Термодинамика систем при отрицательных температурах

Крейнин Матвей Вадимович
студент 1 курса группы Б01-003

МФТИ, Долгопрудный 2021

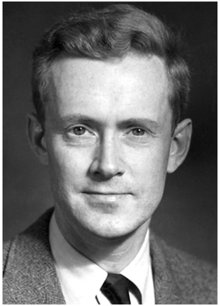
Возможность существования

1. Исходя из второго начала термодинамики можно сделать вывод, что температура не может менять знак, но это верно только для квазистатических процессов.
2. Аналогично, третье начало термодинамики постулирует о невозможности достижения 0K, но это лишь исключает перехода через эту температуру от положительных к отрицательным абсолютным температурам.

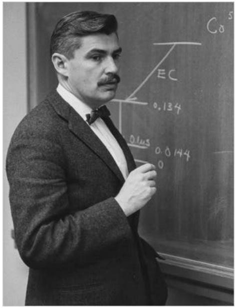
Таким образом, второе и третье начала термодинамики не исключают возможность существования наряду с положительными и отрицательных температур. Состояния с отрицательными температурами не только возможны в теории, но и существуют в реальности, хотя условия для существования таких систем настолько жесткие, что на практике они встречаются крайне редко.

Первые эксперименты

Равновесная система с отрицательной абсолютной температурой была впервые осуществлена в 1951 г. Перселлом и Паундом в результате экспериментов по изучению свойств системы ядерных спинов в очень чистых кристаллах фтористого лития LiF.



Пёрселл Эдуард Миллс



Паунд Роберт Вивиан

Нобелевские Лауреаты по физике 1952 года «За развитие новых методов для точных ядерных магнитных измерений и связанные с этим открытия», Гарвардский университет.

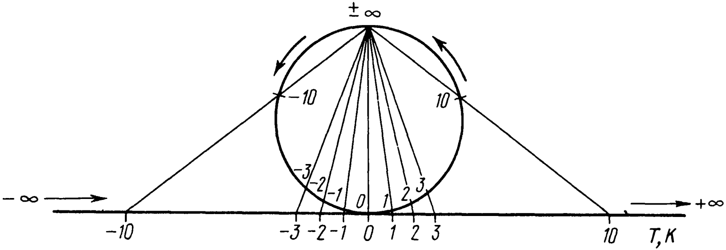
Способ достижения отрицательной температуры

Достижение возможно засчёт передачи энергии системе большей той, которая соотвествует бесконечной температуре. Для большинства систем это невозможно, т.к. их внутренняя энергия также бесконечна. Однако существуют системы, у которых есть предел внутренней энергии при бесконечной температуры.

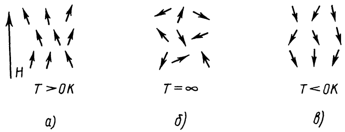
$$\lim_{T \to \infty} U(T) = A, A \in \mathbb{R}$$

Тогда мы можем получить для таких систем состояния с отрицательной температурой.

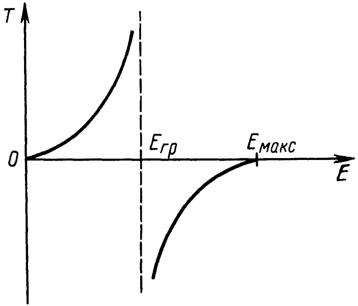
Станет понятней, если спроецировать числовую ось на круг.



Из рисунка видно, что точки $\pm\infty$ совпадают. Если пройти от 0 против часовой стрелки, то мы и получим всю числовую ось. То есть отрицательные температуры находятся «выше бесконечной температуры», а «не ниже», т.е. она горячее, чем при положительных. Более удобная шкала для отрицательных температур будет выглядеть следующим образом: $T^* = -\frac{1}{T}$



Система элементарных магнитов во внешнем магнитном поле



Зависимость внутренней энергии системы от температуры

Условие, которому соотвествует подобная система: Энергия термодинамической системы должна иметь конечный предел на бесконечности, а также конечное число энергетических уровней. Система должна быть изолирована от систем, не удовлетворяющих этому условию.

Второе начало термодинамики в формулировке Каратеодори сохраняется: Вблизи каждого состояния любой термически однородной системы существуют такие состояния, которые недостижимы из него адиабатным путём. То есть существует энтопия как функция её состояния

$$dS = \frac{\delta Q}{T} \tag{1}$$

Второе начало термодинамики для необычных систем при отрицательных температурах: Невозможен вечный двигатель второго рода, причём это утверждение допускает обращение. Т.е. в замкнутом круговом процессе при отрицательных температурах ни теплоту нельзя превратить в работу без компенсации (первый элемент), ни работу в теплоту (второй элемент)

Формулировка для любых систем: Невозможен вечный двигатель второго рода, причём это утверждение не допускает обращения в случае обычных систем и допускает обращение при отрицательных температурах в случае необычных систем.
Основные уравнения и неравенство термодинамики для систем при (T < 0 K) имеют вид:

$$TdS \leqslant dU + \delta A \tag{2}$$

Принцип недостижимости абсолютного нуля (если под абсолютным нулём понимать как +0 K, так и -0 K): Невозможно с помощью любой, как угодно идеализированной процедуры за конечное число операций охладить любую систему до +0 K или нагреть любую систему до -0 K.

1. Из (1) следует, что при сообщении теплоты ($\delta Q > 0$), её энтропия уменьшается, система переходит в более упорядоченное состояние.
2. Из (2) можно установить направление перехода тепла при тепловом контакте двух тел с разной температурой. Есть два тела с отрицательным температурами T_1 и T_2. Пусть от первого тела ко второму перейдёт количество теплоты δQ при их контакте. Тогда процесс передачи необратим, получаем: $-\frac{\delta Q}{T_1} + \frac{\delta Q}{T_2} > 0$. Откуда $T_1 > T_2$, следовательно согласно температурной шкале, тепло переходит от горячего тела к холодному.
3. При отрицательной температуре могут быть проведены различные круговые процессы подобные циклу Карно. Пусть T_1 - температура теплоотдатчика, T_2 - температура теплоприёмника. Тогда КПД цикла Карно: $\eta = 1 - \frac{T_2}{T_1}$. Температура теплоотдатчика больше, чем теплоприймника, то $T_1 > T_2$, $|T_2| > |T_1|$, $\frac{T_2}{T_1} > 1 \rightarrow \eta < 0$.
4. КПД цикла Карно в области отрицательных температур, также меньше 1, то есть этот цикл, как и при положительных температурах поглащает теплоту больше, чем совершает работу.

Для нестатических процессов из неравенства (2) получаем:

$$TdS < dU + \delta A \tag{3}$$

Откуда следует, что в изолированных системах (U = const, V = const) с T < 0 K равновесие наступает при максимальной энтропии. Общее условие равновесия при отрицательных температурах: $\Delta S > 0$ или $dS > 0, d^2S > 0$.
Перейдём к независимым переменным:

$$dF > -SdT - pdV \tag{4}$$

$$dG > -SdT + Vdp \tag{5}$$

Условия устойчивости систем

Тогда при термоизохорных процессах получаем: $\Delta F > 0, \quad dF > 0, \quad d^2F > 0$

А при термоизобарных процессах: $\Delta G > 0, \quad dG > 0, \quad d^2G > 0$

Откуда

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0$$

или

$$C_V > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T > 0. \tag{6}$$

А также

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = \frac{T}{C_p} < 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0$$

или

$$C_p > 0, \quad \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S > 0. \tag{7}$$

Таким образом, условия устойчивочти равновесных состояний системы с отрицательной температурой выражается неравенствами (6) и (7).