Capítulo 3

Descrição Termodinâmica do Efeito Magnetocalórico

O efeito magnetocalórico [15, 35, 36] é a característica que os materiais magnéticos têm de variar sua temperatura ou de trocar calor quando se aplica um campo magnético externo ao sistema. A figura 3.1 mostra que, quando aumenta a intensidade do campo magnético num processo adiabático, o material magnético sofre um acréscimo em sua temperatura, enquanto que, no processo isotérmico, o aumento do campo provoca uma

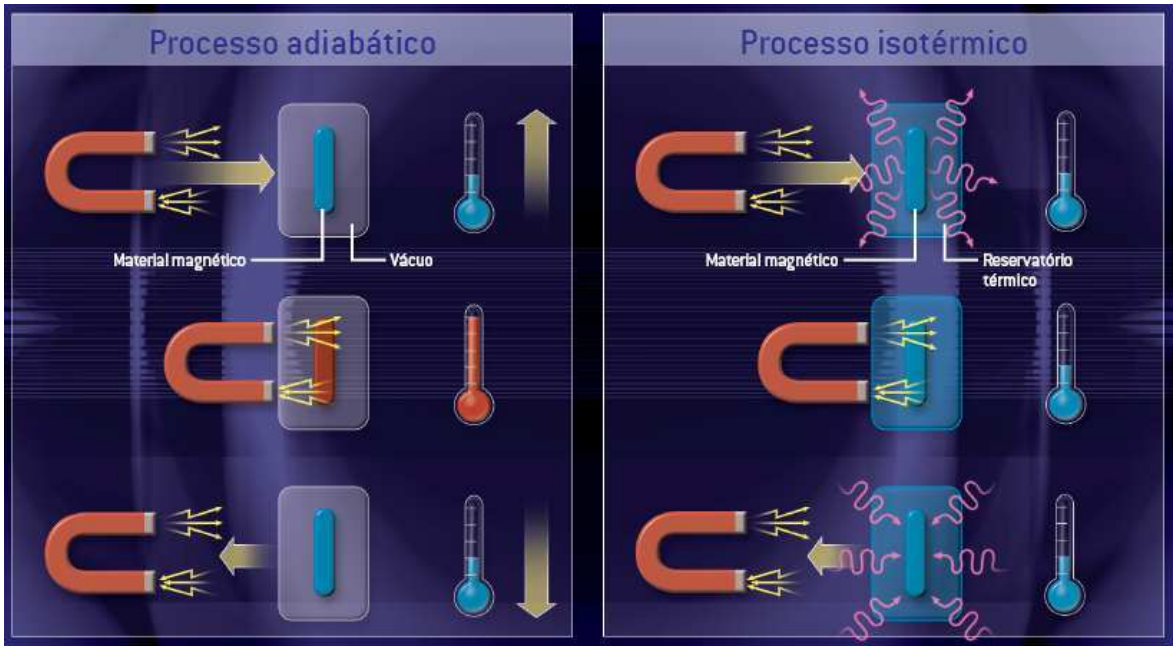

Figura 3.1: Exemplificação visual do efeito magnetocalórico. Ref. [36].

transferência de calor do material para o ambiente, com um decréscimo na entropia do material magnético.

A variação adiabática da temperatura ΔT_{ad} e a variação isotérmica da entropia magnética ΔS_{mag} são as grandezas que caracterizam o efeito magnetocalórico. Podemos analisar melhor essas duas grandezas com base no diagrama $S \times T$ da figura 3.2, o processo

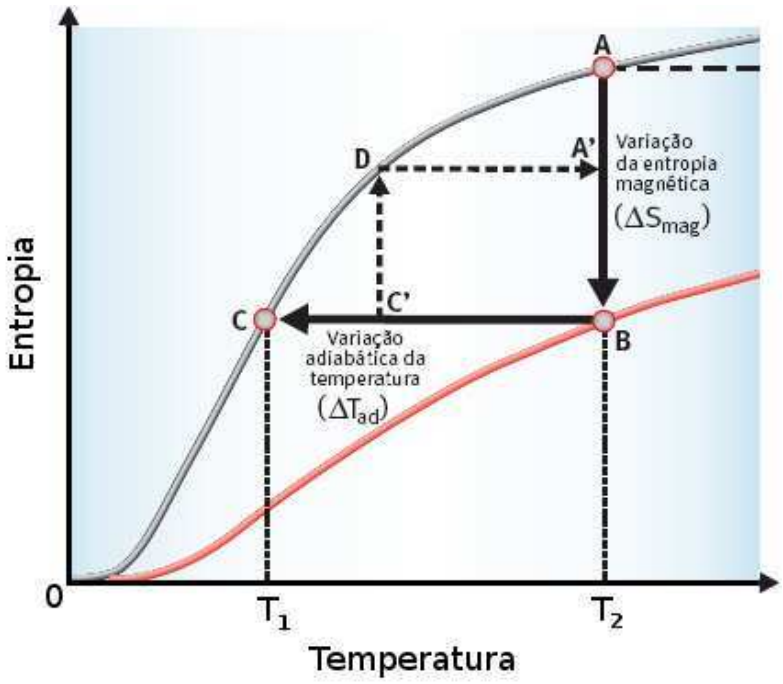

Figura 3.2: Diagrama $S \times T$, que mostra graficamente as grandezas do efeito magnetocalórico, ΔT_{ad} e ΔS_{mag}. A curva cinza corresponde ao caso sem campo magnético, e a curva vermelha, em presença do campo. Ref. [35].

A→**B**, corresponde a um processo isotérmico, no qual a aplicação do campo provoca uma diminuição ΔS_{mag} na entropia magnética do material. Isso ocorre porque os momentos magnéticos deste material tendem a se alinhar com o campo, criando assim um estado mais ordenado e, consequentemente, de menor entropia. O processo adiabático **B**→**C**, resulta na diminuição ΔT_{ad} da temperatura do material quando o campo magnético é retirado. O fato da entropia S permanecer constante é o resultado da permanência do alinhamento entre os spins, portanto, sem trocar calor, o sistema passa do estado **B** para o estado **C**.

O funcionamento de um refrigerador magnético deve ser baseado em um ciclo termodinâmico por exemplo, como o ciclo de Carnot, indicado na figura 3.2 pelo retângulo

A'→B→C'→D→A'. Vamos analisar os quatro processos envolvidos no ciclo, supondo que exista um material magnético qualquer submetido a um campo magnético externo.

No processo isotérmico **A'→B**, o material é colocado em contato com um meio quente e o campo magnético é aumentado. Ocorre um maior alinhamento entre os momentos magnéticos e a entropia diminui, ou seja, uma pequena quantidade de calor sai do material e é liberada para o meio quente, fora do refrigerador.

No processo adiabático **B→C'**, desfaz-se o contato térmico e o campo magnético é reduzido fazendo com que a temperatura do material diminua.

Em seguida, no processo isotérmico **C'→D**, o material é colocado em contato com o meio a ser refrigerado e o campo magnético é desligado totalmente. Isso proporciona um aumento da entropia e por consequência uma quantidade de calor proveniente do meio a ser refrigerado é fornecida ao material.

No processo adiabático **D→A'**, o contato térmico é retirado e o campo magnético é novamente ligado. Assim o material sofre um aumento em sua temperatura e o ciclo de Carnot é completado.

Logicamente, para se obter uma grande capacidade de refrigeração é necessário otimizar o ciclo, obtendo ao mesmo tempo, uma máxima variação isotérmica da entropia magnética e uma máxima variação adiabática da temperatura.

Neste ponto, é importante distingüir a entopia total S e a entropia magnética S_{mag} do sistema. A entropia total S pode ser apresentada, sob pressão constante, da seguinte maneira:

$$S(H,T) = S_{mag}(H,T) + S_r(H,T) + S_e(H,T), \tag{3.1}$$

onde S_r é a entropia da rede e S_e a entropia eletrônica. Essa fórmula é correta para os materiais magnéticos de terras raras, já para os compostos a base de metais de transição, a separação das contribuições da entropia total não é tão evidente.

Em geral, as três contribuições são dependentes da temperatura e do campo magnético, não podendo ser separadas explicitamente. No entanto, em uma primeira aproximação, podemos acreditar que a contribuição eletrônica e da rede para a entropia total dependem apenas da temperatura. Assim, toda a influência do campo magnético na entropia total do sistema, está contida somente em S_{mag} na equação (3.1), ou seja:

$$S(H,T) = S_{mag}(H,T) + S_r(T) + S_e(T). \tag{3.2}$$

Desta maneira, fica claro que a variação isotérmica da entropia total

$$\Delta S = S(H + \Delta H, T) - S(H, T) \tag{3.3}$$

é igual a variação isotérmica da entropia magnética

$$\Delta S_{mag} = S_{mag}(H + \Delta H, T) - S_{mag}(H, T), \tag{3.4}$$

ou seja,

$$\Delta S(H, T) = \Delta S_{mag}(H, T). \tag{3.5}$$

Portanto, neste caso, não é mais necessário escrevermos o índice mag quando falarmos da variação isotérmica da entropia.

O potencial termodinâmico utilizado é a energia livre de Gibbs:

$$G(T, p, H) = U - TS + pV - MH. \tag{3.6}$$

Na representação da energia interna U, temos:

$$U = U(S, V, M), \tag{3.7}$$

cuja diferencial dU é:

$$dU = TdS - pdV + HdM, \tag{3.8}$$

onde TdS é igual a diferencial do calor:

$$TdS = d'Q, \tag{3.9}$$

pdV é o trabalho mecânico e HdM é o trabalho magnético devido a presença de um campo magnético externo.

Escrevendo agora G na forma diferencial e usando a equação (3.8), obtemos:

$$dG = Vdp - SdT - MdH, \tag{3.10}$$

que por sua vez, fornece as seguintes equações de estado:

$$S(T, p, H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{p,H}, \tag{3.11}$$

$$M(T, p, H) = -\left(\frac{\partial G}{\partial H}\right)_{T,p}, \tag{3.12}$$

$$V(T,p,H) = \left(\frac{\partial G}{\partial p}\right)_{T,H}. \tag{3.13}$$

No caso de escrever U como uma função de H ao invés de M, nós obtemos outra equação de estado:

$$H(T,M,p) = \left(\frac{\partial G}{\partial M}\right)_{T,p}. \tag{3.14}$$

Com essas equações de estado podemos obter as relações de Maxwell escritas a seguir:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}, \tag{3.15}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H}, \tag{3.16}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial M}\right)_{T,p} = -\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_{p,M}. \tag{3.17}$$

supondo que a entropia seja função de T, p e H, podemos escrever:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_{T,H} dp + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH, \tag{3.18}$$

usando as relações de Maxwell, dS fica na forma:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H} dp + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \tag{3.19}$$

Vamos agora relembrar a definição de dois coeficientes termodinâmicos, a *capacidade térmica* e o *coeficiente de expansão térmica*, para substituí-los em (3.19).

A capacidade térmica de um corpo é definida como a razão entre o calor $d'Q$ recebido e o correspondente incremento na temperatura dT. Escrevendo a capacidade térmica à p e H contantes:

$$C_{p,H} = \left(\frac{d'Q}{dT}\right)_{p,H}, \tag{3.20}$$

substituindo (3.9) na equação acima, obtemos:

$$C_{p,H} = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H}. \tag{3.21}$$

O coeficiente de expansão térmica é definido como a razão entre o incremento no volume e o incremento na temperatura, portanto, para um processo realizado à p e H contantes, temos:

$$\alpha_T(T,p,H) = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,H}. \tag{3.22}$$

Usando as equações (3.21) e (3.22), podemos escrever a diferencial total da entropia (3.19) em termos da capacidade térmica e do coeficiente de expansão térmica:

$$dS = \frac{C_{p,H}}{T}dT + \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH - \alpha_T V dp. \tag{3.23}$$

Da equação (3.23), fica claro que para o caso de um processo isotérmico-isobárico, onde $dT = 0$ e $dp = 0$, temos:

$$dS = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH, \tag{3.24}$$

ou seja,

$$\Delta S(H,T) = S(H_2,T) - S(H_1,T) = \int_{H_1}^{H_2} \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \tag{3.25}$$

Voltando a equação (3.8), vamos agora considerar um processo adiabático-isobárico, no qual $dS = 0$ e $dp = 0$, e portanto:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{p,H} dT = -\left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_{T,p} dH, \tag{3.26}$$

lembrando da relação entre capacidade térmica e entropia da equação (3.21), e também da relação de Maxwell já utilizada na equação (3.18), obtemos:

$$dT = -\frac{T}{C_{p,H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH, \tag{3.27}$$

$$\Delta T_{ad}(H,T) = T(H_2,T) - T(H_1,T) = -\int_{H_1}^{H_2} \frac{T}{C_{p,H}}\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H} dH. \tag{3.28}$$

Podemos observar que os potenciais magnetocalóricos, equações (3.25) e (3.28), podem ser obtidos das curvas de magnetização $M(T)$ a p, H constantes e que seus valores máximos acontecem quando $\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{p,H}$ é máximo, o que ocorre com maior frequência na temperatura de transição de fase magnética, ou temperatura crítica T_c.

Alternativamente, pode-se obter os potenciais magnetocalóricos a partir das curvas de entropia $S(T)$ (veja equação (3.3)). O calor específico num processo a campo magnético H constante e volume V constante é dado por:

$$c_H(T) = \frac{d'Q}{dT} \tag{3.29}$$

e da equação (3.9), temos:

$$c_H(T) = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_{H,V}. \tag{3.30}$$

Portanto, a entropia em função da temperatura pode ser assim obtida:

$$S(T) = \int_0^T \frac{c_H(T)}{T} dT. \tag{3.31}$$