УДК 389.001:53.08:53.082

НОВІ ПІДХОДИ ДО ВИЗНАЧЕННЯ ТЕРМОДИНАМІЧНОЇ ТЕМПЕРАТУРИ КЕЛЬВІНА ДЛЯ ПОБУДОВИ ЕМПІРИЧНОЇ ШКАЛИ ТЕМПЕРАТУР

О.І. Шевченко

Держспоживстандарт України, вул. Горького, 174, м. Київ-150, 03680 ,
тел. (044) 528-72-11, тел. моб. 067-78-013-78, e-mail: soi_metrology@dssu.gov.ua

Розглянуто один з можливих шляхів визначення емпіричної температури Кельвіна та одиниці кельвин для ідеального парамагнетика Ланжевена на відміну від існуючої шкали для ідеального газу. Розглянута можливість побудови термодинамічного циклу Карно для парамагнетика, за допомогою якого реалізується визначення одиниці кельвін.
Ключові слова: термодинамічна температура Кельвіна, цикл Карно, кельвін, стала Больцмана, парамагнетик Ланжевена, намагніченість, напруженість магнітного поля.

Рассмотрен один из путей определения эмпирической температуры Кельвина и единицы кельвин для идеального парамагнетика Ланжевена в отличие от существующей шкалы идеального газа. Рассмотрена возможность построения термодинамического цикла Карно для парамагнетика, с помощью которого реализуется определение еденицы кельвин.
Ключевые слова: термодинамическая температура Кельвина, цикл Карно, кельвін, стала Больцмана, парамагнетик Ланжевена, намагниченность, напряженность магнитного поля.

One of ways of determination of empiric temperature of Kelvin and unit of kelvin is considered for the ideal paramagnet of Lanzhevena unlike the existent scale of ideal gas. Possibility of construction of thermodynamics cycle Carnot is considered for a paramagnet which determination of unit of kelvin will be realized by.
Keywords: the thermodynamics temperature of Kelvin, cycle of Carnot, Kelvin, constant of Bolcman, paramagnet of Lanzheven, magnetized, tension of magnetic-field.

Як відомо [1–4] Міжнародний комітет з мір та ваг (МКМВ) на 94-му засіданні у 2005р. прийняв рекомендацію щодо підготовчих мір до перевизначення кілограма, ампера, кельвіна та моля таким чином, щоб ці одиниці були прив'язані до точно відомих значень фундаментальних фізичних констант (ФФК).

Існує чотири напрямки досліджень щодо створення природного еталона маси [1–4]. Відносно одиниці кельвін відомі чотири формулювання проекту визначень [1–4], з яких можна виділити такі:

1) кельвін є така зміна термодинамічної температури, яка призводить до зміни теплової енергії kT точно на $1{,}3806505 \cdot 10^{-23}$ Дж;

2) кельвін є така одиниця термодинамічної температури, що стала Больцмана дорівнює точно $1{,}3806505 \cdot 10^{-23}$ джоуля на кельвін.

Тобто проекти нових визначень одиниці кельвін залишаються термодинамічними. Термодинамічна температура T визначається за допомогою циклу Карно. Вважається, що стала Больцмана k відіграє роль перевідного множника між температурою з одного боку та енергією і механічними величинами з іншого [5].

На даний час кельвін визначається таким чином: кельвін є одиниця термодинамічної температури, яка дорівнює 1/273,16 частини термодинамічної температури потрійної точки води [13ГКМВ (1967 р.), резолюція 4]. Потрійна точка води має наступні значення: температура t = 0,0078 °С, тиск p = 0,00602 атм (відповідає 611,73 Па або 4,58 мм. рт. ст.). Недоліком такого визначення вважається те, що термодинамічна температура у значній мірі залежить від вмісту домішок та ізотопного складу зразка [1]. На це зауваження можна висловити наступне. Сучасний рівень розвитку очищення води досяг такого рівня, що підвищення ступеня чистоти води практично не вимагатиме значних коштів. У той же час, інші запропоновані методи перевизначення одиниці кельвін потребують складних теоретичних пошуків та значних матеріальних вкладів. Для шкали Цельсія температура кипіння води дорівнює 99,964°С [5]. Нижче наводиться аналіз поняття одиниці кельвін та пропозиція щодо перевизначення одиниці термодинамічної температури Кельвіна на основі циклу Карно.

Абсолютна температура визначається через цикл Карно за допомогою понять термодинаміки [6–12]. Перехід до емпіричної температури відбувається за допомогою термодинамічного тіла, наприклад, ідеального газу. Слід відмітити, що для інших речовин, наприклад, твердих тіл, організувати цикл Карно не завжди вдається, чи то розширення твердого тіла незначне, чи це розширення важко точно виміряти технічними засобами. На практиці властивості реальних газів наближаються до ідеальних газів у дуже вузькому діапазоні. Для низьких та високих температур цикл Карно не застосовується. Цикл Карно використовується за його визначенням, як оборотний цикл, що складається з двох ізотерм та двох адіабат. Але під час ізотермічних процесів можна змінювати не тільки об'єм V, а й інший параметр. У якості робочого тіла при цьому слід брати не ідеальний газ, а іншу речовину, наприклад, парамагнітні речовини.

Пропозиція полягає у тому, що використовується цикл Карно за його визначенням для парамагнетика, як оборотний цикл, що складається з двох ізотерм та двох адіабат.

З формулювання 1-ої теореми Карно слідує наступне: по-перше, для визначення абсолютної термодинамічної температури можна використовувати саме 1-шу теорему Карно; по друге, у якості робочого тіла можна застосовувати не тільки ідеальний газ. Саме здійснення зовнішньої роботи дає можливість організувати цикл Карно для побудови емпіричної шкали температур.

Термометри з різними термометричними тілами крім основних точок 0 та 100 °С у всіх інших умовах будуть показувати різну температуру. Це чітко вказує на довільність та суперечливість такого визначення температури як об'єктивної міри інтенсивності теплового руху. Друге начало термодинаміки [6] дає можливість встановити абсолютну термодинамічну шкалу, яка не залежить від термометричної речовини.

У визначенні циклу Карно з робочим тілом у вигляді ідеального чи реального газу наявні дві ізотерми T_1 та T_2, на основі яких здійснюється зовнішня робота: при зміні об'єму V та тиску P; та дві адіабати, при яких також змінюється V та P. У циклі Карно здійснюється зовнішня робота. Що стосується реальних газів, то вони не залишаються у газоподібному стані від наднизьких до надвисоких температур, переходячи при наднизьких температурах з рідкого до твердого стану, а при надвисоких температурах – до дисоціації молекул газу на атоми. Тобто під час реалізації циклу Карно у широкому діапазоні температур відбуваються фазові переходи першого роду з виділенням та поглинанням теплоти.

Тобто визначення термодинамічної температури здійснено на основі використання циклу Карно та зовнішньої роботи. Як відомо [6]: «Охолодження тіла може бути викликане не тільки адіабатичним розширенням, але й будь-якою адіабатичною роботою».

В якості робочого тіла у циклі Карно можна застосувати, наприклад, парамагнітну сіль – залізо-амонієві квасці. Як відомо, за пропозицією Дебая (1926 р.) [6] адіабатичне розмагнічування парамагнітних кристалів застосовується у якості одного з основних методів отримання наднизьких температур ($T <$ 1 К).

В основу теоретичних розрахунків методу магнітного охолодження покладено диференційне рівняння другого начала термодинаміки, яке, зважаючи на оборотність та адіабатичність процесу розмагнічування, набирає форму умови сталості ентропії S, $dS = dQ / dT = 0$ [7], де Q – кількість теплоти. Частинки (атоми, іони, молекули) парамагнітної речовини ведуть себе як маленькі магнітики, орієнтація яких через тепловий рух знаходиться у безладі. При низьких температурах, коли тепловий рух ослаблено у значній мірі, сили взаємодії можуть розташувати магнетики у напрямку магнітного поля. Якщо магнітики знаходяться далеко один від одного, то сил взаємодії не вистачає для наведення порядку і магнітний безлад зберігається до самих низьких температур. Таким чином, у випадку магнетика роль зовнішнього параметру відіграє намагніченість (магнітний момент одиниці об'єму) M ([M] = А/м), роль термодинамічної сили – напруженість магнітного поля H ([H] = А/м). Питома ентальпія для магнетика дорівнює $w = e - HM$ або диференціал $dw = Tds - HdM$. Магнітна індукція [B] = кг/(Ас^2)= Тл. Для магнетиків, що знаходяться не в дуже сильних магнітних полях $M = \chi_м \cdot H$, де $\chi_м$ – магнітна сприйнятливість речовини віднесена до одиниці маси. Магнітна сприйнятливість $\chi_м > 0$ і залежить від температури по закону Кюрі $\chi_м = C/T$, або закону Кюрі – Вейса $C'/(T + \Delta)$, де C і C' сталі Кюрі, які не залежать від температури і визначаються основним станом атома. Константа Δ може бути додатною, від'ємною або дорівнювати нулю. Парамагнітні метали, у яких $\chi_м$ не залежить від температури (лужні метали літій, натрій, калій), мають $\chi_м$ в діапазоні

$10^{-7}\div10^{-5}$ на 1 грам-атом речовини. На сьогодні в існуючий шкалі МТШ 90 [10] вже використовується парамагнітна речовина – церій-магнієвий нітрат $Ce_2Mg_3(NO_3)_{12}$ $24H_2O$ (ЦМН). Температурна шкала термометра магнітної сприйнятливості (ТШТМС) охоплює температури від 0,01 до 0,65 К [10]. Магнітні термометри рекомендуються для реалізації Міжнародною практичною температурною шкалою (МПТШ) в діапазоні температур 4,2÷13,81 К [10]. Диференційна тотожність для внутрішньої енергії магнетика подібна основній термодинамічній тотожності для газу $dE = TdS - PdV$ та може бути отримано з нього шляхом заміни $P \rightarrow H$, $V \rightarrow M$, тобто: тиск газу $P \rightarrow H$ – напруженість магнітного поля; об'єм газу $V \rightarrow M$ – намагніченість магнетика. Але якщо $M = \chi_M H$, то для газів $V = RT/P$. Тобто між V та P існує обернена залежність на відміну від прямої залежності між M та H. Тоді основна термодинамічна тотожність для парамагнетика буде мати такий вигляд: $dE = TdS - HdM$ (якщо не враховувати зміну тиску P та об'єму V). При адіабатичному розширенні температура газу знижуються. Ця аналогія має наступний фізичний зміст. При адіабатичному розширенні газу, яке відбувається при S = const, газ виконує роботу PdV відповідно до 1-го закону термодинаміки, його внутрішня енергія зменшується на цю величину. Аналогія між об'ємом газу та намагніченості парамагнетика зі знаком мінус означає, що при адіабатичному збільшенні намагніченість на dM зовнішнє середовище здійснює над тілом роботу HdM, збільшивши його енергію. Навпаки, при адіабатичному розмагнічуванні парамагнетика, тобто зменшивши M за умови S = const, внутрішня енергія зменшується на величину HdM, яка представляє собою роботу, що здійснюється парамагнетиком над середовищем і температура парамагнетика знижується. Цей магнітокалоричний ефект знайшов важливе застосування у фізиці магнетиків.

В умовах адіабатичності магнетик не поглинає і не віддає теплоту ($dQ = 0$) [12]. При зміні поля dH здійснюється робота $\delta A_\mu = MdH$ [11]. По першому началі термодинаміки $dQ = dU + dA$ − зміна внутрішньої енергії магнетика. При $dQ = 0$ робота здійснюється лише за рахунок зміни цієї енергії ($dA = -dU$), що призводить до зміни температури магнетика. Використання у якості робочого тіла діелектриків та зміни електричної енергії менш прийнятне для визначення термодинамічної температури у циклі Карно, ніж використання магнетиків та зміни магнітного поля, оскільки при електричних процесах, які пов'язані з рухом електронів, важко досягти високого ступеня оборотності термодинамічного циклу. Слід підкреслити, що для отримання ефекту охолодження важливі обидва кроки процесу – ізотермічне намагнічування і адіабатичне розмагнічування. Для магнітного охолодження застосовують солі рідкоземельних матеріалів, наприклад, сульфат гадолінія, хромокалієві, залізоамонієві, хромоамонієві квасці і ряд інших парамагнітних речовин. Кристалічна решітка цих речовин містить іони Fe, Cr, Cd з недобудованими електронними оболонками і відмінним від нуля власним магнітним моментом. При адіабатичному розширенні газу, яке відбувається при S = const, газ виконує роботу PdV, відповідно до 1-го закону термодинаміки його внутрішня енергія зменшується на цю величину. А саме здійснення зовнішньої роботи дає можливість організувати цикл Карно для побудови емпіричної шкали температур. Але завдання використати ці магнітні явища для метрологічного визначення Кельвіна ставлять дещо інші технічні та наукові завдання до робочого тіла парамагнетика, ніж ті, що ставлять при створенні охолоджувачів. А завдання ці наступні. В якості робочого тіла має бути вибрано ідеальний парамагнетик Ланжевена близький до ідеального (з ознаками ідеального газу магнетиків). Необхідно вибрати найбільш оптимальний парамагнетик для практичної реалізації емпіричної температурної шкали, тобто необхідно, щоб ця речовина найбільш задовольняла умови реалізації оборотності циклу Карно, щоб було враховано магнітострікційний та магнітопружний ефекти, який характеризується величиною $(\partial v/\partial T)_{H,\ p}$ та магнітопружній ефекти.

Диференційне рівняння кривої рівноваги, яке називається рівнянням Клапейрона-Клаузіуса, використовують для визначення термодинамічної температури, яке згідно теорії ідеального газу визначає зміну температури фазового переходу (наприклад, при замерзанні або кипінні) із зміною тиску:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right) = \frac{s'' - s'}{v'' - v'}. \qquad (1)$$

Оскільки $\lambda = T(S'' - S')$, де λ – теплота переходу на моль або грам речовини; $(v'' - v')$– зміна об'єму цієї речовини. Подібне рівняння має бути і для парамагнетиків. При адіабатичному розмагнічуванні, коли $dS = 0$, зміна температури і магнітного поля пов′язані співвідношенням:

$$\frac{c_H}{T}(dT)_S + (\frac{\partial M}{\partial T})_H (dH)_S = 0, \qquad (2)$$

звідки

$$(\frac{\partial T}{\partial H})_S = \frac{T}{c_{p,H}}(\frac{\partial M}{\partial T})_H, \qquad (3)$$

або

$$(\frac{\partial T}{\partial H})_S = \frac{T}{c_{p,H}}(\frac{M'' - M'}{T'' - T'})_H, \qquad (4)$$

де враховується, що частинна похідна від питомої ентальпії за температурою при H = const є питомою теплоємністю магнетика при сталому H: $(\partial w / \partial H)_H = c_{p,H}$; $c_{p,H}$ – теплоємність парамагнетика при постійному тиску P та напруженості магнітного поля H. Можна побудувати такий самий цикл Карно для парамагнетиків. Вільна енергія $F = F_1(V, T) + \frac{B^2}{4\pi\mu} V$, де $F_1(V, T)$ вільна енергія магнетика при відсутності магнітного поля. Відомі з електродинаміки вирази енергії магнітних полів визначають не внутрішню, а вільну енергію системи. Коли проникність μ не залежить від температури, вільна енергія збігається з внутрішньою.

Вираз для характеристичної функції – термодинамічного потенціалу Гіббса наступний: $d\Phi = -SdT + Vdp - \frac{V}{4\pi} HdB$. Виходячи з рівнянь Максвела, отримуємо що:

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_H = \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T. \qquad (5)$$

Ідеальними газами називаються гази, які точно задовольняють законам Бойля – Маріотта (PV = const) і Гей –Люссака ($V = V_0(1 + \alpha_V t)$ при P = const) [6]. Для одного моля ідеального газу рівняння стану набирає вигляду: $PV = RT$. Стан реальних газів часто на практиці описується узагальненим рішенням Менделєєва – Клапейрона: $PV = ZrMRT$, де: P – тиск, T – температура; $Z_r = Z_r(P, T)$ – коефіцієнт стискуваності газу, M – маса газу, R – газова стала. Ідеальний газ є математичною моделлю, у якій нехтують потенційною енергією молекул у порівнянні з кінетичною енергією. Між молекулами не діють сили протягування та відштовхування, зіткнення частинок між собою і з стінками сосуду є абсолютно пружні, а часом взаємодії між молекулами можна знехтувати у порівнянні з часом між зіткненнями. Властивості ідеального газу: об'єм молекул дорівнює нулю, імпульс передається тільки при зіткненнях, сумарна енергія частинок постійна. Подібно як для газів було побудовано абсолютну шкалу температур [7], а саме:

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{v_2 - v_1}{\lambda} \frac{dp}{d\tau} d\tau, \qquad (6)$$

можна навести подібне рівняння для парамагнетиків:

$$T = T_0 \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{M_2 - M_1}{c} \frac{dH}{d\tau} d\tau =$$

$$= \exp \int_{\tau_0}^{\tau} \frac{\chi_{M2} H_2 - \chi_{M1} H_1}{c} \frac{dH}{d\tau} d\tau. \qquad (7)$$

У класичній теорії парамагнетизму Ланжевена [13] (у першому варіанті теорії) не враховувалась взаємодія між атомами, тобто розглядався ідеальний класичний газ магнітних стрілок. Для магнітних термометрів можна використовувати церієвий тіоціанат, трифеніл фосфін оксид, діпіколінат церію [14, 15]. Вираз для характеристичної функції – термодинамічного потенціалу Гіббса наступний:

$$d\Phi = -SdT + Vdp - VHdB/(4\pi). \qquad (8)$$

Магніткалоричний ефект зміни температури від напружності зовнішнього магнітного поля характеризується величиною похідної ($\partial T / \partial H$). За відомими з літератури визначеннями фазових процесів, коли у термодинамічному процесі відбувається виділення та поглинання теплоти, ці процеси відносяться до фазових переходів першого роду.

Питання щодо ефективності стоїть таким чином: як пов'язаний ступінь намагніченості M із зміною температури магнетика, тобто наскільки змінюється кількість теплоти, щоб, враховуючи теплоємність, можна було визначити його температуру.

Необхідно знайти ті речовини, які найбільш підходять до визначення «ідеальне робоче тіло», але не «ідеальний газ», а «ідеальний парамагнетик» для практичної реалізації цикла Карно для парамагнетиків.

ВИСНОВКИ

Використання у циклі Карно замість ідеального газу ідеального парамагнетика Ланжевена, та замість зовнішнього параметра систем об'єму V − намагніченості M, а замість

узагальненої термодинамічної сили тиску P – напруженості магнітного поля H, можна побудувати нове визначення емпіричної температурної шкали замість відомої побудови цієї температурної шкали за допомогою реальних газів.

У цьому визначенні можна використати напрацювання та теорію технічної реалізації магнітного охолодження за допомогою магнітокалоричного ефекту.

Практичне визначення одиниці кельвін на основі магнітокалоричного ефекту може напряму зв'язати цю одиницю з одиницями електричних та магнітних величин на відміну від існуючого стану, коли таких зв'язків немає.

1. Сидоренко Г. С., Павленко Ю. Ф. О переопределении основных едениц СИ и их последствиях для метрологии в области электричества и магнетизма // Український метрологічний журнал. № 4. – 2008 р. – С. 3–10. 2. Павленко Ю. Ф. Деякі питання побудови державних еталонів // Український метрологічний журнал. № 3. – 2001. – С. 9-11. 3. Report to the CIPM on the implications of changing the definition of the base unit kelvin. 02 May 2007. Prepared by the task group TG-SI of the CCT. J. Fisher (chairman), S. Gerasimov, K. D. Hill, G. Mashin at al. http://www.temperatures.ru/pdf/Kelvin_CIPM.pdf. 4. Миллс Я. М., Мор П. Дж., Квинн Т. Дж. и др. Переопределение килограмма, ампера, кельвина и моля: предлагаемый подход к применению. Рекомендации 1 МКМВ (С1-2005) // Метрология. – 2007. – №2. – С. 5-57. (Mills J.M. et al. //Metrologia.-2006.-V. 43, No 44. – P. 227). 5. Коногонов С.А. Метрология и фундаментальне физические константы. – М.: ФГУП «Стандартинформ», 2008. – 272 с. 6. Базаров И.П. Термодинамика. Государственное изд. Физ-мат. литературы. М.: 1961. – 292.7. Коновалов В. М. Курс теоретичної фізики. Термодинаміка. Державне учбово-педагогічне видавництво «Радянська школа». Київ – 1962. – 295 с. 8. Сычев В. В. Дифференциальные уравнения термодинамики. М.: Наука,1981. – 195 с. 9. Семенченко В. К. Избранные главы теоретической физики. Издание 2-е, исправленное и дополненное. Изд-во «Просвещение». М.: 1966. – 396 с. 10. ДСТУ 4017 – 2001 Метрологія. Шкали температурні. 11. Ноздрев В. Ф., Сенкевич А.А. Курс статистической физики. Изд. 2-е, испр. Учебное пособие. М., «Высшая школа», 1969. С.205. 12. Физический энциклопедический словарь. Государственное научное издательство «Советская энциклопедия» / Глав. ред. Б.А. Веденский, Б. М. Вул. т. 3 (Литосфера – Пи-мезоны). М.: 1963. – 624 с. 13. Вонсовский С. В. Магнетизм. Магнитные свойства диа-, ферро-, антиферро-, и ферримагнетиков. М.: Наука, 1971. – 1032 с. 14. Гераценко О. А., Гордов А. Н., Еремина А. К. и др. Температурные измерения. Справочник / Отв. ред. Гераценко О. А.; АН УССР. Ин-т проблем энергосбережения. – Киев: Наук. думка, 1989. – 704 с. 15. Методы получения и измерения низких и сверхнизких температур : Справочник / Под. ред. Б. И. Веркина. – Киев : Наук. Думка, 1987. – 198 с.

Поступила в редакцію 14.12.2009р.

Рекомендував до друку докт. техн. наук, проф. Петришин І.С.