Termodinámica **Curso 2022**

Trabajo práctico N° 7

Sistemas Magnéticos - Superconductividad 03/11/22

Constantes útiles: $R \approx 8{,}31\ Joule/(molK)$; $\mu_B = 9,274 \times 10^{-24}\ JT^{-1}$; $N_A = 6,022 \times 10^{23}\ Mol^{-1}$, $k = 1{,}38 \times 10^{-23} J/K$

Problema 1. Suponga que la ecuación fundamental de una sustancia paramagnética está dada por la siguiente expresión

$$U(S, m, N) = NRT_0 e^{\left(\frac{S}{NR} + \frac{m^2}{2N^2A}\right)}$$

donde T_0 y A son dos constantes positivas.

a) Muestre que es una ecuación homogénea de grado 1.

b) Obtenga las ecuaciones de estado y muestre que la energía no depende de m, es decir $U = U(T, N)$, y que la magnetización m cumple con la ley de Curie.

c) Halle la susceptibilidad magnética molar isotermica $\chi_T \equiv \left.\frac{1}{N}\frac{\partial m}{\partial H}\right|_T$ y el calor específico a magnetización constante. ¿Es estable el sistema?

Problema 2. A temperaturas altas y campos magnéticos bajos, cierta sustancia magnética aislante (por ejemplo, un óxido de Fe o Gd) cumple con la *Ley de Curie*, esto es la susceptibilidad por unidad de volumen $\chi_T = C/T$ y por ende también cumple $M(H, T) = C\frac{H}{T}$. Un valor típico para la *constante de Curie* es $C = 0{,}2K$. Para esta sustancia pruebe que:

a) Solamente por debajo de $T \approx 2K$ tiene sentido diferenciar entre el campo aplicado $B_e = \mu_0 H$ y el campo local dentro de la muestra.

b) La energía interna y la capacidad calorífica a magnetización constante C_m dependen solamente de la temperatura.

c) La entropía disminuye cuando se aumenta la intensidad de campo magnético a temperatura constante.

Problema 3. Una sustancia paramagnética que obedece la ley de Curie es sometida a un campo magnético H. Suponiendo que el campo se apaga adiabáticamente es posible conseguir que su temperatura disminuya. Para ello estudiamos una función respuesta magnética.

a) Mostrar que, en condiciones adiabáticas, el coeficiente de la respuesta dado por la relación $dT = \alpha\, dH$ resulta:

$$\alpha = -\frac{\mu_0 T}{c_H}\left.\frac{\partial M}{\partial T}\right|_H.$$

De este modo, sabiendo la ecuación de estado magnética $M(T, H)$ y el calor específico por unidad de volumen a campo constante $c_H(T, H)$, es posible calcular el cambio de temperatura dado por un cambio en el campo magnético. *[Ayuda]: en forma análoga al tratamiento dado al dispositivo de Joule-Thompson evalúe* $\left.\frac{\partial T}{\partial H}\right|_S$.

b) Considerar el calor específico por unidad de volumen c_H como una función de T, H y su diferencial $dc_H(T, H)$. Mostrar que esta cantidad puede calcularse por medio de la expresión:

$$c_H(H, T) = T\mu_0 \int_0^H \frac{\partial^2 M}{\partial T^2}\bigg|_H dH + c_H(T, 0).$$

c) En un cierto rango de temperaturas y campo magnético, la susceptibilidad de cierto material puede ser descripta aproximadamente por la Ley de Curie. Suponga además que su calor específico volumétrico a campo nulo, en el rango de temperaturas relevante, cumple con $c_H(T, 0) = b/T^2$. Encontrar una expresión para el cociente de temperaturas inicial y final T_f/T_i.

Problema 4. Cuando un material con partículas de espín 1/2 con momentos magnéticos μ_B (no confundir con la permeabilidad del material) se coloca en un campo magnético B[1], los niveles de energía se separan en $\pm\mu_B B$. Si las partículas son independientes, puede demostrarse que la ecuación de estado magnética viene dada por [2]:

$$m_r = tanh\left(\frac{\mu_B B}{kT}\right)$$

donde $m_r = m/m_{sat}$ es la magnetización relativa a la máxima magnetización posible $m_{sat} = NN_A\mu_B$ y $k = R/N_A$ es una constante (N_A es el número de Avogadro).

a) Grafique cualitativamente $m_r(B)$ y verifique que para $\frac{\mu_B B}{kT} << 1$ (pequeños campos y altas temperaturas) vale la ley de Curie. Calcule la susceptibilidad isotérmica y en base a está analice la estabilidad del sistema.

b) ¿Cuál es la condición para tener al paramagneto en régimen no lineal cercano a la saturación?

c) Los campos más grandes que se obtienen en un laboratorio normalmente son del orden de $B = 1T$. Sabiendo que μ_B es el magnetón de Bohr ¿Qué temperaturas serán necesarias para obtener este régimen disitinto de la ley de Curie?

Problema 5.(*) Suponiendo que las partículas interactúan tendiendo a alinearse unas con otras, puede modificarse la ecuación anterior sumando al campo externo un campo efectivo interno $B_{int}(m)$ debido a los vecinos proporcional a m (aproximación de Campo Medio) resultando la ecuación:

$$m_r = tanh\left(\frac{\mu_B B + \mu_B B_{int}(m_r)}{kT}\right)$$

siendo $B_{int} = \lambda\mu_0 M_{sat} m_r$ en donde λ es una constante adimensinonal que mide la intensidad del acoplamiento con los vecinos y consideramos la magnetización de saturación por unidad de volumen $M_{sat} = NN_A\mu_B/V$ constante. Notemos que el campo debido a los vecinos se puede escribir como $B_{int} = B_{max}m_r$ siendo $B_{max} = \lambda\mu_0 M_{sat}$ el máximo campo interno. Esta ecuación autoconsistente se resuelve numéricamente.

a) *Campo nulo:* tome el caso sin campo $B = 0$. Definiendo $\theta \equiv \mu_B B_{max}/k$ y $t \equiv T/\theta$, la ecuación de estado se escribe $m_r = tanh(m_r/t)$.

   Tomando valores de temperatura tales que $t = 0,01; 0,02..,2$, resolver la magnetización iterando en la forma $m_r(n+1) = tanh(m_r(n)/t)$ y a partir del valor inicial $m_r(0) = 0,5$. Después de n_{max} pasos se logra la autoconsistencia del campo efectivo y la solución aproximada para cada t es $m_r = m_r(n_{max})$. Grafique los resultados obtenidos en la forma m_r vs t.

[1] Aquí por simplicidad llamamos B al campo externo $B \equiv B_e = \mu_0 H$.

[2] ver Statistical Mechanics R. Kubo, Capítulo 1, ejemplo 10 en página 49.

b) ¿Cómo se modifican los resultados si el valor inicial es $m_r(0) = -0{,}5$? ¿y si $m_r(0) = 0$?

c) *Campo no nulo*: definiendo $B_r = B/B_{max}$, estudiar la magnetización reducida m_r en función del campo reducido B_r para distintas isotermas $t > 1$ ($T > \theta$).

d) Idem del punto anterior pero con $t < 1$ ($T < \theta$) ¿Varían los resultados con la condición inicial $m_r(0) > 0$, $m_r(0) < 0$ y $m_r(0) = 0$? ¿Y en el inciso anterior c)?

e) Representar el Diagrama de Fase en el plano (B, T) indicando las transiciones de fase y su orden. Comparar con el del agua en la región líquido-gas.

Problema 6.

a) Grafique las isotermas del problema anterior, dadas por la ecuación de estado, expresando el campo reducido función de m_r, es decir en la forma $B_r(m_r)$ ¿En que zona es estable el sistema?

b) Grafique esta solución analítica junto con la solución del punto d) del problema anterior.

Superconductores de Tipo 1. La superconductividad es un estado de equilibrio termodinámico, que ocurre a bajas temperaturas ($T_c(Pb) \approx 7{,}2\ K$; $T_c(Hg) \approx 4{,}2\ K$). La propiedad que la define (el *efecto Meissner*) es de características magnéticas: la expulsión completa del campo de inducción magnético, o *diamagnetismo perfecto*. Hasta ahora hemos estudiado materiales tan débilmente magnéticos que $B \approx B_e = \mu_0 H$. El estado superconductor implica $B = 0$ o, de otra manera, $M = -H = -B_e/\mu_0$. La superconductividad es destruida al aplicar un campo magnético lo suficientemente intenso; el valor de este *campo crítico* $B_e = B_c(T)$ depende de la temperatura.

Problema 7. La curva de la transición de fase del estado normal al estado superconductor viene dada por:

$$B_c(T) = B_c(0)\left[1 - \left(\frac{T}{T_c}\right)^2\right],$$

donde $B_c(0)$ y T_c son dos constantes que dependen del material.

a) Grafique el diagrama de fases B_e *vs* T para la superconductividad del mercurio ($B_c(0) \approx 42mT$ y $T_c \approx 4,2K$)). Indique la fase normal y la superconductora. Grafique la magnetización M para una isoterma $T = T_0$ con $T_0 < T_c$ en función de B_e. Grafique la magnetización para un campo constante $B_e = B_o$ con $B_e < B_o$ en función de T.

b) A partir del energía libre de Gibbs magnética [3] $G(T, B_e, V) = U - TS + B_e\ m$ establecer una expresión para el calor latente L de la transición en función de la temperatura T y las constantes $B_c(0)$ y T_c. *[Ayuda]: obtener la ecuación de Clausius-Clapeyron.*

c) Calcular la variación de entropía $\Delta s = s_n - s_s$ y del calor específico $\Delta C = C_n - C_s$ por unidad de volumen entre los estados superconductor y normal sobre la curva de coexistencia. ¿Cuál es el orden de la transición de fase en esta curva? ¿Cuánto vale el límite de Δs cuando $T \to 0$?

d) ¿Cuál es la temperatura a la cual $B_c(T) = 0$? ¿Cuánto valen para esta temperatura Δs y ΔC? ¿Cuál es el orden de la trancisión en este punto? ¿Cuánto vale el exponente del calor específico? Inidique los tipos de transición en el diagrama de fase del inciso a).

[3] Al tomar G sin el término +PV ignoramos los efectos que producen los cambios de volumen y presión.