

Aplicaciones de Termodinámica. Superconductividad.

J. Güémez

Departamento de Física Aplicada,
Universidad de Cantabria
E-39005 Santander.

Diciembre 12, 2003

1 Introducción.

La conductividad eléctrica es una de las magnitudes que más ampliamente varía en la naturaleza. Los materiales pueden diferir en su conductividad en un factor 10^{20} en condiciones normales (ver Fig. 1). Los conductores metálicos como el cobre, aumentan su conductividad al disminuir la temperatura (su resistencia aumenta al aumentar la temperatura). Sin embargo, en otros materiales, como en el silicio puro, un semiconductor, o en el vidrio, una sustancia amorfa, la conductividad disminuye al disminuir la temperatura (la resistencia disminuye al aumentar la temperatura).

Por *superconductividad* se entiende un estado especial de ciertos materiales puros y aleaciones en el cual la resistencia eléctrica del metal o la aleación es cero. Estos materiales en los cuales se observa este estado de conducción sin resistencia eléctrica se denominan *superconductores*. Este fenómeno fue observado por vez primera por Kammerling-Onnes en 1911 cuando estudiaba la dependencia de la resistencia eléctrica del mercurio con la temperatura a temperaturas del orden de 5 K.

Aunque en sus comienzos esta fenomenología fue observada en metales, en la actualidad se observa superconductividad en materiales del tipo óxido de cobre, calcio, bario y talio, Tl-Ba-Ca-Cu-O, con temperaturas del orden de 125 K como temperatura a la que desaparece la resistencia eléctrica del material. Es interesante señalar que

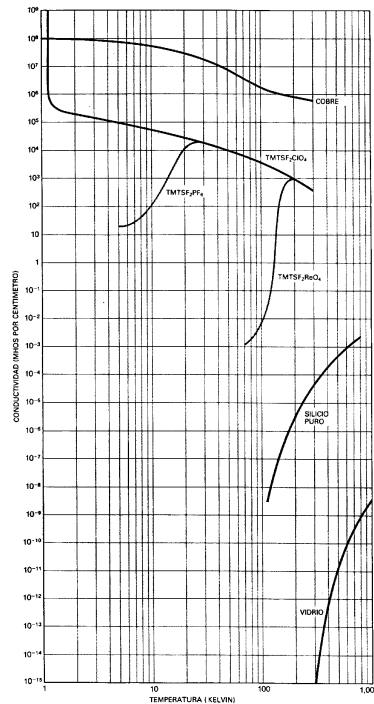


Figura 1: Variación de la conductividad eléctrica con la temperatura para distintos materiales. (K. Bechgaard, D. Jérôme, *Superconductores orgánicos*, Investigación y Ciencia, **72**, 20 Septiembre (1982))

la variación de la presión puede transformar un material conductor en superconductor.

La transición de un superconductor a su estado normal de resistencia eléctrica no nula tiene lugar cuando el superconductor se calienta por encima de una cierta temperatura. Esta temperatura se denomina *temperatura crítica* y es particular de cada sustancia superconductor. Hasta donde llegan las investigaciones, la resistencia eléctrica por debajo de esta temperatura crítica es idénticamente cero, y no sólo muy pequeña. Ver Fig. 2. La ausencia de resistencia puede demostrarse estableciendo una corriente en un anillo de metal superconductor y eliminando después las baterías o fuente de potencia. Incluso después de transcurrido un año la corriente, *corriente persistente*, sigue circulando sin disminución apreciable de su valor.

Dentro del error experimental se obtienen resistividades del orden de $\approx 10^{-18} \Omega \cdot \text{cm}$, que puede compararse con la resistividad del cobre, $1,55 \times 10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}$.

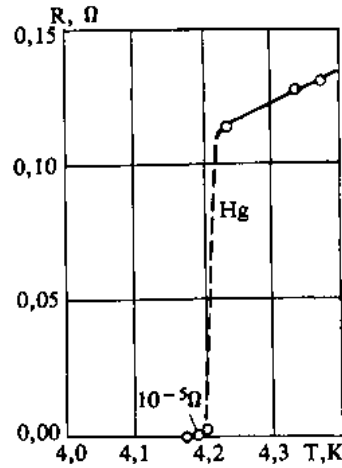


Figura 2: Variación de la resistencia del mercurio con la temperatura. La temperatura crítica del mercurio es ≈ 4 K. (V. Edelman, *Cerca del cero absoluto*, Editorial Mir, Moscú (1986))

Hasta el momento han demostrado ser superconductores unos veinticinco elementos y varios miles de aleaciones y compuestos. En la Tabla 1 se muestran algunos de estos elementos y sus T_C experimentales. El estudio de la posición de los elementos superconductores sobre la Tabla Periódica de los Elementos no proporciona ninguna clave sencilla que pueda ayudar a explicar el fenómeno, aunque los metales con un sistema relativamente sencillo de electrones cuasi-libres, como son los metales nobles y los alcalinos, no se vuelven superconductores. El valor de T_C más alto para un elemento es del orden de 9 K para el niobio, seguido del plomo con 7,22 K. Uno de los valores más bajos es el del wolframio, con 0,01 K. El valor más elevado, hasta hace muy poco, era algo superior a 125 K y corresponde a un material de tipo cerámico óxido de cobre, calcio, bario y talio, Tl-Ba-Ca-Cu-O.

2 Diagrama de fases.

Cuando a un superconductor en su estado superconductor se le aplica un campo magnético suficientemente fuerte, a ($T \leq T_C$), se destruye la superconductividad y el campo magnético penetra en el interior de la sustancia, que pasa a su estado normal a pesar de encontrarse a temperaturas por debajo de la crítica. Cuanto menor es la temperatura del sistema, mayor debe ser el campo magnético aplicado para lograr destruir el estado superconductor. En la Fig. 3 cada curva separa el dominio en el que el metal es superconductor de aquel en el que es normal, y determina las temperaturas y los campos en los que se produce la transición. Por debajo de cada curva el material es superconductor.

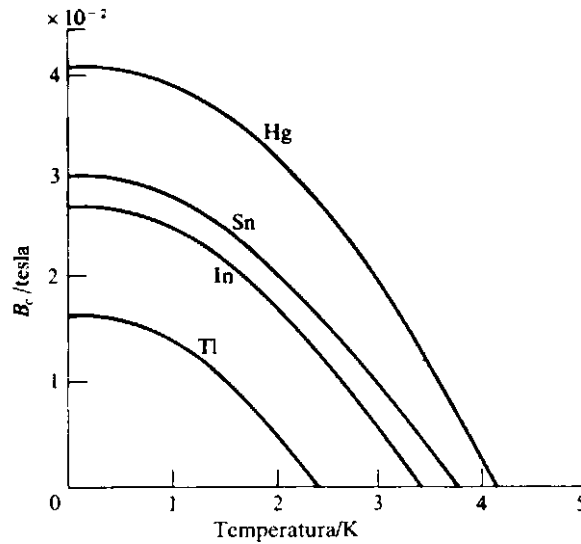


Figura 3: Diagrama de fases conductor-superconductor. Curva mostrando la dependencia del campo crítico, B_C , con la temperatura para diferentes elementos. Por debajo de la curva los metales son superconductores, siendo conductores normales por encima de la misma. (H. M. Rosenberg, *El Estado Sólido*, Alianza Universidad Textos, Alianza Editorial, Madrid (1991))

La relación entre $H_C(T)$, o intensidad de campo magnético (o la inducción magnética $B_C(T)$), que son necesarios para eliminar la superconductividad a una temperatura T , ($T \leq T_C$), se puede aprox-

imar mediante una expresión empírica del tipo

$$H_C(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right], \quad (1)$$

que da una dependencia cuadrática de la intensidad de campo magnético (o de la inducción magnética) con la temperatura. Ver Fig. 3 donde se muestran algunas de estas curvas para diferentes metales. Obviamente, para $T = T_C$, $H_C = 0$. Por otra parte $H_C = H_0$ para $T = 0$ y puesto que no se puede alcanzar $T = 0$ K, esta constante H_0 debe ser obtenida mediante extrapolación. En la Tabla 1 se adjuntan algunos parámetros característicos T_C y H_0 para algunos metales superconductores.

<i>Elemento</i>	T_C /K)	H_0 / A·m ⁻¹
Aluminio	1,20	8 437,6
Cadmio	0,56	2 292,5
Estaño	3,730	24 238,2
Galio	1,09	4 004
Indio	3,37	21 412,4
Mercurio	4,152	32 874,8
Niobio	9,3	206 960
Osmio	0,66	5 174
Plomo	7,22	64 078
Rutenio	0,49	3 662
Talio	2,4	13 612
Tántalo	4,4	77 610
Vanadio	5,3	95 520
Zinc	0,88	4 179

Tabla 1: Valores de T_C y H_0 , EC.(1), para algunos elementos superconductores. (V. V. Sychev, *Complex Thermodynamic Systems*, Consultants Bureau, New York (1973))

Hay que destacar que la curva $H_C(T)$ tiene tangente horizontal $dH_C(T)/dT = 0$ para $T = 0$, lo que se sigue de la forma empírica de la ecuación. Esto tendrá importancia en relación con el Tercer Prin-

cipio de la Termodinámica referido a estos sistemas. Por el contrario, $dH_C(T)/dT \neq 0$ para $T = T_C$.

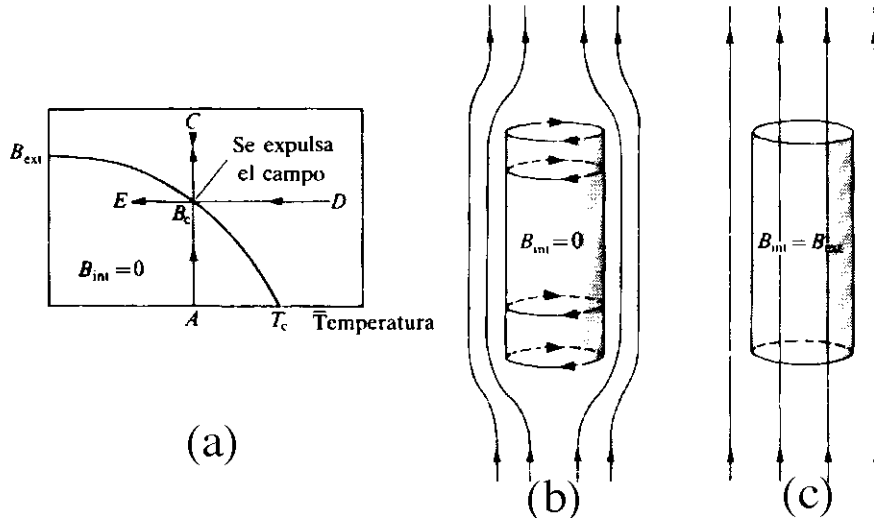


Figura 4: Efecto Meissner. (a) Diagrama de fases mostrando la región en la que $B_{int} = 0$ debido a la cancelación del campo B_{ext} por el campo generado por las corrientes circulantes. (b) Estado superconductor. (c) Estado normal. (H. M. Rosenberg, *El Estado Sólido*, Alianza Universidad Textos, Alianza Editorial, Madrid (1991))

Aunque la resistencia eléctrica nula es la propiedad más importante de los estados superconductores, una segunda característica importante es el hecho de que el campo magnético externo no puede penetrar dentro del superconductor en su estado superconductor. *El campo magnético es expulsado del material superconductor*, lo que se conoce como *efecto Meissner*. Ver la Fig.4. La permeabilidad magnética de un superconductor es $\mu = 0$, pues $B = \mu\mu_0 H = 0$. Si se aplica a un superconductor un campo externo, con B_{ext} menor que un cierto valor B_C , se inducirá una corriente persistente en una dirección tal que se oponga al efecto del campo aplicado. El campo generado por esta corriente cancelará exactamente a B_{ext} . La corriente persistente inducida se ve limitada a una capa superficial de espesor finito, pero $B_{int} = 0$. Si se aumenta el campo externo, cuando alcance el valor B_C , el campo externo y el interno se igualan $B_{int} = B_{ext}$. Este es un efecto reversible y si se reduce de nuevo el campo externo, se

vuelve a $B_{\text{int}} = 0$. Los mismos efectos se logran si a campo externo $B_{\text{ext}} > B_C$ se va disminuyendo la temperatura, alcanzándose una temperatura tal que se expulsa el campo.

En este sentido, un superconductor en su estado de superconducción es un *diamagnético perfecto*, pues teniendo en cuenta que los sistemas diamagnéticos se oponen al campo externo aplicado, en este caso logran anular en su interior dicho campo externo. Debe tenerse en cuenta que este efecto diamagnético se debe a corrientes circulando en la superficie del material, por lo que no está originado por un mecanismo atómico.

Puesto que

$$B_{\text{int}} = \mu_0 H + \mu_0 J_s = B_{\text{ext}} + \mu_0 J_s, \quad (2)$$

al ser $B_{\text{int}} = 0$, la magnetización en un estado superconductor $M_s = J_s V$ se relaciona con la intensidad de campo externo aplicado como

$$J_s = -H; \quad M_s = -HV = -Hv_s \quad (3)$$

donde v_s es el volumen molar del superconductor. De esta relación se sigue que la susceptibilidad magnética en un superconductor en su estado de superconducción es

$$\chi_s = -1 \quad (4)$$

Por tanto $\chi_s = -1$, $J_s = -H$ ($M_s = -Hv_s$), $B_s = 0$.

Cuando el superconductor se encuentra en su estado normal ($T > T_C$), el campo magnético penetra en su interior y el superconductor es un diamagnético o paramagnético ordinario. En este estado la susceptibilidad magnética es tan pequeña que se puede suponer que en su estado normal un superconductor tiene susceptibilidad magnética nula, $\chi_n = 0$. Por tanto, $J_n = 0$ ($M_n = 0$) y $B_n = \mu_0 H$.

3 Transición superconductor-conductor.

El estudio termodinámico de la transición normal-superconductor pone de manifiesto la importancia de elegir el potencial termodinámico adecuado en cada circunstancia. Para un sistema a volumen constante y en contacto con un foco a temperatura T y un campo magnético de intensidad H , la condición de equilibrio termodinámico implica el

mínimo de la función $\Phi^m = U - TS - \mu_0 HM = F - \mu_0 HM$. Para un sistema a presión P , temperatura T y campo H , el equilibrio viene determinado por el mínimo de la función $\varphi^m = U - TS + PV - \mu_0 HM = G - \mu_0 HM$.

A partir del diagrama $H - T$, de un sistema conductor-superconductor, dividido en dos partes por la curva $H_C(T)$, es evidente que a temperaturas por debajo de la crítica se puede tener tanto el estado superconductor, por debajo de la curva $H_C(T)$ como el estado normal, por encima de la curva $H_C(T)$, mientras que a temperaturas por encima de la crítica sólo puede presentarse el estado normal.

Desde este punto de vista, los estados superconductor y normal de un superconductor pueden ser considerados como dos fases termodinámicas, siendo la línea $H_C(T)$ la *línea de coexistencia* de fase en un diagrama (H, T) . Esta curva es muy similar a la línea de saturación en una transición líquido-vapor en un diagrama (P, T) .

El problema del equilibrio entre la fase normal y la superconductor de un metal es análogo a otras transiciones de fase. Puesto que se puede considerar que el volumen de esta clase de sistemas no varía¹, si el sistema se mantiene a temperatura constante, el mínimo de la energía libre magnética, Φ^m , implica que $\Delta\Phi \leq 0$. Siguiendo un razonamiento semejante al utilizado en la transición líquido-vapor, se obtiene que la condición de equilibrio entre las fases normal y superconductor a una temperatura T y campo H es

$$\Phi_n^m(T, H) = \Phi_s^m(T, H) \quad (5)$$

Esta condición se debe satisfacer a lo largo de la curva de coexistencia Ec.(1). Si ahora el campo (o la temperatura) se modifica, en dH , la temperatura (o el campo) debe, a su vez, modificarse, en un cierto dT , si se quiere seguir manteniendo el equilibrio entre fases. Puesto que se debe seguir cumpliendo la condición de equilibrio, Ec.(5),

$$\Phi_n^m(T + dT, H + dH) = \Phi_s^m(T + dT, H + dH). \quad (6)$$

Por tanto, la relación entre las variaciones de dT y dH que dejan inalterado el equilibrio entre fases será

$$d\Phi_n^m(T, H) = d\Phi_s^m(T, H). \quad (7)$$

¹En principio se considera que no hay efecto apreciable de la presión. Más adelante se estudiará este efecto en algunos sistemas.

Puesto que para un sistema magnético $d\Phi^m = -SdT - \mu_0 M dH - PdV$, se tiene que la condición Ec.(7), implica (a $V = C^{te}$)

$$-S_n dT - \mu_0 M_n dH = -S_s dT - \mu_0 M_s dH. \quad (8)$$

Reordenando esta expresión se tiene que

$$(S_n - S_s) dT = -\mu_0 (M_n - M_s) dH, \quad (9)$$

de donde se obtiene que

$$\frac{dH}{dT} = -\frac{(S_n - S_s)}{\mu_0 (M_n - M_s)}. \quad (10)$$

Esta relación es la *ecuación de Clausius-Clapeyron* para esta transición de fase. Puesto que $M_n \approx 0$ y M_s viene dado por la Ec.(3), se tiene que

$$S_n - S_s = -V_s \mu_0 H \frac{dH}{dT} = -V_s \mu_0 H_C \frac{dH_C}{dT} \quad (11)$$

pues la transición se produce a lo largo de la curva $H = H_C(T)$.

Este resultado indica que el conocimiento de la curva $H_C = H_C(T)$ proporciona (prácticamente) toda la información que se necesita para estudiar termodinámicamente el problema (si no influye la variación de la presión). Como la pendiente $dH_C/dT \leq 0$, se tiene que $S_n \geq S_s$ y la fase normal tiene mayor entropía que la fase superconductor.

Tanto los estados normales como el de superconductor pueden considerarse como estados termodinámicos bien definidos (de equilibrio termodinámico) y la transición puede estudiarse por razonamientos termodinámicos similares. Como las simetrías internas del sistema en el estado normal y en el estado superconductor son diferentes, se trata de una transición de fase de primer orden, y asociada con ella hay un calor latente, Δh_{ns} definido como

$$\Delta h_{ns} = T(S_n - S_s) \quad (12)$$

con n como estado final y s como estado inicial. Se absorbe un calor latente al pasar de la fase superconductor a la fase normal.

Si la variación de entropía entre ambas fases se relaciona con el calor latente de la transformación, entalpía molar de transformación,

lo que se puede hacer si se trata de procesos reversibles (lo que parece ser cierto), Δh_{ns} , se tiene que

$$\frac{dH_C}{dT} = -\frac{\Delta h_{\text{ns}}}{\mu_0 H_C T v_s} \quad (13)$$

Por tanto, y puesto que $dH_C/dT \leq 0$, por lo que el campo magnético crítico aumenta cuando disminuye la temperatura, se tiene que $\Delta h_{\text{ns}} > 0$, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales. Es decir, en la transición conductor - superconductor, se cede un calor latente al entorno y en la transformación superconductor-conductor, se absorbe calor por parte del cuerpo.

Para $H_C = 0$, a ($T = T_C$), el calor latente del cambio de fase se hace cero. En este punto

$$\Delta h_{\text{ns}} = 0; \quad J_n - J_s = 0; \quad s_n - s_s = 0.$$

No hay discontinuidad en las magnitudes termodinámicas, por lo que se trata de una transición de fase de segundo orden o continua. No hay saltos en las derivadas primeras de los potenciales termodinámicos, aunque sí en las segundas derivadas.

Por el contrario, para $T \neq T_C$, se tiene que

$$\Delta h_{\text{ns}} = -T H_C v_s \mu_0 \left(\frac{dH_C}{dT} \right); \quad J_n - J_s = H_C, \quad (14)$$

y

$$s_n - s_s = -H_C v_s \mu_0 \left(\frac{dH_C}{dT} \right), \quad (15)$$

por lo que hay discontinuidad en las magnitudes termodinámicas y se trata de una transición de fase de primer orden o discontinua. Hay saltos en las derivadas primeras de los potenciales termodinámicos.

Para $T = 0$ K, se tiene que $dH_C/dT = 0$, con lo que $\Delta h_{\text{ns}} = 0$ y $s_n - s_s = 0$ de acuerdo con el Tercer Principio de la Termodinámica. También para $T = T_C$ se tiene que $s_n - s_s = 0$, por lo que existe una temperatura intermedia a la cual $s_n - s_s = f(T)$ pasa por un máximo, lo que está de acuerdo con los resultados experimentales (ver Fig. 7).

Nótese que aquí se hace un uso diferente de la ecuación de Clausius-Clapeyron que en la transición líquido-vapor. En este caso, puesto

que se conoce la forma analítica de la curva $H_C = H_C(T)$, se utiliza la relación de Clausius-Clapeyron para obtener expresiones de las diferencias de entropía. En la transición líquido-vapor se utilizan las propiedades de los gases para obtener una ecuación analítica de la línea de transición, la ecuación de van t'Hoff.

Ejemplo SC.1. *Transición de fase conductor-superconductor*

La pendiente, en un diagrama (H, T) de la curva de transición conductor-superconductor para un cierto metal a $T = 10$ K es de $dH_C/dT = -12874,8 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$. El volumen molar es de $v = v_s = 7,5 \times 10^{-6} \text{ m}^3\cdot\text{mol}^{-1}$. Se va a obtener el calor latente para la transición superconductor-conductor de ese metal a esa temperatura. Para ese metal

$$H_C(T) = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_C} \right)^2 \right],$$

con $H_0 = 63\,280 \text{ A/m}$ y $T_C = 20 \text{ K}$.

En la analogía con la Ecuación de Clausius-Clapeyron para sistemas magnéticos, se tiene que

$$\frac{dH_{CT}}{dT} = -\frac{\Delta h_{ns}}{T\mu_0(J_n - J_s)}.$$

La magnetización es cero en el estado normal y en el estado superconductor

$$J_s = -v_s H_C(T)$$

por lo que

$$\frac{dH_{CT}}{dT} = -\frac{\Delta h_{ns}}{T} \frac{1}{v_s H_C(T)}$$

Despejando, se tiene que

$$\Delta h_{ns} = -v_s H_C(T) T dH_{CT} dT$$

A la temperatura de 10 K, el campo de equilibrio es de $H_C(10) = 15\,820 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$, por lo que $\Delta h_{ns} = 1,52 \times 10^4 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$.

3.1 Influencia de la presión

En algunos materiales superconductores, la presión es una variable de interés, además de la temperatura y el campo magnético. En

estos materiales, a temperaturas y presiones bajas, el material es magnético y es un aislante. A presiones mucho más elevadas, del orden de 12×10^8 Pa, el material se vuelve superconductor.

Hasta ahora se ha supuesto que volúmenes molares, v_s y v_n , eran iguales. Si ahora se consideran dos fases, superconductor, s y normal n , con volúmenes molares diferentes, $v_s \neq v_n$, en equilibrio a una temperatura T , presión P y campo magnético $H_C(T)$, la condición de equilibrio termodinámico viene dada por la igualdad de los potenciales químicos o funciones molares de Gibbs magnéticas $\varphi^m = g - \mu_0 H J$

$$\varphi_s^m(P, T, H_C) = \varphi_n^m(P, T, H_C) \quad (16)$$

Si ahora se lleva a cabo una pequeña variación de la presión, dP , a temperatura constante, el campo magnético debe variar en una magnitud dH_C tal que

$$\varphi_s^m(T, P + dP, H_C + dH_C) = \varphi_n^m(T, P + dP, H_C + dH_C) \quad (17)$$

si se quiere que se siga manteniendo el equilibrio entre las fases normal y superconductor. Mediante un desarrollo en serie se tiene que

$$\begin{aligned} \varphi_s^m(T, P + dP, H_C + dH_C) &= \varphi_n^m(T, P, H_C) \\ &+ \left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_{H,T} dP + \left(\frac{\partial \varphi}{\partial H_C} \right)_{T,P} dH_C \end{aligned} \quad (18)$$

Puesto que $d\varphi^m = -sdT + vdP - \mu_0 J dH$, teniendo en cuenta que

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial P} \right)_{H,T} = v$$

se encuentra sin dificultad que

$$\left(\frac{dH_C}{dP} \right)_T = \frac{v_s - v_n}{\mu_0(J_s - J_n)} = -\frac{1}{\mu_0 H_C} \frac{v_s - v_n}{v_s}. \quad (19)$$

Igualmente se puede obtener sin dificultad que

$$\left(\frac{dP}{dT} \right)_{H_C} = \frac{\Delta h_{ns}}{T(v_n - v_s)}. \quad (20)$$

Estas dos últimas expresiones, Ec.(19) y Ec.(20), son generalizaciones en superconductividad de la ecuación de Clausius-Clapeyron.

Los valores de dH_C/dP y de $(\partial T/\partial P)_{H_C}$ son observables experimentalmente. Se ha obtenido experimentalmente para el estaño que cuando la presión aumenta desde 1×10^5 hasta $1\,750 \times 10^5$ Pa, la temperatura de la transición desciende en 0,1 K mientras que H_C aumenta en $1114 \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}$, es decir, para el estaño $(\partial P/\partial T)_{H_C} = -0,58 \times 10^{-9} \text{ K}\cdot\text{Pa}^{-1}$ y $dH_C/dP = 6,49 \times 10^{-6} \text{ A}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{Pa}^{-1}$.

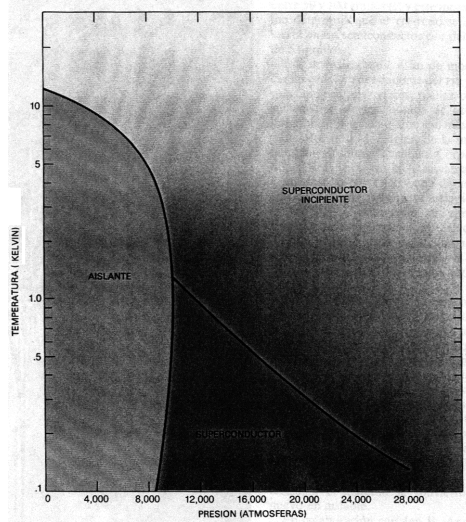


Figura 5: Diagrama de fases del compuesto orgánico $\text{TMTSF}_2\text{PF}_6$ que ilustra la respuesta típica de un superconductor orgánico a las variaciones de temperatura y presión. (K. Bechgaard, D. Jérôme, *Superconductores orgánicos*, Investigación y Ciencia, **72**, 20 Septiembre (1982))

Como se puede observar en la Fig. 5, la curva de separación de las fases aislante y superconductor tiene una pendiente muy pronunciada, debido a que los volúmenes molares de ambas fases son muy semejantes.

4 Diagramas de entropía.

A partir de la Ec.(11), puesto que $dH/dT \leq 0$, se deduce que $s_n \geq s_s$. Así pues el estado superconductor del metal tiene una entropía molar

menor y el calor latente tiene que ser absorbido por el material en la transformación de superconductor a conductor.

En un diagrama (T, s) para un sistema conductor-superconductor (o normal-superconductor) hay una región que representa la variación de entropía, a temperatura constante, entre una y otra fase. Ver Fig. 6(a).

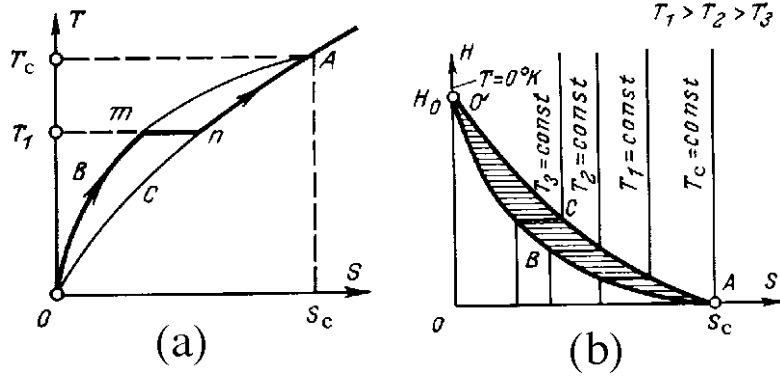


Figura 6: (a) Diagrama (T, s) para la transición conductor-superconductor en el intervalo $0 \leq T \leq T_C$. (b) Diagrama (H, S) para la transición conductor-superconductor en el intervalo $0 \leq T \leq T_C$ y a diferentes temperaturas. (V. V. Sychev, *Complex Thermodynamic Systems*, Consultants Bureau, New York (1973))

Como para $T = T_C$, $H_C = 0$, se tiene que $s_n - s_s = 0$ y puesto que $\Delta s = s_n - s_s$ tiende a cero para $T = T_C$ y para $T = 0$, la diferencia de entropías pasa por un máximo para una temperatura intermedia, como ya se ha señalado anteriormente. Ver Fig. 7

Para llevar a cabo una contrastación experimental de la teoría desarrollada, lo más sencillo es comparar las capacidades caloríficas medidas experimentalmente de los materiales normales y superconductores con los resultados teóricos. Para ello, lo primero es obtener cómo varía la entropía de estos materiales con el campo magnético aplicado.

A partir de la relación de Maxwell para un sistema magnético,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,P} = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{H,P},$$

se tiene que puesto que de acuerdo con la Ec.(3), la magnetización es

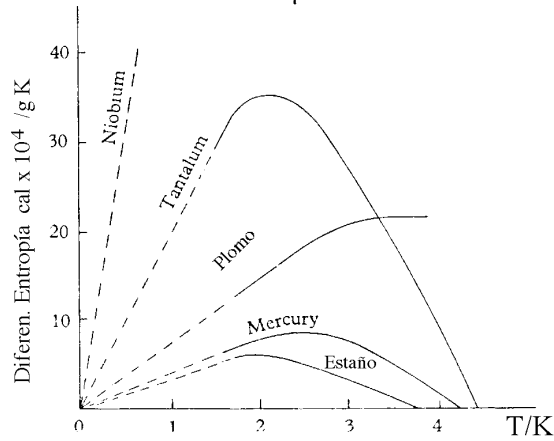


Figura 7: Diferencias de entropías en función de la temperatura para varios superconductores puros. Nótese que las diferencias de entropías son del orden de 10^{+3} R. (D. Shoenberg, *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge (1952))

independiente de T en el estado superconductor,

$$\left(\frac{\partial S_s}{\partial H}\right)_{T,P} = 0 \quad (21)$$

y la entropía de superconductor no depende de H . En la región conductora, el sistema suele ser diamagnético, $M_n \approx 0$, por lo que también

$$\left(\frac{\partial S_n}{\partial H}\right)_{T,P} = 0. \quad (22)$$

Por tanto, un diagrama (H, s) para estos sistemas tendrá la forma simple que se da en la Fig. 6(b) en la que se muestra la variación de la entropía con el campo H a diferentes temperaturas.

Las expresiones anteriores, Ec.(21) y Ec.(22), muestran que las entropías de una sustancia, tanto en su fase conductora como en su fase superconductor, no dependen del campo aplicado, sino únicamente de la temperatura,

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,P} = \frac{dS}{dT}. \quad (23)$$

Por tanto, en el diagrama (T, s) dado en la Fig. 6(a), las líneas de campo constante, $H = C^{te}$ coinciden con las curvas fronteras.

Cuando la temperatura llega al punto frontera en el que por el $H = H_C(T) = C^{te}$ le corresponde, se produce la transición entre estados conductor y superconductor.

Ejemplo SC.2. *Diferencias de entropías*

En un diagrama (entropía-temperatura) (S, T) para la transición de fase conductor-superconductor, demostrar que entre T_C y $T = 0$, la diferencia de entropías molares $s_n - s_s$ alcanza un máximo.

La diferencia entre las entropías molares en la fase normal y en la fase superconductor viene dada por

$$s_n - s_s = -\mu_0 H_C v_s \left(\frac{dH_C}{dT} \right)$$

Hay discontinuidad en las magnitudes termodinámicas y se trata de una transición de fase de primer orden o discontinua.

Esto significa que a $T = 0$, con $dH_C/dT = 0$ y a $T = T_C$, con $H = 0$, ambas entropías son iguales. Además, puesto que $dH_C/dT \leq 0$, siempre $s_s \leq s_n$.

Por tanto, en un diagrama (s, T) se tienen dos líneas curvas que se cortan en $T = 0$ y en $T = T_C$, de pendiente positiva, que representan s_s y s_n , con s_n siempre por debajo de s_s . Al aumentar la temperatura desde $T = 0$, la entropía aumenta, $\Delta s = c_s \Delta T$ por la línea s_s . Al llegar a la temperatura $T_C(H)$ sobre la línea de transición, y a temperatura constante, se produce la transición a la línea s_n , se absorbe calor y aumenta la entropía, produciéndose la transición a conductor. Al seguir aumentando la temperatura, la entropía sigue aumentando, ahora como $\Delta s = c_n \Delta T$.

Igualmente, puesto que para $T = T_C$, la diferencia de entropías entre ambas fases es cero y a $T = 0$ también es cero, es evidente que $s_n - s_s = f(T)$ pasa por un máximo. Como a su vez,

$$c_H^n - c_H^s = T \frac{d}{dT} (s_n - s_s)$$

como esa diferencia alcanza un máximo, la diferencia entre las capacidades calorífica entre $T = T_C$ y $T = 0$, cambia de signo.

Para la forma cuadrática admitida de $H_C(T)$, Ec. (1), se obtiene que

$$s_n - s_s = 2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_C^2} \left(1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right)$$

Si ahora se calcula el máximo de esta diferencia, se tiene que

$$\frac{d(s_n - s_s)}{dT} = 0 \rightarrow T_C^2 - 3T_m^2 = 0$$

de donde se obtiene que

$$T_m = \frac{T_C}{\sqrt{3}}$$

Experimentalmente se observa para el Nb que $T_C = 9,3$, y $T_m \approx 5$, por lo que se ajustan bastante bien a la expresión anterior. Ver Fig. 9, donde se observa el salto en la diferencia de capacidades caloríficas a $T = T_C$ y la igualdad de dichas capacidades a $T \approx T_C^2/3$.

5 Fórmula de Rutgers

Una medida experimental accesible relativa al comportamiento de estos sistemas superconductores es la diferencia entre sus capacidades caloríficas en las fases normal y superconductoras, por lo dichas diferencias pueden utilizarse para contrastar la teoría, como ya se ha señalado con anterioridad. En la Tabla 2 se muestran algunos valores experimentales para las diferencias entre estas capacidades caloríficas.

<i>Metal</i>	T_C /K	v / $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$(dH_C/dT)_{T=T_C}$	$c_s - c_n(\text{exp.})$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$c_s - c_n(\text{teo.})$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Pb	7,22	17,8	200	10	12,6
Ta	4,40	10,9	320	9,4	8,2
Sn	3,73	16,1	151	2,61	2,9
In	3,37	15,2	146	2,08	2,3
Tl	2,38	16,8	139	1,47	1,48
Al	1,20	9,9	177	0,71	0,46

Tabla 2: Valores $c_s - c_n$ experimentales y teóricos para algunos superconductores en $T = T_C$. (D. Shoenberg, *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge (1952))

A partir de la expresión

$$c_H^n - c_H^s = T \frac{d}{dT} (s_n - s_s),$$

es inmediato obtener que

$$c_{H,P}^s - c_{H,P}^n = v_s T \mu_0 \left[H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} + \left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right]. \quad (24)$$

Para $H_C = 0$, es decir, sin campo externo aplicado, se tiene que

$$c_{H,P}^s - c_{H,P}^n = v_s T \mu_0 \left[\left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right]. \quad (25)$$

Esta ecuación determina el salto en la capacidad calorífica en el cambio de fase desde el estado superconductor al estado conductor *en ausencia de campo magnético externo* y se denomina *fórmula de Rutgers*. A partir de esta expresión,

$$c_{H,P}^s - c_{H,P}^n = v_s T_C \mu_0 \left(\frac{dH_C}{dT} \right)_{T=T_C}^2,$$

es evidente que siempre (a campo cero)

$$c_{H,P}^s > c_{H,P}^n,$$

Es decir, en ausencia de campo magnético externo, la capacidad calorífica por unidad de volumen disminuye discontinuamente durante la transformación de superconductor al estado normal (Fig. 8). En la Tab. 2 se muestra la comparación entre los resultados experimentales y los teóricos para la diferencia de capacidades caloríficas a campo cero entre materiales normales y superconductores.

En la Fig. 8 se muestra la dependencia con la temperatura del calor específico del estaño, donde se observa claramente el salto en la capacidad calorífica que se produce en la transformación de fase conductor-superconductor, en ausencia de campo externo.

Si se admite la dependencia cuadrática $H_C(T) = H_0(1 - T^2/T_C^2)$, se tiene que

$$\Delta c = c_s - c_n = 4v_s \mu_0 \left(\frac{H_0}{T_C} \right)^2 T_C = 2\gamma T_C$$

donde $\gamma = 2v_s \mu_0 (H_0/T_C)^2$ es un parámetro característico.

Pero la comparación entre resultados experimentales también se puede llevar a cabo a temperaturas por debajo de la crítica. A campo

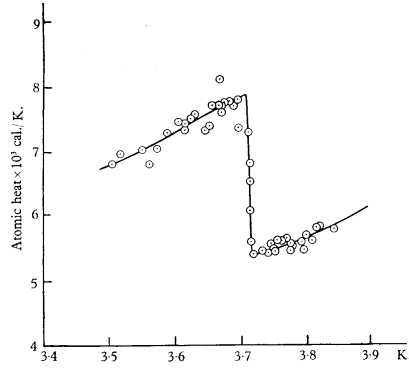


Figura 8: Variación de la capacidad calorífica molar del estaño en función de la temperatura. (D. Shoenberg, *Superconductivity*, Cambridge University Press, Cambridge (1952))

distinto de cero, se tiene (suponiendo la dependencia parabólica del campo crítico con la temperatura)

$$c_{H,P}^s - c_{H,P}^n = 2v_s \left(\frac{H_0}{T_C} \right)^2 \mu_0 \left[\frac{3T^3}{T_C^2} - T \right] \quad (26)$$

Si cada capacidad calorífica se ajusta como $c_s = aT^3 + bT$ y $c_n = cT^3 + dT$ con la expresión anterior se pueden calcular las diferencias $(a - c)$ y $(b - d)$.

Ejemplo SC.3. *Capacidades caloríficas a bajas temperaturas*

A bajas temperaturas la dependencia entre la capacidad calorífica c_n y la temperatura en el estado normal viene dada con buena aproximación por $c_n = aT + bT^3$, en la que a y b son constantes. En el estado superconductor la capacidad calorífica C_s tiende a cero más rápidamente que T , es decir, que $c_s/T \rightarrow 0$ cuando $T \rightarrow 0$. Suponiendo la forma parabólica para la curva crítica, $H_C = H_0[1 - (T^2/T_C^2)]$, se va a obtener cómo depende c_s de la temperatura.

Puesto que la diferencia entre las capacidades caloríficas viene dada por

$$c_{H,P}^s - c_{H,P}^n = v_s T \mu_0 \left[H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} + \left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right],$$

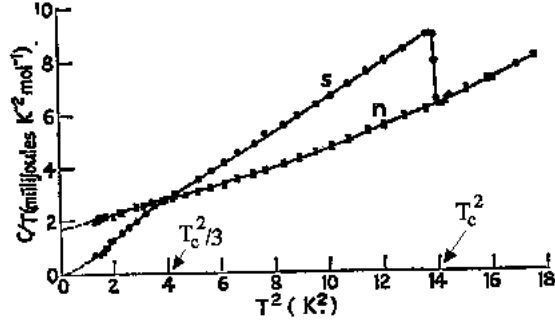


Figura 9: Capacidades caloríficas frente a T para el estaño en las fases normal (n) y superconductora (s), en función del cuadrado de la temperatura absoluta. La temperatura crítica del estaño es 3,72 K. A $T \approx T_C^2/3$, las capacidades caloríficas de ambas fases son iguales. ((E. A. Lynton, *Superconductivity*, Methuen and Co. Londres (1955))

que para la dependencia cuadrática anterior es igual a

$$c_s - c_n = 2\mu_0 H_C^2 \frac{T}{T_C^2} \left[3 \frac{T^2}{T_C^2} - 1 \right]$$

se tiene inmediatamente que

$$c_s = aT + bT^3 + 2\mu_0 H_C^2 \frac{T}{T_C^2} \left[3 \frac{T^2}{T_C^2} - 1 \right]$$

Pero para esta expresión, el límite $\lim_{T \rightarrow 0} C_s/T$, no es 0, tal y como exige el enunciado, Para ello, es necesario que

$$\lim_{T \rightarrow 0} \frac{c_s}{T} = a + 2\mu_0 H_C^2 \frac{1}{T_C^2} = 0$$

por lo que finalmente se tiene que

$$c_s = bT^3 + 2\mu_0 H_C^2 \frac{T}{T_C^2} \left[3 \frac{T^2}{T_C^2} \right] = \left[b + 6\mu_0 H_C^2 \frac{1}{T_C^4} \right] T^3 = \alpha T^3$$

Ver la Fig. 10, donde se muestran las capacidades caloríficas del Galio en sus estados normal y superconductor en función de la temperatura.

En la Tabla 2 se presentan algunos valores experimentales y teóricos para la diferencia $c_s - c_n$.

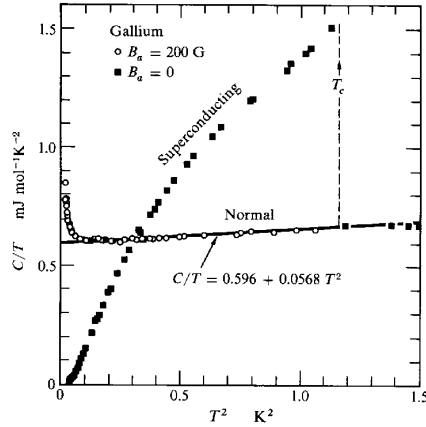


Figura 10: Capacidades caloríficas del Galio en sus estados normal y superconductor.

Por el contrario, cuando se aplica un campo magnético externo², puesto que

$$c_{H,P}^s - c_{H,P}^n = -T \frac{d}{dT} (s_n - s_s) \quad (27)$$

y la derivada $d(s_n - s_s)/dT$ cambia de signo entre $T = T_C$ y $T = 0$, a $T = T_C/\sqrt{3}$, se tiene que $c_{H,P}^s \leq c_{H,P}^n$ para temperaturas menores que el máximo y $c_{H,P}^s > c_{H,P}^n$ para temperaturas mayores.

Finalmente, para $T = 0$, $c_{H,P}^s = c_{H,P}^n$ de acuerdo con el Tercer Principio de la Termodinámica.

Ejemplo SC.4. *Energía interna de un superconductor*

La capacidad calorífica del metal en el estado normal es γT y en el estado superconductor es $C_s = \alpha T^3$, con γ y α constantes.

- (i) Expresar la constante α en función de γ y de la temperatura crítica.
- (ii) Suponiendo la forma parabólica para la curva crítica, $H_C(T) = H_0[1 - (T^2/T_C^2)]$, determinar la diferencia entre la energía interna del metal en los estados normal y superconductor para $T = 0$. Expresar el resultado en función de γ y T_C .

²Para que la transición conductor-superconductor se produzca a temperaturas menores que T_C es necesario aplicar un campo magnético.

(i) Teniendo en cuenta que

$$c_s - c_n = T \frac{d(s_s - s_n)}{dT},$$

a partir de la Ec. (15), se tiene que

$$c_s - c_n = v_s T \mu_0 \left[H_C \frac{d^2 H_C}{dT^2} + \left(\frac{dH_C}{dT} \right)^2 \right].$$

Utilizando ahora la expresión ajustada de $H_C(T)$, se tiene que

$$c_s - c_n = 2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_C^2} \left[3 \frac{T^2}{T_C^2} - 1 \right].$$

Igualando expresiones

$$\alpha T^3 - \gamma T = 2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_C^2} \left[3 \frac{T^2}{T_C^2} - 1 \right],$$

e identificando términos uno a uno, se tiene que

$$\alpha = 6\mu_0 H_0^2 \frac{1}{T_C^4}; \gamma = 2\mu_0 H_0^2 \frac{1}{T_C^2}$$

Por tanto, se tiene que

$$\alpha = \frac{3\gamma}{T_C^2}$$

(ii) Para la variación de energía interna se tiene que

$$\Delta U = T \Delta S + \mu_0 H \Delta M$$

Al producirse la transición de fase, a temperatura y campo constante, se tiene que

$$\Delta U = TV \left(2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_C^2} \left[1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right] \right) + V H_0 \left[1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right] (-\mu_0 H)$$

donde se ha tenido en cuenta que $M_s = -HV$. Es decir,

$$\Delta u_{ns} = T \left(2\mu_0 H_0^2 \frac{T}{T_C^2} \left[1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right] \right) - \mu_0 H_0^2 \left[1 - \frac{T^2}{T_C^2} \right]^2$$

Para $T = T_0$, con $H_0 = 0$, $\Delta U = 0$. Para $T = 0$, se tiene que

$$\Delta u_{ns} = -\mu_0 H_0^2 = -\frac{\gamma T_C^2}{2}$$

La energía libre de las fases conductora y superconductor son iguales a $T = T_C$, pero la energía libre de la fase superconductor es menor que la de la fase conductora a $T = 0$ (Fig. 11).

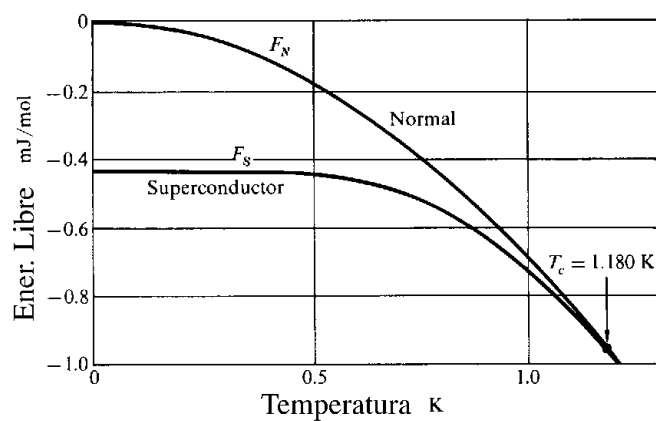


Figura 11: Valores experimentales de la energía libre del aluminio en función de la temperatura. Por debajo de la temperatura crítica, $T_C = 1,180$ K, la energía libre es menor en el estado superconductor. (C. Kittel, H. Kroemer, *Thermal Physics*, Ed. W. H. Freeman and Co. Nueva York).