables de deformación (V y $\vec{\mathcal{M}}$), el trabajo termodinámico es debido a dos contribuciones, la hidrostática y la magnética, se pueden definir *cuatro* coeficientes calóricos y *seis* coeficientes térmicos, según las magnitudes que permanezcan invariables.

De forma análoga a cómo procedimos en el caso anterior e igualmente por analogía con las capacidades caloríficas isobárica e isocórica para un sistema expansivo simple, se introducen ahora las capacidades caloríficas a campo magnético constante, $C_{H,p}$, y a momento dipolar magnético total constante, $C_{\mathcal{M},p}$.

Si las condiciones son tales que la presión del medio en el que se encuentra el material magnético se mantiene constante, entonces estas capacidades se notan, respectivamente, mediante $C_{H,p}$ y $C_{\mathcal{M},p}$ (de forma análoga si el volumen del sistema se mantuviese constante)

$$C_{H,p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{H,p} \quad C_{\mathcal{M},p} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_{\mathcal{M},p} \quad (41)$$

y empleando el formalismo de la termodinámica, podemos obtener relaciones entre ambas magnitudes, que son de la forma

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = \mu_0 T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{H,p}^2 \left(\frac{\partial H}{\partial \mathcal{M}} \right)_{T,p} \quad (42)$$

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = -\mu_0 T \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{H,p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathcal{M},p} \quad (43)$$

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = \mu_0 T \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathcal{M},p}^2 \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} \right)_{T,p} \quad (44)$$

Por otra parte hemos visto que para medios lineales e isotropos se verifica la ecuación (10), y también que para la mayoría de las sustancias *diamagnéticas*, la susceptibilidad magnética χ_m es prácticamente independiente tanto de la temperatura como del campo magnético, lo que se puede justificar por el hecho de que la intensidad del movimiento térmico apenas afecta a la precesión de las órbitas electrónicas en un campo magnético.

Sin embargo, para las sustancias sólidas *paramagnéticas* ideales (aquellas que son paramagnéticas a cualquier temperatura) la susceptibilidad magnética χ_m varía fuertemente con la temperatura y esta dependencia, *para temperaturas no muy bajas*, puede representarse mediante la *ley de Curie*, dada por la expresión

$$\chi_m = \frac{C}{T} \quad (45)$$

en dónde C es una constante positiva denominada *constante de Curie*, que es característica de cada sustancia e independiente del campo aplicado. Esta ley experimental establecida por P. Curie (1906) y justificada teóricamente por P. Langevin, es estrictamente válida -como ya hemos indicado antes- para las sustancias paramagnéticas ideales (ciertos gases, Pt, Pd, tierras raras y sus sales).

Las sustancias paramagnéticas no ideales (ferro, antiferro,...), a temperaturas superiores a la de transición, obedecen la ley de Curie-Weiss

$$\chi_m = \frac{C}{T - \theta} \quad (46)$$

siendo θ una constante característica de la sustancia, con dimensiones de temperatura, que puede tomar valores positivos (ferromagnéticos) o negativos (antiferromagnéticos), y que no debe ser confundida con la temperatura de transición paramagnético-ferromagnético (en sentido amplio), T_C . Esta constante, denominada con frecuencia *constante de Curie-Weiss*, es un indicador de la fuerza de interacción entre los momentos magnéticos que nos muestra si la interacción ayuda a alinear los momentos adyacentes en el mismo sentido o en sentidos opues-

tos.

Los valores de C y de θ pueden determinarse a partir de las representaciones de los datos experimentales de $1/\chi_m$ frente a T . La pendiente de la asíntota nos da $1/C$ y su corte con el eje de temperaturas nos proporciona θ , figura 1.

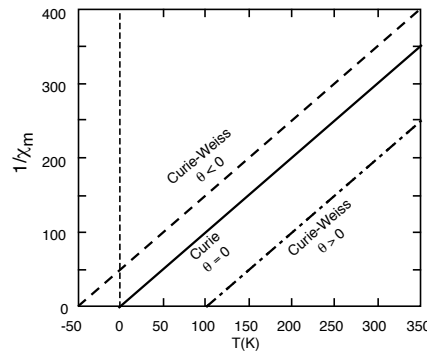


Fig. 1: Variación del inverso de la susceptibilidad en función de la temperatura para sistemas con comportamiento tipo Curie y tipo Curie-Weiss, $\theta = 0$ paramagnéticos ideales, $\theta < 0$ antiferro y $\theta > 0$ ferromagnéticos

Cuando $\theta > 0$, interacción ferromagnética, la interacción entre los momentos ayuda a alinearlos en el mismo sentido, cuando $\theta < 0$, interacción antiferromagnética, ayuda a alinearlos en sentidos opuestos y si $\theta = 0$, los momentos adyacentes actúan de forma completamente independiente uno de otro.

A temperaturas próximas al cero absoluto, la ley de Curie (ec. 45) no es válida pues no verifica el teorema de Nernst dado por

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H = 0$$

puesto que

$$\lim_{T \rightarrow 0K} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T} \right)_H \neq 0$$

en dónde para la última desigualdad hemos tenido en cuenta las ecuaciones (10) y (45).

Para el caso de las sustancias *ferromagnéticas* en ausencia de campo externo y a $T < T_C$, la magnetización espontánea varía con la temperatura y se anula a la temperatura de transición. A intensidad de campo magnético H constante y *no muy elevada* (para que no se *satüre* la muestra), la susceptibilidad magnética, χ_m , apenas varía con la temperatura a temperaturas

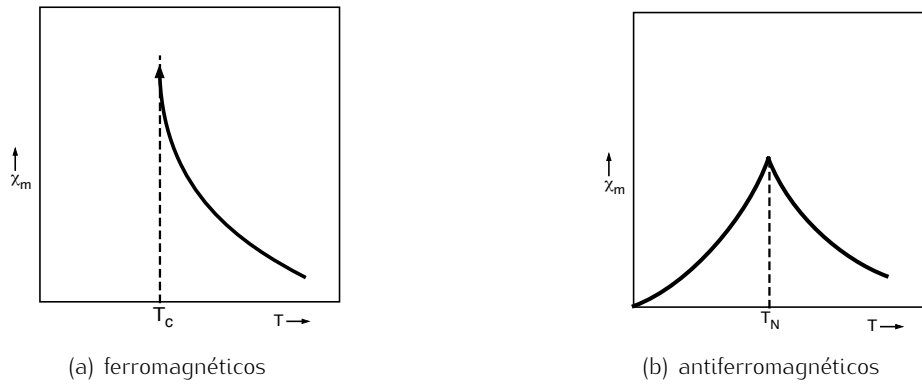


Fig. 2: Variación de la susceptibilidad magnética con la temperatura para materiales ferro y antiferromagnéticos. T_C temperatura de Curie, T_N temperatura de Néel

inferiores a la de transición. A temperaturas mayores que la de Curie, que es cuando estas sustancias pasan a comportarse como sustancias paramagnéticas ordinarias, la susceptibilidad disminuye al aumentar la temperatura y la dependencia entre χ_m y T viene dada por la ley de Curie-Weiss. La figura 2(a) nos muestra esta dependencia para las ferromagnéticas (sólo a $T > T_C$). La variación para sustancias antiferromagnéticas a $T < T_N$ es la representada en la figura 2(b), y para temperaturas superiores a la de Néel, que es cuando estas sustancias pasan a comportarse como sustancias paramagnéticas ordinarias, la dependencia entre χ_m y T viene dada igualmente por la ley de Curie-Weiss.

Como ya hemos indicado, para el grupo de los ferroeléctricos (en sentido amplio) y obviamente a temperaturas inferiores a la de transición, no existe linealidad entre la magnetización y el campo, debido al estado de magnetización previa de la sustancia, siendo \mathbf{M} una función multivaluada de \mathbf{H} . El estudio termodinámico de estos sistemas no será abordado en este tema.

Pues bien, teniendo en cuenta la ecuación (10), las derivadas que aparecen en las ecuaciones (42) a (44) pueden expresarse como

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{H,p} = V H \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (47)$$

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}\right)_{T,p} = V \left[\chi_m + H \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial H}\right)_{T,p} \right] \quad (48)$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\mathcal{M},p} = -\frac{H}{\chi_m} \left(\frac{\partial \chi_m}{\partial T}\right)_{\mathcal{M},p} \quad (49)$$

Con estas relaciones podemos ahora establecer la diferencia $C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p}$ para los diferen-

tes tipos de sustancias magnéticas.

Para las sustancias *diamagnéticas*, $\chi_m < 0$, sabemos que la susceptibilidad magnética es prácticamente invariante, tanto con T como con H, con lo cual se deduce

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_H = 0 \quad \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}\right)_T = V\chi_m < 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{\mathcal{M}} = 0 \quad (50)$$

teniendo esto en cuenta y sabiendo que si la muestra es isótropa y la magnetización uniforme

$$\mathcal{M} = VM = V\chi_m H$$

obtenemos finalmente

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = 0 \quad (51)$$

es decir, para sustancias *diamagnéticas* estas dos capacidades caloríficas son iguales.

Para las sustancias *paramagnéticas ideales* (aquellas que son paramagnéticas a cualquier temperatura), para las cuales $\chi_m > 0$ y obedecen la ley de Curie (45), su susceptibilidad magnética es prácticamente independiente de la intensidad del campo magnético. Además, si la muestra es isótropa y la magnetización uniforme, podemos expresar

$$\mathcal{M} = VM = V\chi_m H = V\frac{C}{T}H$$

todo lo cual nos conduce a

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{p,H} = -V\frac{C}{T^2}H < 0 \quad \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H}\right)_{T,p} = V\chi_m > 0 \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,\mathcal{M}} = \frac{\mathcal{M}}{VC} \quad (52)$$

y llevadas estas igualdades a la ecuación (43) nos conducen a

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = -\mu_0 T \left(-\frac{VC}{T^2}H\right) \left(\frac{\mathcal{M}}{VC}\right) = \mu_0 \frac{H\mathcal{M}}{T} = cte \frac{H^2}{T^2} > 0 \quad (53)$$

Al igual que en el caso de los medios dieléctricos, existe cierta analogía entre la relación entre las capacidades caloríficas isobáricas de las sustancias paramagnéticas y la ley de Mayer

para los gases ideales

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = \mu_0 \frac{H\mathcal{M}}{T} \quad C_p - C_V = nR = \frac{pV}{T}$$

Finalmente, para las sustancias *ferromagnéticas* (sustancias paramagnéticas no ideales, en sentido amplio), $\chi_m > 0$, que a temperaturas superiores a la de transición verifican la ley de Curie-Weiss (46), si la muestra es isótropa y la magnetización uniforme

$$\mathcal{M} = VM = V\chi_m H = V \frac{C}{T - \theta} H$$

y además para estas sustancias χ_m depende de H. Teniendo todo esto en cuenta, las derivadas que figuran en la ecuación (46) toman la forma

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T} \right)_{H,p} = - \frac{VCH}{(T - \theta)^2} < 0 \quad \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial H} \right)_{T,p} = \frac{VC}{T - \theta} \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{\mathcal{M},p} = \frac{\mathcal{M}}{CV} > 0 \quad (54)$$

y llevando estas igualdades a la ecuación (46) se obtiene

$$C_{H,p} - C_{\mathcal{M},p} = -\mu_0 T \left(- \frac{VC}{(T - \theta)^2} H \right) \left(\frac{\mathcal{M}}{VC} \right) = \mu_0 \frac{VCT}{(T - \theta)^3} H^2 > 0 \quad (55)$$

en donde para la última desigualdad hemos tenido en cuenta que $(T - \theta) > 0$ puesto que la susceptibilidad es positiva para estas sustancias.

Las ecuaciones (53) y (55) ponen de manifiesto que tanto para sustancias *paramagnéticas* como *ferromagnéticas* se verifica siempre que

$$C_{H,p} > C_{\mathcal{M},p}$$

5.7 Efecto electrocalórico

Vamos a analizar en este apartado alguna de las respuestas de tipo mecánico o de tipo térmico que tienen lugar en las sustancias dieléctricas, provocadas por la variación del campo eléctrico que actúa sobre ellas o, por el contrario, las respuestas de tipo eléctrico como consecuencia de la variación de fuerzas de origen mecánico o térmico a las que se encuentre sometido el sistema.

Así, en los sistemas eléctricos, podemos hablar de los efectos *piezoeléctrico*, *electrocalórico*, *piroeléctrico* y *electrostrictivo* (más conocido como *electrostricción*).

El efecto *piezoeléctrico* es la variación en la polarización de un dieléctrico como consecuencia de la variación de la presión externa que actúa sobre el sistema, comúnmente en ausencia de campo eléctrico externo, siendo el efecto inverso de éste la *electrostricción*, que es la variación de tamaño (dilatación o contracción) que sufre el dieléctrico al variar la intensidad del campo eléctrico \vec{E} al que dicho sistema se encuentra sometido. A partir del potencial de Gibbs podemos obtener la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial E}\right)_{T,p} = - \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial p}\right)_{T,E} \quad (56)$$

que relaciona entre sí ambos efectos. Si bien la electrostricción se presenta siempre en todo tipo de dieléctricos (el volumen del dieléctrico se modifica al introducirlo en un campo eléctrico), el efecto piezoeléctrico no se produce ni en los gases, ni en los líquidos (no se puede generar un campo eléctrico mediante compresiones o expansiones de un fluido dieléctrico), ni en los sólidos cristalizados con centro de simetría, por eso en este sentido se dice que el efecto piezoeléctrico no es reversible. El efecto piezoeléctrico sólo se observa en materiales que tienen estructuras cristalinas complicadas con bajo grado de simetría, cristales asimétricos (sin centro de simetría), y según direcciones cristalográficas determinadas.

Si disponemos de una placa delgada de un cristal piezoeléctrico a la que se conectan dos electrodos, al someterla al efecto de un campo eléctrico externo experimenta una deformación, que a su vez da lugar a vibraciones elásticas. Y a la inversa, una deformación provocada mecánicamente hace aparecer cargas eléctricas en los electrodos de la placa.

Los cristales piezoeléctricos tienen numerosas aplicaciones prácticas (encendedores electrónicos, sensores de vibración, reguladores de frecuencia de los aparatos de radio, relojes, ...) que utilizan la conversión de fenómenos eléctricos en fenómenos mecánicos y viceversa, es decir, lo que se conoce como *transductores electromecánicos*.

El efecto *piroeléctrico* es la variación en la polarización del dieléctrico originada al variar la temperatura del mismo. El efecto *electrocalórico* es el opuesto al efecto anterior, originándose una variación en la temperatura del sistema como consecuencia de variaciones en la intensidad del campo eléctrico que actúa sobre el dieléctrico. A partir del potencial entalpía podemos

obtener la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p} = - \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial S}\right)_{p,E} \quad (57)$$

que relaciona entre sí ambos efectos. Es evidente que la variación de temperatura provocada por este último efecto será diferente dependiendo de cómo se lleve a cabo el proceso termodinámico (obviamente no isoterma) de variación de la intensidad del campo eléctrico que actúa sobre el dieléctrico. De todos estos procesos el que tiene lugar de forma adiabática es el de mayor interés.

Así, ciertos materiales sometidos a cambios de temperatura experimentan cambios en su polarización eléctrica, es decir, dichos cambios de temperatura inducen un campo eléctrico *en el interior* del material; al variar la temperatura, la estructura del material se expande o se retrae anisotrópicamente, y este ligero movimiento de los átomos unos respecto de los otros, da lugar al desplazamiento de las cargas, que en ciertas direcciones pueden ocasionar polarización eléctrica. Este cambio en la polarización se traduce en la aparición espontánea de un exceso de cargas en las superficies opuestas del material, que podremos medir en forma de una corriente. Este efecto ocurre en materiales dieléctricos que contienen polarizaciones espontáneas producidas por dipolos orientados, y tiene numerosas aplicaciones prácticas (construcción de termómetros electrónicos, pirómetros, detectores de llama, sistemas de encendido automático,...).

La piroelectricidad está estrechamente relacionada con la piezoelectricidad, de tal modo que todos los materiales piroeléctricos son también piezoeléctricos. Debemos indicar además que todos los materiales ferroeléctricos son piezoeléctricos y piroeléctricos, pero no siempre sucede lo contrario. Debemos mencionar también que en los materiales sólidos estos efectos son muy complejos, pues incluso aquellos materiales que son inicialmente isótropos, al ser sometidos a un campo electrostático se vuelven anisótropos, puesto que la acción del campo hace que varíe su volumen (aún manteniendo la temperatura y la presión constantes), lo que provoca una deformación del sólido.

De los citados efectos, vamos a analizar con algo más de detalle el electrocalórico que tiene lugar cuando se producen variaciones en la intensidad del campo eléctrico que actúa sobre el sistema, lo que origina una variación en la temperatura del mismo, si bien este efecto provoca una variación de temperatura muy pequeña y, en general, sólo tiene interés teórico, no empleándose para conseguir bajas temperaturas.

Vamos a tratar de establecer la variación de temperatura de un dieléctrico producida por una variación *adiabática* de la intensidad del campo eléctrico aplicado, entre E_1 y E_2 , para lo cual debemos de conocer $\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p}$. Por una parte, sabemos que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{E,p}$$

y si tenemos en cuenta la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{E,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial E}\right)_{T,p}$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p} = - \frac{T}{c_{E,p}} \left(\frac{\partial \mathcal{P}}{\partial T}\right)_{E,p} = - \frac{T}{c_{E,p}} \left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p} \quad (58)$$

Dado que el calor específico (por unidad de volumen en la expresión anterior) $c_{E,p}$ es siempre positivo (por requerimientos de estabilidad) y que $\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_{E,p}$ es negativa, puesto que la polarización decrece al aumentar la temperatura, la igualdad anterior nos indica que la temperatura del dieléctrico aumenta al aumentar la intensidad del campo eléctrico aplicado en un proceso adiabático con p constante, o viceversa, *disminuye la temperatura al disminuir la intensidad del campo eléctrico aplicado en condiciones adiabáticas*.

Si tenemos ahora en cuenta la ecuación (2), podemos escribir

$$\left(\frac{\partial T}{\partial E}\right)_{S,p} = - \frac{T}{c_{E,p}} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_{E,p} \epsilon_0 E dE \quad (59)$$

Para obtener la variación de temperatura debemos integrar la expresión anterior entre E_1 y E_2 , para lo cual es necesario conocer tanto $c_{E,p}$ como $\left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_{E,p}$ en función de T y de E , pero si se tiene en cuenta que el efecto electrocalórico es habitualmente muy pequeño, podemos aproximar dicha integral a la expresión

$$T_2 - T_1 = - \int_{E_1}^{E_2} \frac{T}{c_{E,p}} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_{E,p} \epsilon_0 E dE = - \frac{T}{2 c_{E,p}} \left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_{E,p} \epsilon_0 E^2 \quad (60)$$

en dónde T representaría un valor medio y $\left(\frac{\partial \chi_e}{\partial T}\right)_{E,p}$ sería el valor de esta derivada a prome-

diado al intervalo de temperatura y campo.

Este efecto es, en general, de poco interés en comparación con su homólogo magnético, debido precisamente a la pequeña variación de temperatura que provoca.

5.8 Efecto magnetocalórico

Vamos a analizar en este apartado alguna de las respuestas de tipo mecánico o de tipo térmico que tienen lugar en las sustancias magnéticas, provocadas por la variación del campo magnético que actúa sobre ellas o, por el contrario, las respuestas de tipo magnético como consecuencia de la variación de fuerzas de origen mecánico o térmico a las que se encuentran sometidas dichas sustancias.

Así, en los sistemas magnéticos podemos hablar de efectos *magnetocalórico*, *magnetoelástico*, *piezomagnético* y *magnetostrictivo* (más conocido como *magnetostricción*).

La *magnetostricción* es la variación de volumen (dilatación o contracción) que sufre un cuerpo magnetizado al variar la intensidad del campo magnético externo, mientras que la variación de la magnetización del sistema al variar la presión externa que actúa sobre el mismo, se denomina *efecto magnetoelástico* en presencia de campo magnético externo ($H \neq 0$) y *efecto piezomagnético* en ausencia de campo magnético ($H = 0$). La magnetostricción es *isotrópica* (por lo tanto la muestra no se deforma) para las sustancias paramagnéticas y para las sustancias ferromagnéticas sometidas éstas a campos magnéticos de intensidad mayor que la de saturación. La magnetostricción depende fuertemente de la temperatura y también puede depender fuertemente de la presión en algunos casos. La cuantificación de la magnetostricción para un proceso isoterma viene dada por $\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p}$, aunque el efecto también se puede producir en un proceso adiabático.

Por otra parte, la cuantificación de los efectos magnetoelástico y piezomagnético en un proceso isoterma viene dada, respectivamente, por $\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H \neq 0}$ y $\left(\frac{\partial M}{\partial p}\right)_{T,H=0}$, aunque en ambos casos el efecto también se puede producir de manera adiabática.

Los efectos magnetostrictivo y magnetoelástico (o piezomagnético) se encuentran relacio-

nados entre sí a través de las relaciones de Maxwell

$$\left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial p}\right)_{T,H} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial H}\right)_{S,p} = -\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial p}\right)_{S,H} \quad (61)$$

obtenidas a partir del potencial de Gibbs y del potencial entalpía. Debemos indicar sin embargo, que el efecto piezomagnético es un fenómeno muy raro que sólo se observa en algunos antiferromagnéticos, no manifestándose en ninguna otra sustancia magnética. De ahí que, en este sentido, se diga que la magnetostricción es un proceso irreversible.

Las ecuaciones anteriores ponen de manifiesto que para aquellas sustancias cuyo volumen aumenta al magnetizarse, la magnitud de la magnetización disminuye al incrementar la presión sobre el sistema, mientras que para aquellas sustancias cuyo volumen disminuye al magnetizarse, la magnitud de la magnetización aumenta al incrementar la presión.

El *efecto magnetocalórico* provoca una variación en la temperatura del sistema cuando se varía la intensidad del campo magnético que actúa sobre él. Es evidente que la variación de temperatura provocada será diferente dependiendo de cómo se lleve a cabo el proceso termodinámico de variación de la intensidad del campo magnético H . Al igual que sucede en los dieléctricos, este proceso resulta de particular interés cuando la variación del campo se lleva a cabo adiabáticamente y, en la práctica, este efecto se aprovecha para conseguir temperaturas muy bajas. Este proceso se conoce como **desmagnetización adiabática** (o *desimanación adiabática*).

De los efectos citados anteriormente, vamos a analizar con algo más de detalle el magnetocalórico que tiene lugar cuando se producen variaciones en la intensidad del campo magnético que actúa sobre el sistema, lo que origina una variación en la temperatura del mismo. Langevin puso de manifiesto (1907) que un cuerpo paramagnético se enfría cuando se desmagnetiza de forma adiabática. En efecto, parece intuitivo que si para magnetizar una muestra paramagnética es necesario comunicarle energía, parte de esa energía puede ponerse de manifiesto en forma de calor desprendido. Una vez que se alcanza el equilibrio térmico con el entorno, la desimanación pondrá en juego un calor de igual valor y signo opuesto. Si la operación es adiabática, este calor debe ser cedido por la propia muestra, lo que hará que se enfríe.

Vamos entonces a tratar de establecer la variación de temperatura producida en una sustancia magnética como consecuencia de una variación *adiabática* de la intensidad del campo

magnético aplicado, entre H y 0 . Dicha variación viene caracterizada por $\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p}$ y sabemos además que

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = - \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_{H,p}$$

y si tenemos en cuenta la relación de Maxwell

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{H,p} = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p}$$

obtenemos

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = - \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{H,p} = - \frac{T}{C_{H,p}} \left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{H,p} \quad (62)$$

Dado que el calor específico $c_{H,p}$ es siempre positivo, el signo de $\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{H,p}$ determina el signo de la variación de temperatura. Para sustancias *diamagnéticas*, la variación dada por la expresión anterior es nula

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = 0 \quad (63)$$

con lo cual para estas sustancias, una variación adiabática del campo magnético no provoca variación alguna de temperatura en el sistema.

Para sustancias *paramagnéticas* y *ferromagnéticas*, de acuerdo con las ecuaciones (50) y (54), resulta

$$\left(\frac{\partial \mathcal{M}}{\partial T}\right)_{H,p} < 0 \quad (64)$$

lo que nos indica que la magnetización disminuye cuando la temperatura aumenta. En este caso, la ecuación (62) nos conduce a

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} > 0 \quad (65)$$

por lo que, si aislamos adiabáticamente una sustancia *para* o *ferromagnética*, su temperatura

aumenta cuando se incrementa la intensidad del campo magnético en el que se encuentra localizada, es decir, cuando se magnetiza, o viceversa, *si la intensidad del campo magnético disminuye, también lo hará la temperatura de la sustancia.*

Para obtener la variación de temperatura al desmagnetizar adiabáticamente la muestra debemos integrar la expresión (62) entre H y 0 , para lo cual es necesario conocer tanto $c_{H,p}$ como $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,p}$ en función de T y de H . Esta última derivada es conocida tanto para materiales paramagnéticos, ec. (52) a temperaturas no muy bajas, como ferromagnéticos, ec. (54). La expresión de $c_{H,p}$ (como veremos en su momento) para sustancias *paramagnéticas* que verifican la ley de Curie toma la forma

$$c_{H,p} = \frac{1}{T^2} (A + \mu_0 CH^2) \quad (66)$$

Teniendo todo esto en cuenta, integrando la ecuación (62) para sustancias *paramagnéticas*, obtendríamos la variación de temperatura producida en la desimanación

$$\left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_{S,p} = -\frac{T}{\frac{1}{T^2} (A + \mu_0 CH^2)} \left(-\frac{C}{T^2}\right) H dH \quad (67)$$

lo que nos conduce a

$$\frac{dT}{T} = \frac{H}{A + \mu_0 CH^2} dH \quad (68)$$

esta expresión no sería válida para temperaturas extremadamente bajas, pues en este caso no se verificaría la ley de Curie.

Por otra parte, debido al hecho de que una magnetización (o desmagnetización) adiabática puede llevarse a cabo experimentalmente con elevada precisión, el efecto magnetocalórico se emplea para producir temperaturas muy bajas, inferiores a 1K, utilizando sustancias paramagnéticas. En base a todo lo expuesto, P. Debye y W.F. Giauque propusieron la desmagnetización adiabática de ciertas sales paramagnéticas (sulfato de gadolinio) para obtener temperaturas por debajo de 1K. Este proceso es más eficaz como método de enfriamiento cuando el cuerpo ya está inicialmente a una temperatura baja. Por ello se emplea para obtener temperaturas absolutas de milésimas de Kelvin, desmagnetizando una sal paramagnética inicialmente colocada en un recinto enfriado por He a baja presión, que permite alcanzar 1K ó 2K.

Sin embargo, teniendo en cuenta el Tercer Principio de la Termodinámica, a una temperatura próxima a 0K la susceptibilidad magnética se hace independiente de la temperatura y, en consecuencia, el efecto magnetocalórico desaparece. En la actualidad, empleando la desmagnetización adiabática, se alcanzan temperaturas del orden de 0.001K. Para obtener temperaturas más bajas, hasta 10^{-6} K, se emplea la desmagnetización nuclear.

5.9 Superconductividad

La superconductividad es un estado de la materia que presentan ciertos materiales -metales puros y sus aleaciones y algunas sales paramagnéticas- en el cual su resistencia eléctrica es nula y además el campo magnético externo no puede penetrar en su interior. Se denominan superconductores a las sustancias en las que se observa esta combinación de efectos eléctricos y magnéticos. Este fenómeno fue descubierto por H. Kamerlingh Onnes al analizar la dependencia de la resistencia eléctrica del mercurio con la temperatura en las proximidades del cero absoluto, observando que a 4,15K la resistividad del metal se hacía bruscamente nula.

Para unas *condiciones dadas* de la presión y de la intensidad del campo externo que actúan sobre la muestra, la transición del estado conductor normal al de superconductor ocurre cuando se enfrían las sustancias que lo presentan por debajo de cierta temperatura, denominada **temperatura crítica del superconductor**, T_c , cuya magnitud depende de la sustancia estudiada (wolframio 0,012K, niobio 9,46K ó 23,30K para Nb_3Ge). A la temperatura crítica la resistencia eléctrica de la sustancia cae bruscamente desde un valor finito a cero, por lo que, evidentemente, no habrá disipación de energía al pasar la corriente eléctrica a través de este tipo de sustancias.

La confirmación experimental de este hecho la encontramos en que al establecer una corriente en un anillo superconductor, ésta persiste durante largo tiempo (años) sin una reducción apreciable, lo que pone de manifiesto que la resistencia eléctrica es nula.

La otra propiedad adicional de las sustancias superconductoras, que no es una consecuencia de que la resistividad sea nula, es que si se modifica la temperatura del sistema, manteniendo constante el campo aplicado, al alcanzar la temperatura de transición pasan del comportamiento paramagnético a diamagnético perfecto, es decir, se magnetiza en sentido inverso al vector intensidad del campo magnético de tal forma que la inducción magnética en el interior

del superconductor se hace nula, $0 = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M})$. Hay un cambio en la configuración del campo externo de la situación (a) a la (b), tal como se indica en la figura 3.

Esta "expulsión" del campo externo se denomina *efecto Meissner* y se puede poner de manifiesto, por ejemplo, haciendo levitar un imán sobre el superconductor sumergido en nitrógeno líquido. Todo superconductor es un conductor perfecto, pero no todo conductor perfecto es superconductor, la diferencia está en el efecto Meissner, si bien todavía no se han encontrado conductores perfectos que no sean superconductores.

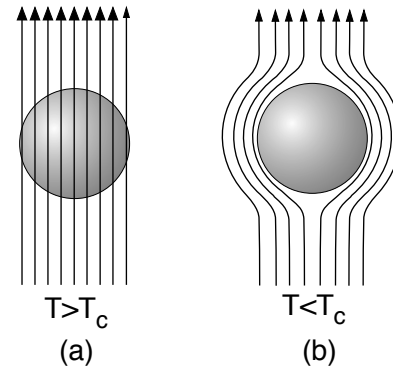


Fig. 3: Efecto Meissner

La principal aplicación de la superconductividad es la producción de grandes campos magnéticos, tanto de gran intensidad del campo magnético como de gran tamaño por el espacio en el cual actúa el campo. Estos campos magnéticos intensos se emplean en laboratorios de investigación, donde es común ver pequeños electroimanes superconductores que sirven para producir campos magnéticos con intensidades del orden de 10^4 A/m, también se utilizan electroimanes superconductores para generar campos magnéticos altamente estables, útiles en los estudios de resonancia magnética nuclear y de microscopía electrónica de alta resolución, se emplean también en las cámaras de burbujas que sirven para la detección de partículas ... Por otro lado, se están comenzando a utilizar electroimanes superconductores para la levitación de trenes de transporte de pasajeros o de carga, con lo que se espera que en un futuro no muy lejano el impacto económico y social de los motores basados en esta tecnología sea relevante.

Dado que la temperatura crítica del superconductor depende de la presión y de la intensidad del campo magnético externo, podemos representar la curva de equilibrio conductor-superconductor en un diagrama de fases en el plano H-T, a una presión dada, tal como se muestra en la figura 4, representación que es análoga al diagrama p-T para el

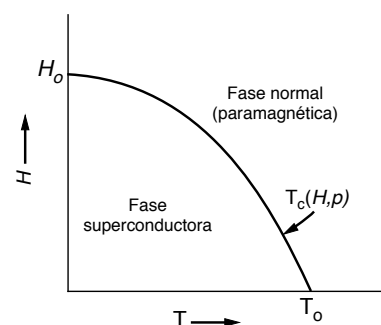


Fig. 4: Diagrama de fases conductor-superconductor

cambio de fase de un sistema expansivo simple.

El valor de H para el que tiene lugar la transición a una T_c se denomina **campo crítico del superconductor**, H_c . Para todos los materiales que presentan esta transición y que han sido estudiados, se ha encontrado que la tangente a la curva de equilibrio tiene pendiente nula a $T_c=0$, de acuerdo con el postulado de Nernst, es decir $(\frac{dH_c}{dT_c})_{H=0,p} = 0$, y tiene pendiente negativa para el resto de la curva, $(\frac{dH_c}{dT_c})_{H \neq 0,p} < 0$. El corte de la curva de equilibrio a $H_c=0$ se nota por T_0 (para valores superiores a T_0 no se produce la transición) y el corte a $T_c=0$ se nota por H_0 .

La ecuación de esta curva es análoga a la de Clausius-Clapeyron para sistemas expansivos simples y, al igual que entonces, dicha ecuación se puede obtener de la condición de igualdad entre las entalpías libres de las dos fases consideradas. Así, si notamos con n a la fase conductora normal y con s a la fase superconductor, tenemos

$$-S^{(n)} dT_c + V^{(n)} dp_c - \mu_0 \vec{\mathcal{M}}^{(n)} \cdot d\vec{H}_c = -S^{(s)} dT_c + V^{(s)} dp_c - \mu_0 \vec{\mathcal{M}}^{(s)} \cdot d\vec{H}_c$$

Para el caso más interesante de que la presión se mantenga constante, $p=\text{cte}$, la curva de equilibrio toma la forma

$$\frac{d\vec{H}_c}{dT_c} = - \frac{S^{(n)} - S^{(s)}}{\mu_0 (\vec{\mathcal{M}}^{(n)} - \vec{\mathcal{M}}^{(s)})} \quad (69)$$

De acuerdo con el efecto Meissner tenemos que para la fase superconductor $\vec{\mathcal{M}}^{(s)} = -V^{(s)} \vec{H}_c$, mientras que para la fase normal el momento magnético es muy pequeño (característico de los materiales paramagnéticos), con lo cual $\vec{\mathcal{M}}^{(n)} = 0$, por lo que de la ecuación anterior resulta

$$S^{(n)} - S^{(s)} = -\mu_0 V^{(s)} \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT_c} \quad (70)$$

expresión que pone de manifiesto que el calor latente de transición es

$$L = T^{(c)}(S^{(n)} - S^{(s)}) = -\mu_0 T_c V^{(s)} \vec{H}_c \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT_c} \quad (71)$$

Debemos indicar que tanto el calor latente como la diferencia de entropías se anulan para T_0 y H_0 . En $T_c = T_0$, es decir $H_c = 0$, la transición de fase no va acompañada de un efecto térmico y en este caso la transición conductor-superconductor en ausencia de campo magnético es una transición de fase de segundo orden según Ehrenfest (veremos luego que el salto de la capacidad calorífica en la transición es finito). La transición cuando $H_c \neq 0$ sí va acompañada

de efecto térmico, siendo entonces una transición de primer orden.

Si diferenciamos la ecuación (70) respecto a T_c , a lo largo de la curva de coexistencia, podemos extraer una consecuencia adicional

$$\frac{dS^{(n)}}{dT_c} - \frac{dS^{(s)}}{dT_c} = -\mu_0 V^{(s)} \vec{H}_c \cdot \left(\frac{d^2 \vec{H}_c}{dT_c^2} \right) - \mu_0 V^{(s)} \left(\frac{d\vec{H}_c}{dT_c} \right)^2 \quad (72)$$

y por otro lado, si expresamos $S(T, p, \vec{H})$, nos permite escribir si la presión se mantiene constante

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T} dT + \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial T} \right)_{p,H} \cdot d\vec{H}$$

con lo cual

$$\frac{dS^{(n)}}{dT_c} = \frac{C_{p,H}^{(n)}}{T_c} + \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}^{(n)}}{\partial T_c} \right)_{p,\vec{H}} \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT_c} \simeq \frac{C_{p,H}^{(n)}}{T_c}$$

$$\frac{dS^{(s)}}{dT_c} = \frac{C_{p,H}^{(s)}}{T_c} + \mu_0 \left(\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}^{(s)}}{\partial T_c} \right)_{p,\vec{H}} \cdot \frac{d\vec{H}_c}{dT_c} \simeq \frac{C_{p,H}^{(s)}}{T_c}$$

puesto que $\vec{\mathcal{M}}$ en la fase normal es muy pequeño, dado que χ_m es del orden de $10^{-5} - 10^{-6}$, y en la fase superconductor es despreciable, dado que $\vec{\mathcal{M}}^{(s)} = -V^{(s)} \vec{H}_c$ y la derivada $\left(\frac{\partial \vec{\mathcal{M}}}{\partial T_c} \right)$ se realiza a \vec{H} constante. Por lo tanto, de todo lo anterior, se deduce que la discontinuidad (ó salto) en la capacidad a calorífica en la transición viene dada por

$$C_{p,H}^{(s)} - C_{p,H}^{(n)} = \mu_0 V^{(s)} T_c \left[\vec{H}_c \cdot \left(\frac{d^2 \vec{H}_c}{dT_c^2} \right) + \left(\frac{d\vec{H}_c}{dT_c} \right)^2 \right] \quad (73)$$

expresión que se conoce como *ecuación de Rutgers*. El primer término del segundo miembro es negativo y el segundo positivo. El término negativo predomina a temperaturas bajas por lo que la capacidad calorífica en el estado normal es mayor que en el estado de superconductor. En el punto $\vec{H}_c = 0$ y $T_c = T_0$ el primer término se anula por lo que la capacidad calorífica en el estado de superconductor es mayor que en el estado normal, siendo entonces $\Delta C_{p,H}$ finito, como corresponde a las transiciones de segundo orden según Ehrenfest, tal como indicamos antes.

La curva típica mostrando la dependencia de la capacidad calorífica $C_{p,H}$ con la temperatura se representa en la figura 5, donde se pone de manifiesto la discontinuidad que presenta en la transición

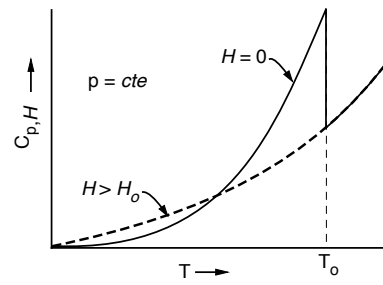


Fig. 5: Variación del calor específico con la temperatura en la transición conductor-superconductor