

RELACION DE RUTGERS MODIFICADA

F. Angulo Brown*, E. Yépez⁺ y R. Zamorano⁺.

Departamento de Física
Escuela Superior de Física y Matemáticas-IPN
México 07738, D.F.

Se propone un procedimiento para modificar la relación de Rutgers que da la pendiente de la curva H_c-T de la transición superconductor en la temperatura crítica T_c . La modificación se obtiene usando criterios de la termodinámica de tiempos finitos. Estos resultados se comparan con los datos experimentales para algunos sistemas superconductores

INTRODUCCION

En algunos textos de termodinámica [1,2,3] se introduce el llamado método gráfico para resolver problemas termodinámicos elementales. El método consiste en suponer que el sistema de interés, realiza un ciclo de Carnot entre dos isothermas vecinas a temperaturas T y $T-dT$ respectivamente. Si el área del ciclo es dA y el calor absorbido en el proceso isotérmico a temperatura T es Q , entonces, la eficiencia del ciclo es,

$$\eta = \frac{dA}{|Q|} = 1 - \frac{T-dT}{T} = \frac{dT}{T} \quad (1)$$

Enseguida se evalúa $dA/|Q|$ para el sistema de interés, obteniéndose una relación entre las variables que definen dA , el calor involucrado en el proceso y la temperatura. Usando este procedimiento se encuentran de manera muy simple ecuaciones como la de Clapeyron y la de Stefan-Boltzmann [1,2,3]. En el libro Theory of heat de R. Becker [4], mediante el método gráfico se obtiene la relación de Rutgers para superconductores.

En años recientes ha ganado interés el problema de la formulación de una termodi-

námica a tiempos finitos [5]. Este enfoque incorpora el tiempo (finito) de duración de los procesos termodinámicos, obteniendo así cotas de operación más realistas para variables de proceso. El primer paso en esta dirección fue dado por el trabajo pionero de Curzon y Ahlborn [6] (CA). Estos autores demostraron que un ciclo de Carnot operando a tiempo finito, en el régimen de potencia máxima, tiene una eficiencia dada por

$$\eta_{CA} = 1 - \sqrt{T_2/T_1}$$

con T_1 y T_2 las temperaturas de los almacenes térmicos caliente y frío respectivamente. Este resultado mostró estar más cerca de la eficiencia observada en algunos sistemas de potencia (Tabla 1, ref. [6]) que la tradicional fórmula del ciclo reversible de Carnot $\eta_c = 1 - T_2/T_1$.

Desde el trabajo de CA mucho esfuerzo se ha hecho en construir una termodinámica sustentada en el tratamiento de procesos productores de entropía. En este trabajo aplicamos las ideas de la termodinámica de tiempos finitos al llamado método gráfico en la región de la transición superconductor.

*También UAM-AZC.

+Becario COFAA-IPN.

EL TRIANGULO DE LA TERMODINAMICA DE TIEMPOS FINITOS

En el trabajo de CA se estudió un ciclo de Carnot como el de la fig.1

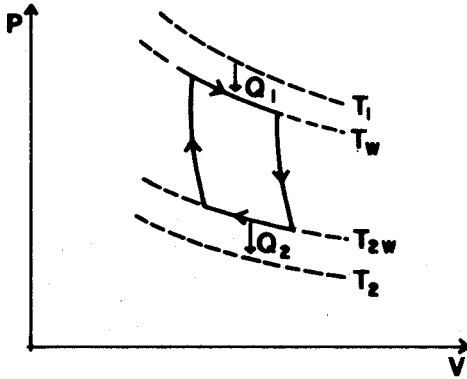


FIGURA 1
Ciclo de Carnot a tiempo finito.

La sustancia de trabajo realiza un ciclo de Carnot entre las isothermas $T_{1w} > T_{2w}$, pero no se encuentra en equilibrio térmico con los almacenes térmicos T_1 y T_2 . CA propusieron que el transporte de calor de y hacia el sistema está dado por la ley de enfriamiento de Newton,

$$\frac{dQ_1}{dt} = \alpha (T_1 - T_{1w}) = \alpha x$$

$$\frac{dQ_2}{dt} = \beta (T_{2w} - T_2) = \beta y$$

donde α y β son conductancias constantes, y $x = T_1 - T_{1w}$, y $y = T_{2w} - T_2$. Evidentemente el ciclo de Carnot tradicional se recupera en la fig.(1) cuando $x=y=0$. En la termodinámica clásica de equilibrio, los procesos por ser reversibles, necesariamente cuasiestáticos tienen potencia nula. Sin embargo, cuando se propone una ecuación de transporte integrable como las ecs.(1), se puede introducir el tiempo de los procesos y por lo tanto se puede hablar de potencia no nula. Es fácil demostrar [6] que la potencia del ciclo de fig.(1) en función de las variables x , y es:

$$P = \frac{\alpha\beta xy (T_1 - T_2 - x - y)}{\alpha T_2 x + \beta T_1 y + (\alpha - \beta)xy} \quad (2)$$

CA demostraron que $P(x,y)$ tiene un sólo máximo en (x^*, y^*) de tal modo que la eficiencia correspondiente al régimen de potencia máxima es

$$\eta_{CA} = 1 - \frac{T_{2w}}{T_{1w}} = 1 - \frac{y^* + T_2}{T_1 - x^*} = 1 - \sqrt{\frac{T_2}{T_1}} \quad (3)$$

La función dada por la ec.(2) define el dominio en el que $P > 0$ (fig.2).

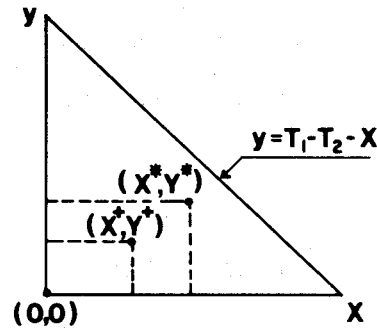


FIGURA 2
Triángulo de la termodinámica de tiempo finito.

Evidentemente el origen corresponde al régimen de máxima eficiencia y el punto (x^*, y^*) al de máxima potencia. Recientemente [7] se demostró que cuando el ciclo de la fig. (1) opera maximizando la función $E = P - T_2\sigma$, donde σ es la producción de entropía, entonces su eficiencia es

$$\eta \approx \frac{1}{2} (\eta_c + \eta_{CA})$$

y esto ocurre en el punto $(x+y)$ de la fig.(2). En el triángulo de la fig.(2), el origen corresponde a un ciclo de Carnot que opera reversiblemente y con potencia cero. Todo punto que pertenezca al triángulo y no esté en el origen corresponde a un ciclo de Carnot no ideal con potencia no nula y producción de entropía distinta de cero.

METODO GRAFICO Y RELACION DE RUTGERS

En la ref. 4, se deriva la relación de Rutgers usando el método gráfico, del siguiente modo: se parte de considerar la curva de campo crítico H_c contra temperatura absoluta T (fig.3)

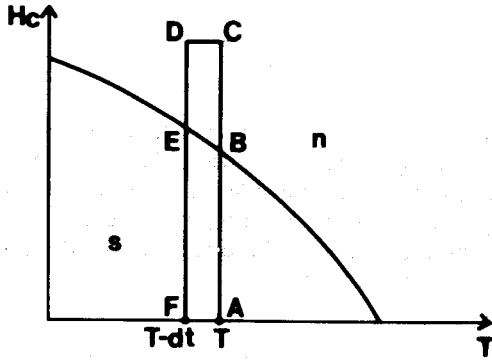


Figura 3

Método gráfico y transición superconductora

La función $H_c = H_c(T)$ viene dada aproximadamente por

$$H_c = H_0 \left[1 - \left(\frac{T}{T_c} \right)^2 \right] \quad (4)$$

donde $H_0 = H_c$ en $T = 0$ K, y T_c es la temperatura crítica. A través de la curva de transición superconductora se construye un ciclo infinitesimal de Carnot que opera entre las temperaturas T y $T-dT$. Haciendo el balance de calor y trabajo a lo largo de la trayectoria ABCDEF y haciendo uso de la ec. (1), se llega a,

$$\frac{v}{4\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \right]_{T=T_c}^2 = \left[\frac{\Delta C}{T} \right]_{T=T_c} \quad (5)$$

que es la llamada relación de Rutgers que conecta la pendiente de la curva de transición superconductora con la discontinuidad en los calores específicos $\Delta C = C_s - C_n$ en la temperatura crítica T_c . A la ecuación (5) también se puede llegar a través de la igualdad de la función de Gibbs por la unidad de masa para las fases normal y superconductora a lo largo de la curva de transición H_c-T [3]. Ambos procedimientos para llegar a la relación de Rutgers usan la hipótesis de que la transición es completamente reversible, por lo que está permitido usar los métodos de la termodinámica de equilibrio.

RELACION DE RUTGERS MODIFICADA

Si suponemos que el ciclo infinitesimal de Carnot de la Fig. (3) no opera en el régimen de máxima eficiencia (origen en la fig. 2), sino en otras parejas (x,y) , se pueden obtener relaciones de Rutgers modificadas. Por ejemplo si el ciclo opera a potencia máxima entonces,

$$\frac{dA}{|Q|} = 1 - \sqrt{\frac{T-dT}{T}} \approx \frac{dT}{2T} \quad (6)$$

Usando la ec. (6) en el balance de calor y trabajo descrito en la ref. 4 para el método gráfico se llega a,

$$\frac{v}{2\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \right]_{T_c}^2 = \left[\frac{\Delta C}{T} \right]_{T_c} \quad (7)$$

Si suponemos que el ciclo de la fig. (3) opera maximizando la función $E = P-T_2\sigma$ entonces [7]:

$$\frac{dA}{|Q|} \approx \frac{1 - \frac{T-dT}{T} + 1 - \sqrt{\frac{T-dT}{T}}}{2} \approx \frac{dT}{\frac{4}{3}T} \quad (8)$$

Usando el método gráfico, la ec. (8) conduce a

$$\frac{v}{3\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \right]_{T_c}^2 = \left[\frac{\Delta C}{T} \right]_{T_c} \quad (9)$$

Como se ve, las ecuaciones (5), (7) y (9) son de la forma,

$$\frac{v}{n\pi} \left[\frac{dH_c}{dT} \right]_{T_c}^2 = \left[\frac{\Delta C}{T} \right]_{T_c} \quad (10)$$

con $n=4$ para el ciclo de máxima eficiencia, $n=3$ para el ciclo que maximiza $E(x,y)$ y $n=2$ para el ciclo de máxima potencia. En general se puede obtener una relación de Rutgers para cada punto (x,y) del triángulo de la fig. (2).

La relación de Rutgers [ec. (5)] conduce a [4],

$$\Delta C_{T_c} = 2\gamma_R T_c,$$

y

$$\gamma_R = \frac{V}{2\pi} \left[\frac{H_0}{T_c} \right]^2 \quad (11)$$

si se acepta que $C_n(T) = CT^3 + \gamma T$ y $C_s(T) = C'T^3$, donde γ está relacionada con la contribución electrónica al calor específico. La ec. (11) también se modifica de acuerdo con las ecs. (7) y (9) quedando para potencia máxima

$$\gamma_P = 3\gamma_R \quad (12)$$

y para E máxima

$$\gamma_E = \frac{5}{3} \gamma_R \quad (13)$$

COMPARACION EXPERIMENTAL

La relación de Rutgers obtenida de la termodinámica de equilibrio [ec.(5)], funciona razonablemente bien para un cierto número de superconductores [4,8,9] tales como Ru, Cd, Ga, Te, In, Sn, V, Pb, Hg, Ta y La. Sin embargo, de acuerdo a datos del Handbook of Chemistry and Physics C.R.C. Press 1980. hay por lo menos tres elementos del tipo I, cuyas γ experimentales se acercan más a la expresión (13), que a la γ de Rutgers [ec.(11)], como se ve en la tabla I

TABLA I.
 γ en $\text{mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$

| | γ_{exp} | γ_R | γ_E |
|----|-----------------------|------------|------------|
| Zr | 2.77 | 1.33 | 2.22 |
| Os | 2.35 | 1.51 | 2.51 |
| Al | 1.35 | .56 | .94 |

En lo que se refiere a superconductores de alta temperatura crítica, tales como el $\text{Y Ba}_2 \text{Cu}_3 \text{O}_{7-x}$, hemos tomado la ΔC experimental reportada por E. Braun et al [10], que es $\Delta C = 3.6 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$ con una $T_c = 93\text{K}$. Si aceptamos que la transición ocurre a máxima eficiencia (Rutgers), entonces tenemos:

$$\Delta C_{\text{exp}} = 2 \gamma T_c$$

de donde obtenemos $\gamma_R = 19.35 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$. Sin embargo, si la transición ocurriera maximizando la función $E = P - T\sigma$, es decir la que establece el mejor compromiso entre alta potencia y baja producción de entropía [7], entonces,

$$\gamma_E = \frac{5}{3} \gamma_R = 31.9 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2} \quad (14)$$

Un hecho relevante es que, el resultado (14) se compara bien con la γ BCS reportada en la ref.(10), que es de $\gamma = 28 \pm 2 \text{ mJ mol}^{-1} \text{K}^{-2}$.

Si aplicamos el criterio del último párrafo a superconductores intermetálicos, tales como el $\text{Sn}/2\% \text{Pb}$ [11], los resultados son análogos; es decir, $\gamma_R = 0.57$, $\gamma_{\text{BCS}} = 0.8$ y $\gamma_E = 0.95$.

CONCLUSIONES

Tradicionalmente se ha usado la relación de Rutgers[12] como una prueba del carácter reversible de la transición superconductora. Sin embargo, asumir de manera rigurosa el carácter no disipativo de la transición superconductora parece ser una hipótesis demasiado fuerte. La termodinámica de tiempo finito proporciona el marco teórico macroscópico adecuado para hacer un tratamiento de la transición superconductora, aceptando diversos grados de disipación, es decir; diversos grados de producción de entropía. En nuestro trabajo se ve que aun, ante una contrastación experimental preliminar, es posible modificar la ec. de Rutgers para involucrar la producción de entropía por pequeña que sea. En particular, el criterio termodinámico que maximiza el mejor compromiso entre potencia y producción de entropía, parece prometedor de una descripción más realista de la transición superconductora.

REFERENCIAS

- 1.- A.B. Pippard. **Elementos de Termodinámica Clásica**, Edit.EASO, México (1989).
- 2.- F.W. Sears, **An Introduction to Thermodynamics, The Kinetic Theory of Gases And Statistical Mechanics**, Addison Wesley, U.S.A., (1966).
- 3.- L.S. Garcia-Colín, **Introducción a la Termodinámica Clásica**, Ed. Trillas, México (1986).
- 4.- R.Becker, **Theory of Heat**, Springer-Verlag N.Y. (1967).
- 5.- B.Andresen, P.Salamon and R.S.Berry, **Phys, Today Sep. 62** (1984).
- 6.- T.L. Curzon and B. Ahlborn, **Am.J. Phys.**, 43 22 (1975).
- 7.- F. Angulo Brown, **J.Appl.Phys. Vol.69** (por aparecer).
- 8.- **Handbook of Chemistry and Physics** C.R.C. Press 1980.
- 9.- D.E. Marpothor **Phys. Rev.**126-6 (1962) 2021.
- 10.- E. Braun, G. Jackel, B. Roden, J.G. Sereni and D. Wohlleben **Z. Phys.B** 72 169-173 (1988).
- 11.- C.A.Shiffmax et al **Rev. of Mod. Phys.** 36 129 (1964).
- 12.- D.Shoenberg, **Superconductivity**, Cambridge University Press (1962).