

Termodynamika

Część 7

Trzecia zasada termodynamiki

Metody otrzymywania niskich temperatur

Zjawisko Joule'a – Thomsona

Chłodzenie magnetyczne

Trzecia zasada termodynamiki

Postulat Nernsta (1906):

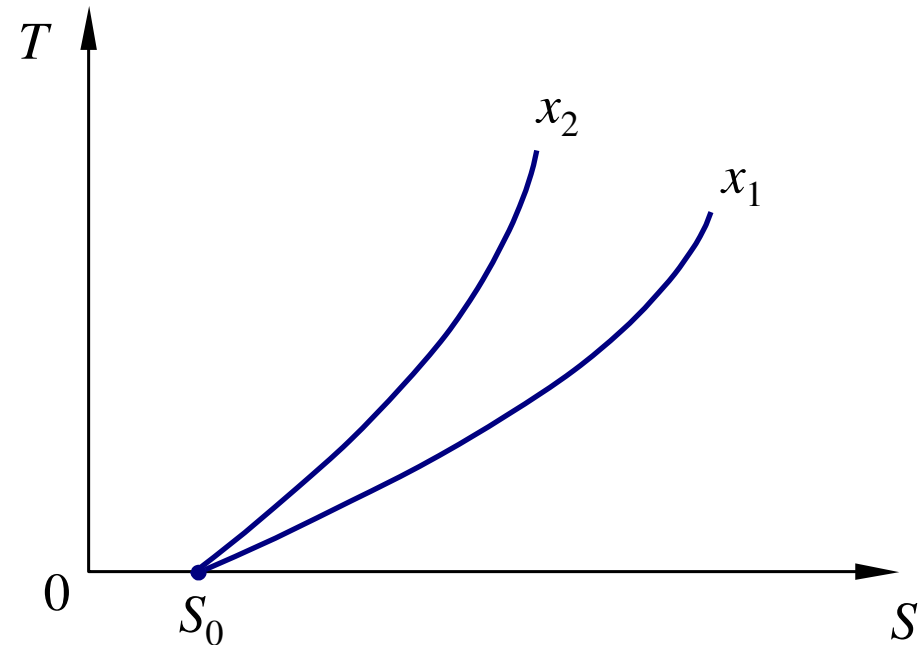
Różnica entropii dwóch stanów termodynamicznych o tej samej temperaturze T , które mogą być połączone przez proces odwracalny, dąży do zera gdy $T \rightarrow 0$ K .

Dla układu zamkniętego:

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial S}{\partial x} \right)_T = 0$$

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = \text{const} = S_0$$

S_0 – stała niezależna od parametrów układu x
(entropia resztkowa).



Postulat Plancka:

$$\lim_{T \rightarrow 0} S(T, x) = 0$$

Spełniony dla idealnych kryształów. W ogólności, może się zdarzyć, że entropia dąży do pewnej stałej $S_0 > 0$. Na przykład, entropia resztkowa tlenku azotu wynosi $S_0 = 4.77$ J/(K·mol).

Wnioski z trzeciej zasady termodynamiki

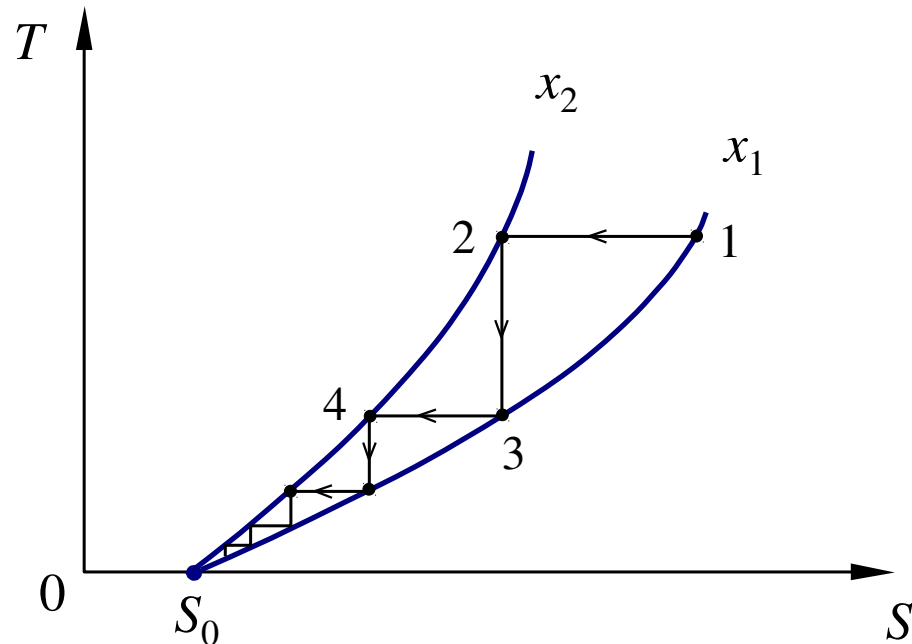
- Niemożliwe jest osiągnięcie temperatury zera absolutnego w skończonej liczbie kroków procesu odwracalnego.
- Ciepła właściwe wszystkich substancji dążą do zera, gdy $T \rightarrow 0$ K.

Dla procesu odwracalnego przy stałym x

$$S(T_1) - S_0 = \int_0^{T_1} \frac{dQ}{T} = n \int_0^{T_1} \frac{C_x(T)}{T} dT \rightarrow 0, \text{ gdy } T_1 \rightarrow 0$$

Warunkiem koniecznym zbieżności całki do zera jest

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_x(T) = 0$$



Wnioski z trzeciej zasady termodynamiki

- Współczynnik objętościowej rozszerzalności termicznej dla $T \rightarrow 0$ dąży do zera.

Z definicji współczynnika α oraz tożsamości Maxwella

$$\alpha V = \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_T$$

Zgodnie z postulatem Nernsta, powyższa pochodna entropii dąży do zera dla $T \rightarrow 0$, czyli

$$\lim_{T \rightarrow 0} \alpha(T) = 0.$$

Wniosek ten został potwierdzony doświadczalnie dla wielu kryształów.

Podobnie można pokazać, że współczynnik temperaturowy ciśnienia

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta(T) = 0.$$

Metody otrzymywania niskich temperatur

Ważniejsze metody otrzymywania niskich temperatur:

- Adiabatyczna ekspansja gazu z wykonywaniem pracy zewnętrznej.
- Proces Joule'a – Thomsona.
- Odparowanie cieczy pod zmniejszonym ciśnieniem.
- Mieszanie ciekłego ^3He i ^4He – umożliwia osiągnięcie temperatur do ~ 1 mK.
- Efekt Peltiera (Jean C. A. Peltier, 1834) – zjawisko termoelektryczne polegające na wydzielaniu lub pochłanianiu ciepła na złączu dwóch różnych przewodników lub półprzewodników w wyniku przepływu prądu elektrycznego (ilość pobieranego/wydzielanego ciepła proporcjonalna do natężenia prądu).
- Adiabatyczne rozmagnesowanie paramagnetyka.
- Adiabatyczne rozmagnesowanie spinów jądrowych – umożliwia osiągnięcie skrajnie niskich temperatur $< \mu\text{K}$.

Zjawisko Joule'a – Thomsona

Proces adiabaticznego przepływu gazu przez porowatą przegrodę (Joule, Thomson, 1852-1862).

Proces ten jest nazywany adiabaticznym dławieniem gazu.

Zaobserwowano, że w takim procesie temperatura gazu może się zwiększać lub zmniejszać w zależności od rodzaju gazu i warunków początkowych.

Z warunku adiabaticzności procesu

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \Delta W = p_1 V_1 - p_2 V_2$$

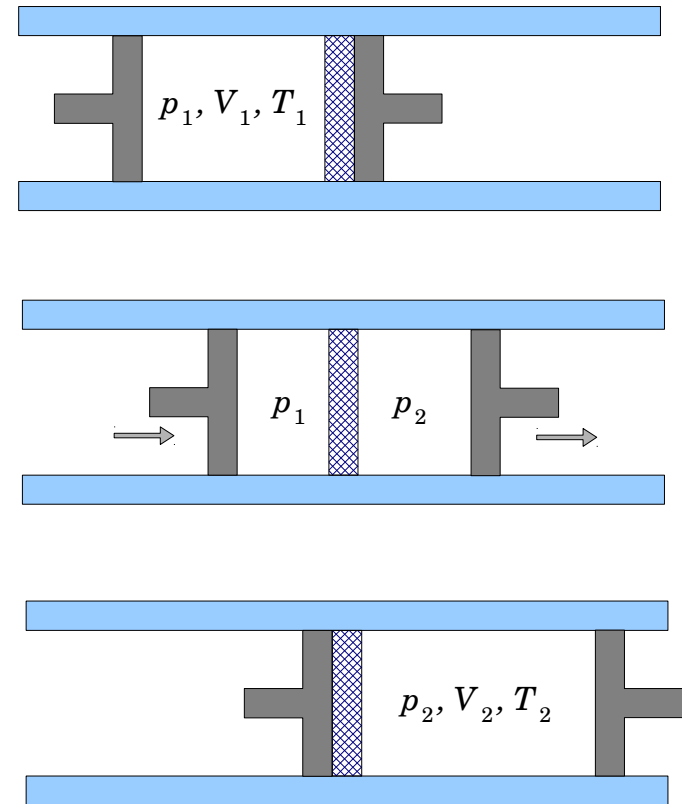
Grupując wyrażenia otrzymujemy

$$U_2 + p_2 V_2 = U_1 + p_1 V_1$$

czyli

$$H_2 = H_1$$

Oznacza to, że w procesie Joule'a – Thomsona entalpia gazu nie ulega zmianie: $H = \text{const.}$



$$p_1 > p_2$$

Zjawisko Joule'a – Thomsona

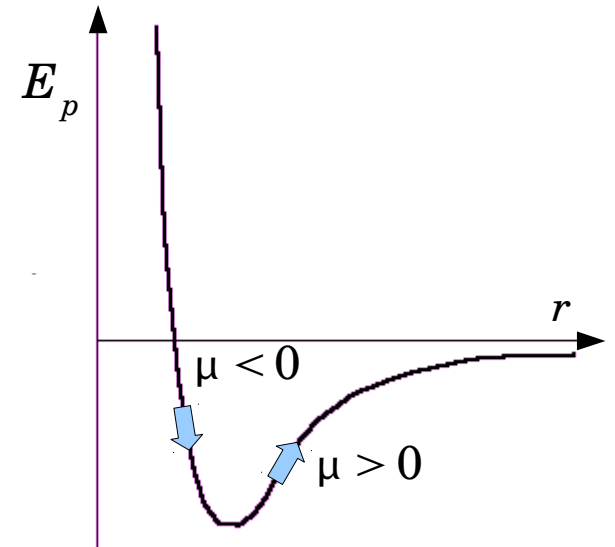
Różniczkowy efekt zmiany temperatury w procesie jest opisywany przez **współczynnik Joule'a - Thomsona**

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H$$

$\mu > 0$ ochładzanie,

$\mu < 0$ ogrzewanie.

Jeśli na skutek zmiany ciśnienia gazu rzeczywistego średnia energia oddziaływań pomiędzy cząstkami maleje, to gaz ogrzewa się, a jeśli energia ta rośnie, to gaz ochładza się.



Wyrażając entalpię przez funkcję temperatury i ciśnienia otrzymujemy

$$dH(T, p) = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp = 0$$

$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p}$$

Biorąc pod uwagę

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{wykł. 6/11})$$

otrzymujemy

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right]$$

$$\mu = \frac{V}{C_p} [\alpha T - 1]$$

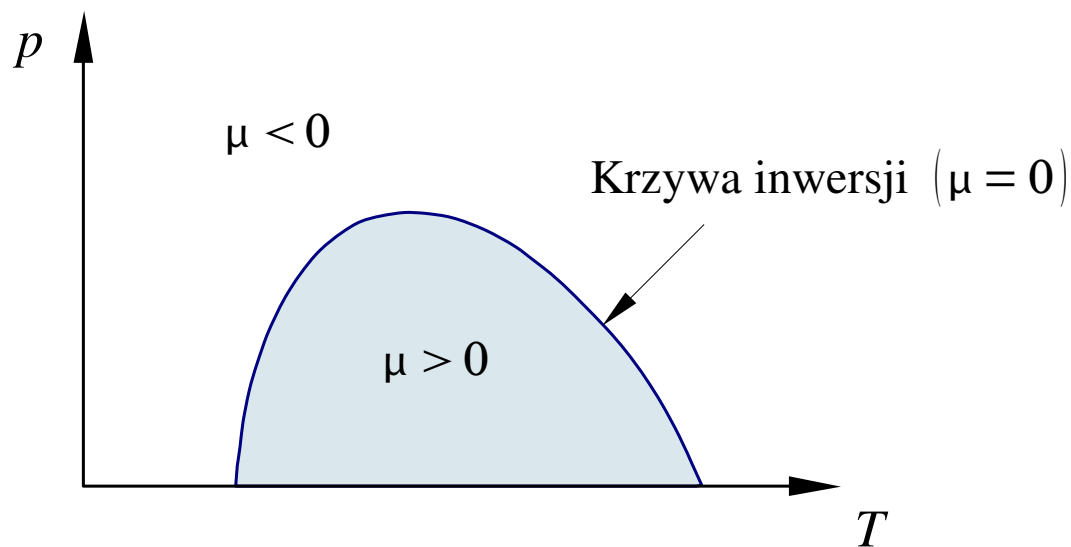
gdzie α oznacza współczynnik objętościowej rozszerzalności cieplnej.

Współczynnik Joule'a - Thomsona

Dla gazu doskonałego

$$\mu = \frac{1}{C_p} \left[T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - V \right] = 0.$$

Współczynnik Joule'a - Thomsona dla gazu rzeczywistego może być dodatni lub ujemny w zależności od ciśnienia i temperatury gazu.



Efekt Joule'a-Thomsona w gazie van der Waalsa

Współczynnik Joule'a - Thomsona

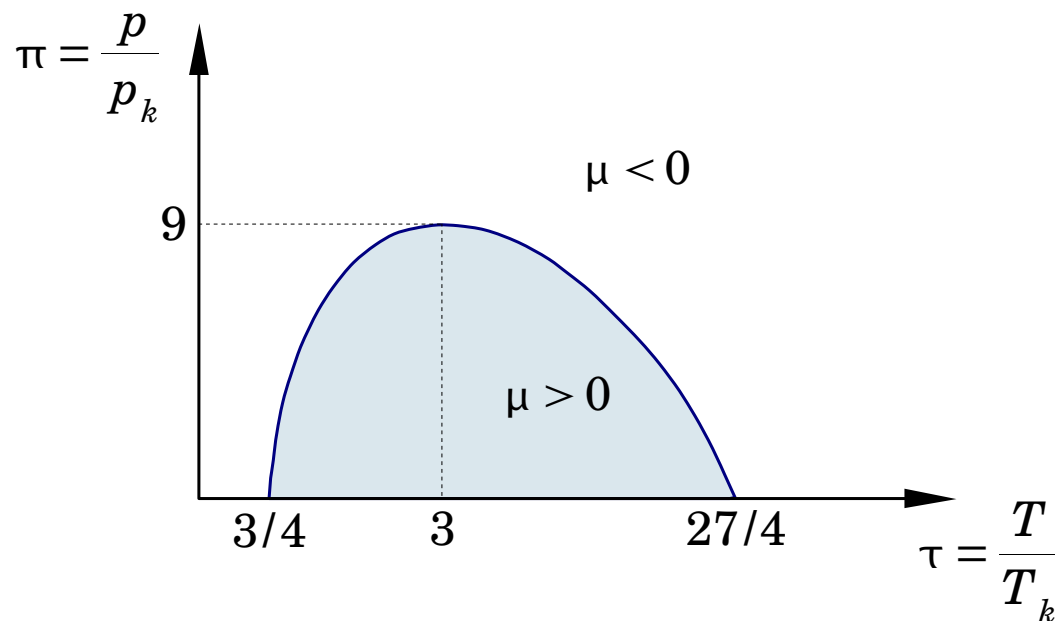
$$\mu = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H = - \frac{C_p - C_v}{RC_p} \left[b - \frac{2a}{RT} \left(1 - \frac{b}{V} \right)^2 \right]$$

Dla dostatecznie rozrzedzonego gazu, w przybliżeniu

$$\mu \simeq \frac{1}{C_p} \left(\frac{2a}{RT} - b \right)$$

Równanie krzywej inwersji
w zmiennych zredukowanych

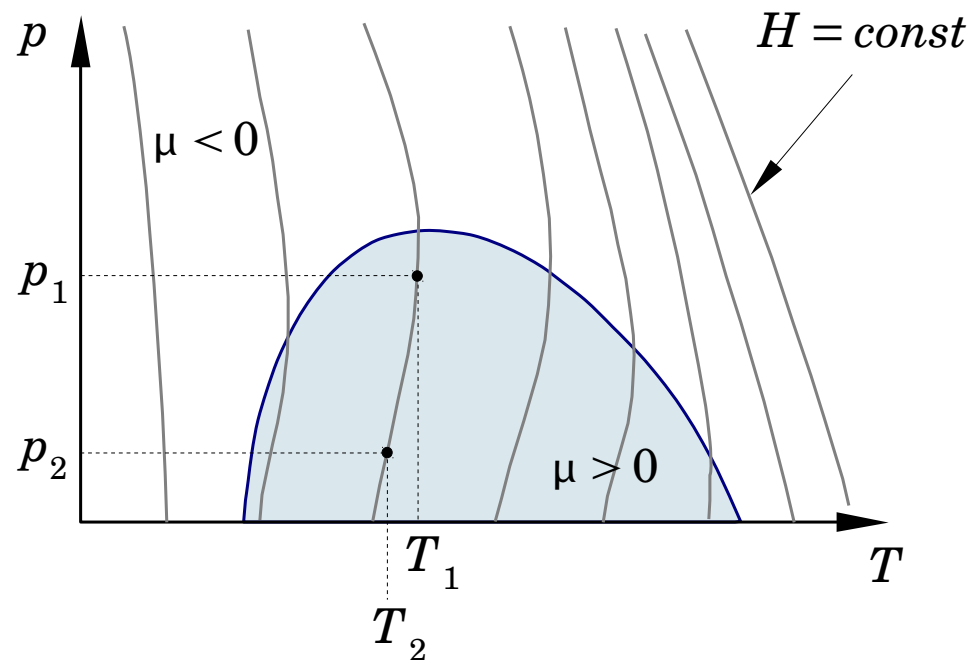
$$\pi = 24\sqrt{3\tau} - 12\tau - 27$$



Całkowy efekt Joule'a - Thomsona

Jeżeli ciśnienia p_1 i p_2 po obu stronach przegrody różnią się o skończoną wartość, to efekt Joule'a – Thomsona można opisać poprzez ciąg kwazistatycznych procesów o stałej entalpii.

$$T_2 - T_1 = \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_H dp = \int_{p_1}^{p_2} \mu dp$$



Efekt Joule'a – Thomsona wykorzystuje się w praktyce do oziębiania i skraplania gazów. Warunki początkowe p_1 , T_1 dobiera się tak aby uzyskać maksymalny spadek temperatury. Przy ustalonych p_2 (ciśnienie atmosferyczne) i T_1 , maksymalne oziębianie uzyskamy wówczas gdy ciśnienie początkowe p_1 będzie miało wartość odpowiadającą krzywej inwersji (dowód - ćwiczenia).

Chłodzenie magnetyczne (efekt magnetokaloryczny)

Dla substancji paramagnetycznej umieszczonej w polu magnetycznym o natężeniu H

$$dU = T dS - p dV + \mu_0 H dM$$

gdzie M jest namagnesowaniem paramagnetyka, a μ_0 przenikalnością magnetyczną próżni.

Zaniedbując zjawisko magnetostrykcji ($dV = 0$)

$$dU = T dS + \mu_0 H dM$$

Entropia paramagnetyka zależy od temperatury i natężenia pola magnetycznego

$$S = S(T, H)$$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH$$

$$T dS = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH$$

$$T dS = C_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH$$

gdzie C_H jest pojemnością cieplną przy stałym natężeniu pola magnetycznego H

$$C_H = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_H$$

Chłodzenie magnetyczne

$$T dS = C_H dT + T \left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T dH$$

Potencjał Gibbsa dla substancji magnetycznej

$$G = U - \mu_0 H M - TS$$

Po zróżniczkowaniu G i podstawieniu

$$dU = T dS + \mu_0 H dM$$

otrzymujemy

$$dG = -S dT - \mu_0 M dH$$

Z kryterium Eulera dla różniczki zupełnej dG (tożsamość Maxwella)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial H} \right)_T = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H$$

$$T dS = C_H dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

Przy obniżaniu temperatury w stałym polu magnetycznym namagnesowanie M zwiększa się, ponieważ wraz ze zmniejszeniem intensywności ruchu cieplnego wzrasta uporządkowanie atomowych momentów magnetycznych wzdłuż pola magnetycznego, a więc

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H < 0 \quad (\text{można stwierdzić doświadczalnie}).$$

Chłodzenie magnetyczne

$$T dS = C_H dT + \mu_0 T \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH$$

W procesie 1-2, podczas izotermicznego namagnesowania (włączania pola magnetycznego), entropia paramagnetyka zmniejsza się

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH < 0.$$

W procesie 2-3, podczas adiabatycznego rozmagnesowania (wyłączania pola magnetycznego), temperatura paramagnetyka ulega obniżeniu

$$dT = - \frac{\mu_0 T}{C_H} \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_H dH < 0.$$

W praktyce stosowane są sole paramagnetyczne, jak np. azotek cewowo-magnezowy, siarczan gadolinowy, ałun amonowo-żelazowy. Stosując tę metodę można uzyskać temperatury rzędu 1 mK.

