K TERMODINAMIKI TERMOMAGNETNIH STROJEV

JANEZ STRNAD[1], PRIMOŽ ZIHERL[1,2]

[1]Fakulteta za matematiko in fiziko, Univerza v Ljubljani
[2]Institut Jožef Stefan

PACS: 72.15Jf, 75.30.Sg

Ob stoosemdeseti obletnici Stefanovega rojstva se spomnimo njegove obravnave termomagnetnih strojev. Je pomanjkljiva, ker ne upošteva odvisnosti magnetnega momenta od gostote magnetnega polja, a poučna. Dodamo nekaj pripomb o toploti pri pojavih v magnetnem polju in njihovih odkriteljih.

ON THE THERMODYNAMICS OF THERMOMAGNETIC ENGINES

On the hundred and eightieth anniversary of Stefan's birth his treatment of thermomagnetic engines is revisited. It is deficient, since the dependence of the magnetic moment on the magnetic field is not considered, but instructive. Some remarks are added concerning heat in effects in a magnetic field and their discoverers.

Jožef Stefan je leta 1888 v Poročilih z zasedanja cesarske Akademije znanosti na Dunaju objavil daljši članek *O termomagnetnih motorjih*, ki je leto pozneje izšel še v Fizikalnih analih [1]. V prvem delu je opisal poskuse s termomagnetnim nihalom in strojem [2]. Namesto pločevine iz železa je uporabil pločevino iz niklja zaradi nižje Curiejeve temperature, nad katero snov izgubi feromagnetne lastnosti. V drugem delu je delovanje stroja pospremil s termodinamičnimi enačbami. Obravnavanje termodinamike feromagnetne snovi je zelo zahtevno [3]. To zbudi radovednost o dosegu Stefanovega razmeroma preprostega računa.

Stefanova izpeljava

Sledimo Stefanu in enačbe oštevilčimo enako kot on, uporabimo pa naše simbole in totalne odvode nadomestimo s parcialnimi. Pojave obravnavamo v najpreprostejšem enodimenzionalnem primeru. Vzamemo trajen magnet v izhodišču s statičnim magnetnim poljem z gostoto $B_z(z)$. V polju v smeri osi z se giblje telo iz feromagnetne snovi, ki je tako majhno, da smemo gostoto magnetnega polja v njem imeti po smeri in po velikosti za konstantno. Telo ima magnetni moment p v smeri magnetnega polja. Upoštevamo odvisnost magnetnega momenta od temperature, ne pa od gostote magnetnega polja. Na magnetni moment v smeri magnetnega polja v nehomogenem magnetnem polju deluje proti gostejšemu polju sila $F_z = p(\partial B/\partial z)$, če pri komponentah p_z in B_z zaradi preglednosti opustimo indeks [4]. Delo te sile je $dA = -F_z dz = -p(\partial B/\partial z)dz = -pdB$. Spremembe vzamemo za tako počasne, da se ni treba ozirati na toploto, ki se v telesu razvije zaradi indukcije. To se sklada s privzetkom, da so spremembe reverzibilne.

Energijski zakon se glasi:

$$dW_n = dQ + dA = dQ - pdB. \tag{1}$$

Kot spremenljivki izberemo absolutno temperaturo T in gostoto magnetnega polja B. Privzamemo, da se prostornina magneta ne spreminja in je sploh ne upoštevamo. Dovedeno toploto izrazimo z enačbo:

$$dQ = C_B dT + D_T dB. \tag{2}$$

Koeficient C_B pomeni toplotno kapaciteto pri konstantni gostoti magnetnega polja, pomen D_T bo postal jasen nižje, ko bomo zapisali totalni diferencial entropije. Notranja energija W_n je enolična funkcija stanja in dW_n je totalni diferencial. Enačbo (1) najprej delimo z dT in odvajamo po gostoti polja B. Po drugi strani jo lahko najprej delimo z dB in nato odvajamo po temperaturi T. Upoštevamo, da je pri konstantni gostoti polja $(dW_n)_B = (dQ)_B$, in izenačimo mešana odvoda:

$$\frac{\partial C_B}{\partial B} = \frac{\partial D_T}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \quad \text{s} \quad C_B = \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_B \quad \text{in} \quad D_T = \left(\frac{\partial Q}{\partial B}\right)_T. \tag{3}$$

Določeni temperaturi T ustreza določena vrednost momenta p, določeni koordinati z pa določena gostota magnetnega polja. Sprememba entropije $dS = dQ/T$ je totalni diferencial in z enačbo (2) dobimo:

$$dS = C_B \frac{dT}{T} + D_T \frac{dB}{T}.$$

Vidimo, da je D_T v enačbi (2) povezan z odvodom entropije po B pri konstantni T: $D_T = T(\partial S/\partial B)_T$.

Zdaj gornji totalni diferencial entropije zopet delimo z dT in odvajamo po gostoti B ter potem delimo z dB in odvajamo po temperaturi T. Upoštevamo, da so nekateri členi pri konstantni gostoti magnetnega polja enaki nič in izenačimo mešana odvoda:

$$\frac{\partial C_B}{\partial B} = \frac{\partial D_T}{\partial T} - \frac{D_T}{T}. \tag{4}$$

Iz enačb (3) in (4) sledi:

$$D_T = T\frac{\partial p}{\partial T}. \tag{5}$$

Za adiabatno spremembo, pri kateri je $dQ = dS = 0$, dasta enačbi (2) in (5) za spremembo temperature:

$$dT = -\frac{D_T}{C_B} dB = -\frac{T}{C_B}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) dB. \tag{6}$$

William Thomson, poznejši lord Kelvin, je leta 1878 opozoril, da je zveza posledica obeh osnovnih zakonov termodinamike [1].

V enačbo (3) vstavimo D_T iz enačbe (5) in ugotovimo, da določa C_B enačba:

$$\frac{\partial C_B}{\partial B} = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}. \tag{7}$$

Iz nje izhaja, da C_B ni odvisen od B, če se p pri konstantni gostoti polja spreminja linearno s temperaturo T. V splošnem pa velja:

$$C_B - C_{B0} = \int_0^B T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} dB. \tag{8}$$

C_B je toplotna kapaciteta v magnetnem polju z gostoto B, če je C_{B0} toplotna kapaciteta v polju $B = 0$, torej običajna toplotna kapaciteta telesa.

Pri danih T in B je magnetni moment p odvisen tudi od oblike telesa. Zato je tudi kapaciteta C_B odvisna od oblike telesa. Če telo iz polja $B = 0$ prestavimo v polje B, ne da bi mu dovedli toploto, se po enačbi (6) spremeni njegova temperatura. Če naj poteka pojav pri konstantni temperaturi, moramo telesu dovesti toploto:

$$\int_0^B D_T dB = \int_0^B T\frac{\partial p}{\partial T} dB = T\frac{\partial}{\partial T}\int_0^B p dB.$$

Zadnji integral podaja oddano delo $A_o = \int_0^B p dB$. Torej je dovedena toplota $T\partial A_o/\partial T$. Če A_o z naraščajočo temperaturo pojema, je ta izraz negativen. Od telesa moramo odvesti toploto in je $Q_o = -T\partial A_o/\partial T$ toplota, odvedena pri približevanju telesa magnetu.

Če še naprej zahtevamo, da ostane temperatura T pri gibanju telesa konstantna, enačba (8) preide v:

$$C_B - C_{B0} = T\frac{\partial^2 A_o}{\partial T^2} = \frac{\partial}{\partial T}\left(T\frac{\partial A_o}{\partial T} - A_o\right) = -\frac{\partial(Q_o + A_o)}{\partial T}.$$

Če telo v polju B segrejemo od T_0 na T_1, porabimo za to več toplote kot pri enaki spremembi zunaj polja. Razlika je:

$$\int_{T_0}^{T_1} (C_B - C_{B0}) dT = Q_{o0} + A_{o0} - (Q_{o1} + A_{o1}). \tag{9}$$

Če se telo magnetu približa pri temperaturi T_0, pri kateri se magnetni moment le malo spremeni, je toplota Q_{o0} zelo majhna. Če oddaljimo telo od magneta pri temperaturi T_1, pri kateri je magnetni moment zelo majhen, sta toplota in delo Q_{o1} in A_{o1} zelo majhna. V tem primeru je A_{o0} pri krožni spremembi odvedeno delo, ki se ujema z dovedeno toploto. Delo A_{o0}

primerjamo z odvedenim delom pri elektromotorju z enako gostoto polja in enakim magnetnim momentom, pri katerem potem prekinemo magnetilni tok. Delo pri termomagnetnem stroju je v resnici večje, ker je magnetni moment po segretju zanemarljivo majhen. Nazadnje je Stefan razpravljal o drugih oblikah energijskega zakona za ta primer.

Današnji pogled na Stefanov račun

V našem času se tega računa ne bi lotili enako. Stefanove enačbe (2) ne bi zapisali, ker smo pri termodinamičnem formalizmu bolj dosledni pri upoštevanju tega, da toplota ni funkcija stanja in da dQ zato ni diferencial. Po drugi strani ta zveza v Stefanovem računu neposredno ne nastopa, saj jo je zares uporabil le pri totalnem diferencialu entropije. Ta je funkcija stanja in zato je izračun mešanih odvodov, s katerim je naposled prišel do odvisnosti specifične toplote od gostote magnetnega polja, pravilen.

Stefanov postopek se nam poleg tega danes zdi nekoliko preokoren. Do nemara najbolj zanimivega rezultata, to je odvisnosti specifične toplote od gostote magnetnega polja (8), namreč hitreje pridemo s primernim termodinamičnim potencialom. Izhajajoč iz enačbe (1) bi na prvi pogled dejali, da je to prosta energija. Natančnejši premislek pokaže, da lahko pri magnetnih sistemih vpeljemo dve vrsti dela [5]. Prva, ki jo je uporabil Stefan, je oblike $-pdB$ in se nanaša na interakcijo permanentnega dipola s konstantnim, čeprav krajevno odvisnim magnetnim poljem. Druga pa je enaka Bdp in vključuje tudi prispevek zaradi tokov proti inducirani napetosti ob premiku dipola. V skladu z dogovorom, da je delo produkt intenzivne spremenljivke in diferenciala ekstenzivne spremenljivke, bi danes Stefanovi magnetni notranji energiji torej točneje rekli magnetna entalpija H, saj med obema oblikama dela preskočimo z Legendrovo transformacijo. Zato je termodinamični potencial, iz katerega dobimo enačbo (8), prav imenovati magnetna prosta entalpija $G = H - TS$ [3, 5]; tu smo W_n iz zveze (1) že preimenovali v H. Totalni diferencial G dobimo iz energijskega zakona (1) in iz entropijskega zakona za reverzibilno spremembo $dS = dQ/T$: $dG = dH - TdS - SdT = (dH - dQ) - SdT = -SdT - pdB$. Razberemo, da je $(\partial G/\partial T)_B = -S$ in $(\partial G/\partial B)_T = -p$. Kot prej prvi izraz odvajamo po B in drugega po T, izenačimo dobljena mešana odvoda in dobimo Maxwellovo relacijo:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial B}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_B . \tag{10}$$

Zdaj ni daleč do totalnega diferenciala entropije $dS = (\partial S/\partial T)_B\, dT + (\partial S/\partial B)_T\, dB$. Ker je toplotna kapaciteta definirana s

$$C_B = T\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_B , \tag{11}$$

imamo

$$dS = \frac{C_B}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_B dB.$$

Za $dS = 0$ sledi enačba (6). Enačbo (8) dobimo tako, da enačbo (11) odvajamo po B in upoštevamo enačbo (10):

$$\frac{\partial C_B}{\partial B} = T\left(\frac{\partial^2 S}{\partial T \partial B}\right) = T\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right) = T\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}.$$

To integriramo po B in sledi enačba (8).

Ta bližnjica je udobnejša, a seveda ne vsebuje ničesar razen prvega in drugega zakona termodinamike, kakor ju je uporabil tudi Stefan – le da ju v prosti energiji vnaprej združimo. Obenem z Legendrovo transformacijo presedlamo na B in T kot tisti neodvisni termodinamični spremenljivki, ki sta za ta račun najbolj prikladni, in se s tem izognemo nekaj vrsticam. Ko se je leta 1888 Stefan ukvarjal s problemom termomagnetnih motorjev, najbrž še ni vedel za prosto energijo. Gibbs in neodvisno od njega kasneje Helmholtz sta jo namreč vpeljala leta 1875 oziroma 1882 in povsem verjetno je, da novost Stefana takrat še ni dosegla.

Primerjava Stefanove in današnje izpeljave ima tudi pedagoški nauk. Spomni nas namreč na to, da sta osnovna termodinamična potenciala vendarle notranja energija W_n in entropija S, iz katerih tvorimo druge potenciale, ki so v izbranih okoliščinah bolj priročni. Teh je lahko pri večjem številu termodinamičnih spremenljivk precej [6] in vsaka od tako skonstruiranih funkcij sistem v izbranih okoliščinah opiše preglednejе kot W_n in S (prosta energija F npr. pomeni delo, ki ga sistem lahko izmenja z okolico pri stalni temperaturi). Kljub temu se njihova fizikalna vsebina ne oddalji od prvega in drugega zakona termodinamike, saj se seveda ne more.

Vrnimo se k Stefanovemu računu. Njegova ugotovitev, da je toplotna kapaciteta feromagnetne snovi v magnetnem polju večja kot zunaj polja, je pravilna, hiba njegovega izvajanja pa je v privzetku, da je magnetni moment sicer odvisen od temperature, a neodvisen od gostote magnetnega polja. Ta poenostavitev je sorodna temu, da bi vzeli, da se prostornina kake kapljevine spreminja s temperaturo, toda ni odvisna od tlaka, in vodi do nevzdržnih sklepov. Toplotna kapaciteta pri stalnem magnetnem momentu C_p, ki je analog toplotne kapacitete plina ali kapljevine pri stalni prostornini, bi bila pri takem magnetu neskončna, kar izhaja iz tega, da v Stefanovem modelu iz $p = konst.$ sledi $T = konst.$ Zato se pri stalnem momentu kljub končni dovedeni toploti temperatura magneta ne bi spremenila, kar ustreza neskončni vrednosti C_p in seveda ni fizikalno smiselno. Istočasno bi bila neskončna tudi razlika toplotnih kapacitet pri stalnih B in p

$$C_B - C_p = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_B^2 \left(\frac{\partial p}{\partial B}\right)_T^{-1}$$

ter s tem tudi C_B, kajti v Stefanovem modelu je $(\partial p/\partial B)_T = 0$. To seveda prav tako ni sprejemljivo. Sklepanje bi lahko tudi obrnili in zahtevali, da je

C_B končna, pa bi preko razlike $C_B - C_p$ prišli do negativne C_p, kar zopet ne gre. Teh anomalij ne dobimo pri fizikalno konsistentnih enačbah stanja, kot je npr. Curiejev zakon, ki opisuje paramagnetne snovi. V Stefanovem času magnetizma niso poznali tako podrobno kot danes (Curiejev zakon izvira iz leta 1895 in Curie-Weissov zakon iz leta 1907), ko delovanja termomagnetnih strojev ne obravnavamo na Stefanov način [7, 8].

O toploti pri pojavih v magnetnem polju

Spremembe magnetnega polja na temperaturo feromagnetnega telesa vplivajo na tri načine. Spremenljivo magnetno polje inducira vrtinčne tokove, ki segrevajo telo z Joulovo toploto. Michael Faraday je leta 1831 odkril indukcijski zakon. Njegov poskus velja za enega od najpomembnejših poskusov 19. stoletja. James Prescott Joule je leta 1843 ugotovil, da se zaradi induciranih tokov sprosti toplota enako, kot se sprosti pri vsakem drugem toku.

Toplota se sprosti pri magnetni histerezi, ko se tarejo Weissove domene. Histerezo je pri železu prvi ugotovil Emil Warburg leta 1881, objavil histerezno krivuljo in ugotovil, da je delo pri krožni spremembi sorazmerno z njeno ploščino. Neodvisno od njega je magnetno histerezo odkril James Alfred Ewing in ji leto pozneje dal ime.

Na tretji način se sprošča ali porabi toplota zaradi sprememb magnetnega polja reverzibilno pri *magnetokaloričnem pojavu.* Na termodinamični osnovi je pojav napovedal z enačbo (7) William Thomson, poznejši lord Kelvin, leta 1860 v enciklopediji in leta 1878 v članku, kot je omenil Stefan. Telo se segreje, ko počasi vključimo magnetno polje ali ga premaknemo v magnetno polje, in ohladi, ko magnetno polje izključimo ali telo premaknemo iz polja. Ni jasno, ali je Thomson vedel, da velja to tudi nad Curiejevo temperaturo v paramagnetni snovi. Pri merjenju je bilo pojav težko razločevati od prvih dveh pojavov. Warburg je leta 1882 skupaj z Ludwigom Hönigom jasno razločil tri z magnetnim poljem povezane pojave, pri katerih se sprošča toplota. Mislila sta, da se pri Thomsonovem pojavu sprosti tako majhna toplota, da je ne bo mogoče izmeriti. Stefan je v članku o zakonih elektromagnetne indukcije leta 1871 vedel, da telo nad določeno temperaturo izgubi feromagnetne lastnosti in napovedal možnost termomagnetnih strojev. V članku leta 1888 je omenil, da je Thomas Alva Edison izdelal tak stroj in da sta Edwin James Houston in Elihu Thomson o stroju poročala leta 1879. Stefan je izločil segrevanje zaradi vrtinčnih tokov. Magnetne histereze ni omenil, tako da ne poznamo njegovega stališča o njej. Izpeljal je Thomsonovo enačbo (7) in delal poskuse, a ni posebej poskusil izmeriti ali oceniti toplote v zvezi z njo. Edison in Nikola Tesla sta patentirala termomagnetni stroj, prvi leta 1888, drugi leta 1889.

Po letu 1999 so navajali, da je magnetokalorični pojav odkril Warburg leta 1881. Anders Smith pa je po pregledu objav leta 2013 prišel do prepričanja, da ni tako [9]. Po njegovem mnenju sta ga odkrila Pierre Weiss in Auguste Piccard leta 1917. Zavedala sta se, da je pojav reverzibilen in da je najizrazitejši blizu Curiejeve temperature. Pri niklju sta izmerila povišanje temperature za 0,7 stopinje Celzija v magnetnem polju z gostoto 1 tesla. Zares ga ni izmeril nihče pred njima. Ni znano, ali sta poznala Thomsonovo delo. Preseneča, da Smith med odkritelji ni omenil Williama Thomsona, ki je pojav napovedal v okviru termodinamike, čeprav je res, da ni meril in ni poskusil oceniti spremembe temperature. Omenil je Stefanovo napoved termomagnetnih strojev. Vsaj mi omenimo, da je Stefan raziskal termodinamiko termomagnetnih strojev v okviru privzetka, da magnetni moment ni odvisen od gostote magnetnega polja, in podprl Thomsonovo enačbo.

Magnetokalorični pojav je postal zelo pomemben. Na začetku 20. stoletja so z njim raziskovali magnetno zgradbo železa in podobnih snovi. Peter Debye leta 1926 in William Francis Giauque leta 1927 sta neodvisno drug od drugega ugotovila, da je mogoče doseči zelo nizko temperaturo z *adiabatno demagnetizacijo* paramagnetnih soli. V soli, ki je v stiku s toplotnim rezervoarjem pri nizki temperaturi, na primer s helijevo kopeljo, so ustvarili magnetno polje. Potem so sol toplotno izolirali in izključili magnetno polje ter tako dosegli nižjo temperaturo. S ponavljanjem so znižali temperaturo do tisočine kelvina. Pogosto so uporabili cerijev magnezijev nitrat, po odkritju gadolinija leta 1935 pa so prešli na gadolinijev sulfat. Odkar so odkrili snovi z velikim magnetokaloričnim pojavom blizu sobne temperature, v zadnjih petnajstih letih vneto raziskujejo magnetno hlajenje. Na ta način je mogoče izdelati učinkovite in zanesljive hladilnike, ki delujejo tudi pri sobni temperaturi.

Zgodba o odkriteljih s toploto povezanih pojavov v magnetnem polju se zdi dokaj razgibana. Morda jo bolje razumemo, če se opremo na pripombo Alana G. Grossa: »Odkritje ni zgodovinski dogodek, ampak naknadna družbena presoja« [10].

LITERATURA

[1] J. Stefan, *Über thermomagnetische Motoren*, Sitzungsberichte d. kais, Akademie d. Wissenschaften in Wien. Math. naturw. Classe **97** (1888), 70–81; Annalen der Physik **274** (1889), 427–440.

[2] J. Strnad in P. Ziherl, *Stefanov termomagnetni motor*, Presek **43** (2015), 13–15.

[3] I. Kuščer in S. Žumer, *Toplota*, DMFA & ZOTK, Ljubljana 1987, str. 13, 14.

[4] J. Strnad, *Fizika, tretji del*, DMFA, Ljubljana 1998, str. 200.

[5] M. Bailyn, *A survey of thermodynamics*, AIP Press, New York 1994, str. 348.

[6] R. A. Alberty, *Use of Legendre transforms in chemical thermodynamics*, Pure and Applied Chemistry **73** (2001), 1349–1380.

[7] K. N. Andreevskii, A. G. Mandzhavidze, I. G. Margvelashvili in S. V. Sobolevskaya, *Investigation of the thermodynamic and physical characteristics of a thermomagnetic engine with a gadolinium working element*, Technical Physics **41** (1998), 119–122.

[8] A. Karle, *The thermomagnetic Curie-motor for the conversion of heat into mechanical energy*, International Journal of Thermal Science **40** (2001), 834–842.

[9] A. Smith, *Who discovered the magnetocaloric effect?*, The European Physical Journal H **38** (2013), 507–517.

[10] A. G. Gross, *Do disputes over priority tell us anything about science?*, Science in Context **11** (1998), 161–179.