

Třetí věta termodynamiky

Ačkoliv podle 2. věty nemůže tepelný stroj nikdy dokonale přeměňovat teplo na práci, ze vztahu pro účinnost Carnotova cyklu :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

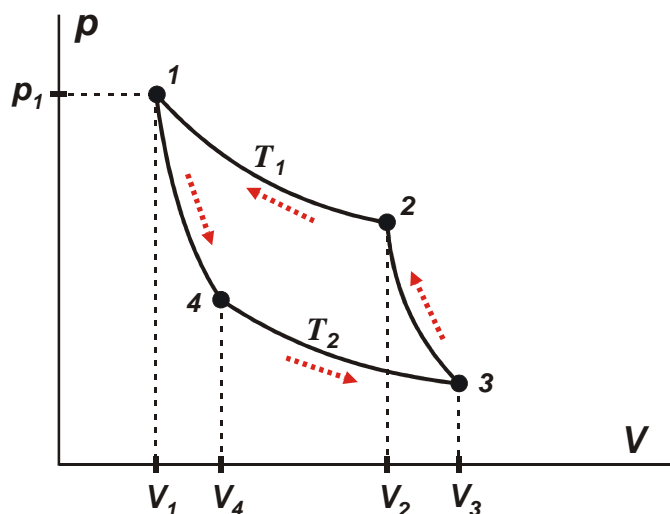
však plyne, že při nulové teplotě chladiče je v principu možné, aby se taková dokonalá přeměna uskutečnila.

Již ve 2. pol. 19. století bylo proto zřejmé, že podobně jako první věta potřebovala doplnění ve formě věty druhé, tak i druhá věta bude vyžadovat určité doplnění – a to je obsahem tzv. třetí věty termodynamiky, která musí především zodpovědět otázku dosažitelnosti teploty 0 K .

Tento problém se stal pro fyziky velkou výzvou a jejich snaha o dosažení absolutní teplotní nuly napomohla i rychlému rozvoji kryotechniky, která pak přinesla významný užitek v mnoha oborech lidské činnosti.

Uveďme proto některé základní principy, užívané pro dosažení nízkých teplot :

Teoretickým vzorem chladičho stroje je obráceně pracující vratný Carnotův cyklus – který se skládá ze stejných termodynamických procesů jako tepelný stroj, ale jejich oběh probíhá obráceným směrem (viz obr.) :

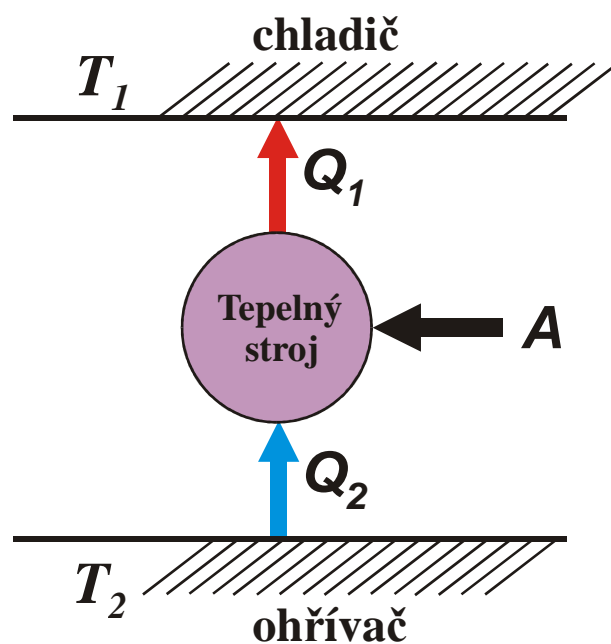


Víme, že adiabaty nejsou v Carnotově cyklu důležité (vykonané práce se vykompenzují), proto uvažujme, co se děje při obou izotermách :

- 1) při vyšší teplotě T_1 je plyn stlačován vnějšími silami – jejich práce se mění na teplo, které se musí odvádět, aby teplota zůstával konstantní – **tepelný rezervoár vyšší teploty T_1** tedy nyní pracuje jako **chladič**.

- 2) Při nižší teplotě T_2 pak dochází k expanzi plynu – plyn koná práci a pro udržení teploty musí teplo dostávat - **tepelný rezervoár nižší teploty T_2** tedy nyní pracuje jako **ohřívač** plynu – a teplo z něj odebírané vytváří chladicí efekt stroje.

Protože všechny procesy Carnotova cyklu jsou vratné, zůstávají v platnosti také všechny vztahy odvozené v kapitole o tepelných strojích, ale energetické veličiny mají opačný směr : **Teplo Q_2 se nyní odebírá z tělesa (rezervoáru) nižší teploty a teplo Q_1 se předává na těleso vyšší teploty** – dosáhly jsme tak opačného směru než mají přirozené procesy – ale **musíme do chladicího stroje dodávat energii** - vykonávat práci **A** (viz obr.).



Účinnost chladicího stroje pak definujeme jako poměr tepla odebíraného z chladiče a potřebné vykonávané práce :

$$\eta = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2}$$

účinnost Carnotova chladicího cyklu

Promyslete činnost obyčejné kuchyňské ledničky : kompresor a radiátor vzadu je těleso vyšší teploty (chladič), které ochlazuje plyn - přebírá od něj teplo Q_1 (a předává ho dále do okolí) - a stlačený plyn se pak přivádí do mrazáku - tělesa nižší teploty (ohřívač), kde se plyn při expanzi ohřívá a přitom odebírá teplo Q_2 ze skladovaných potravin.

Běžně bývá například :

$$T_1 = +50^\circ\text{C} = 323\text{ K} \quad T_2 = -12^\circ\text{C} = 261\text{ K}$$

Potom je chladicí účinnost ledničky :

$$\eta = \frac{Q_2}{A} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} = \frac{261}{323 - 261} = \frac{261}{62} \approx 4,21$$

To znamená, že na 100 W elektrického příkonu (při zanedbání účinnosti kompresoru) připadá přibližně čtyřikrát více (421 W) chladicího výkonu, který je možno odebírat potravinám v mrazáku.

Pozn. : Uvažte také, že teplo Q_1 vlastně ohřívá místnost a jestliže umístíme „mrazák“ vně domu, vznikne **tepelné čerpadlo**, které vytápí vnitřek domu pomocí tepelné energie odebrané z chladnějšího venkovního okolí domu (a pomocí přiváděné práce A – realizované jako elektrický příkon kompresoru).

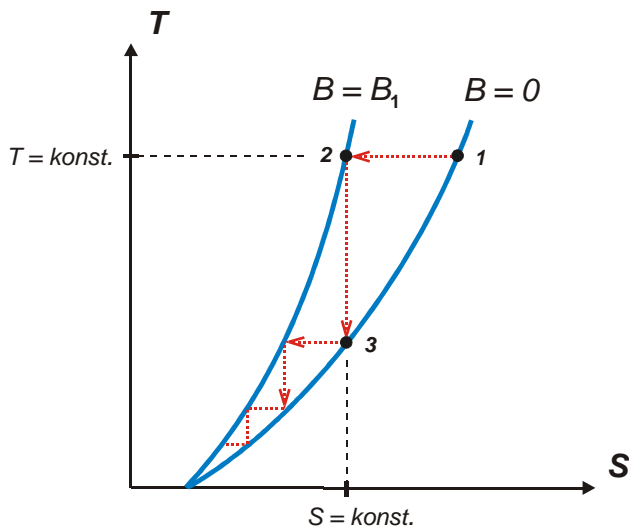
Skutečné chladicí stroje pak pracují s poněkud odlišnými termodynamickými cykly – vždy však v nich musí docházet ke kompresi plynu za vyšší teploty a jeho expanze musí probíhat za teploty nižší.

Pro dosažení velmi nízkých teplot je nutno zvýšit stlačování plynu, ale hlavně vylepšit proces expanze plynu : např. **Giffordův - McMahonův chladicí stroj** používá ve své **chladicí hlavě** dvoustupňové postupné rozeptnutí plynu z tlaku 15 bar na tlak 5 bar ve dvou vázaných **pístech**, které se opakuje s frekvencí asi 50 Hz - na hlavě válce druhého pístu se dosahuje teploty 10-20 K, která je postačující ke zkapalnění prakticky všech známých plynů.

Ovšem pozor - sám pracovní plyn chladicího stroje při těchto teplotách zkapalnit nesmí – proto se používá helium, které má ze všech látek nejnižší teplotu kapalnění - 4,2 K – a to je prakticky také mezní teplota chladicího stroje, který by používal plynový expanzní chladicí cyklus.

Snížení teploty pod tuto hodnotu je pak ale možno dosáhnout velmi jednoduchým způsobem – intenzivním **odpařováním** kapalného helia (při kterém se používají **výkonné vývěvy**) – takto se podaří dosáhnout teploty asi $0,8\text{ K}$.

Další pokles teploty už však vyžaduje využití speciálních postupů vypracovaných moderní fyzikou – například kombinací **izotermické magnetizace** (zmagnetování) a **adiabatické demagnetizace** (odmagnetování) **paramagnetických atomů** (iontů) solí prvků vzácných zemin (např. síran gadolinitý), lze dosáhnout teplot řádu $0,001\text{ K}$.



Při izotermickém zmagnetování se orientují magnetické momenty kationů soli ve směru vnějšího magnetického pole (o mg. indukci B_1) – vznikne tak pravidelné uspořádání – entropie se tedy při konstantní teplotě sníží (přechod $1 \rightarrow 2$, viz obr.). Po vypnutí magnetického pole za předpokladu tepelné izolace nastane adiabatické odsmagnetování – tedy izoentropický proces (při vratnosti) – a teplota musí poklesnout (přechod $2 \rightarrow 3$).

Dalšího poklesu teplot lze pak dosáhnout aplikací uvedeného principu izotermické magnetizace a adiabatické demagnetizace na magnetické momenty **atomových jader**.

Pozn. : Obrázek dobře dokumentuje postupné snižování teploty (i entropie) v uvedených krocích – a tedy i postupné přibližování k nulové absolutní teplotě – při stále menších a menších změnách těchto veličin (tedy pouze limitní, jak zobecnila 3.věta – viz dále).

Velké množství experimentů, které byly provedeny při nízkých teplotách, blížících se nulové absolutní teplotě, pak přineslo dosti nečekané výsledky :

Při teplotách blížících se absolutní nule **přestávají různé vlastnosti látek záviset na teplotě**, příslušné fyzikální veličiny se tedy stávají konstantami, velmi často **nulovými**.

Z veličin, které jsme poznali v termodynamice, to jsou například molární tepelné kapacity při konstantním objemu a tlaku :

$$\lim_{T \rightarrow 0} C_V = 0 \qquad \lim_{T \rightarrow 0} C_P = 0$$

Stejně se chovají **koeficienty teplotní roztažnosti a rozpínivosti** (a jiné veličiny jako elektrický odpor vodičů, magnetická susceptibilita látek ...), se kterými jsme se seznámili v kapitole „Ideální plyn“ :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \beta_V = 0 \qquad \lim_{T \rightarrow 0} \beta_P = 0$$

Uvážíme-li, že **koeficient teplotní roztažnosti** vyjadřuje závislost objemu látky na teplotě při konstantním tlaku a **koeficient teplotní rozpínivosti** závislost tlaku na teplotě při konstantním objemu, pak lze poslední dva vztahy psát :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0 \qquad \lim_{T \rightarrow 0} \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = 0$$

Z **Maxwellových rovnic** plyne ovšem jednoznačná souvislost těchto koeficientů se změnami entropie soustavy (při vratných procesech, v jednoduché uzavřené soustavě, viz odvození volné a Gibbsovy energie v minulé kapitole „Termodynamické potenciály“):

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

Proto musí podle těchto rovnic při $T \rightarrow 0$ konvergovat k nule také příslušné změny entropie :

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

Při **teplotě blíží se absolutní nule** jsou tedy (při vratných izotermických procesech) **změny entropie nulové**, jinak řečeno – entropie daného termodynamického systému se stává v (blízkém) okolí nuly konstantou nezávislou na stavových parametrech (p, V)

K obdobnému výsledku je možno dojít i u složitějších termodynamických systémů a proto již roku 1906 W. Nernst zformuloval tvrzení, označované dnes jako **třetí termodynamická věta** :

V blízkosti absolutní nuly ($T \rightarrow 0$) probíhají vratné izotermické procesy **beze změny entropie.
Vratná nulová izoterma ($T = 0$) splývá s vratnou adiabatou (izoentropou, $S = konst.$).**

Matematicky :

$$\lim_{T \rightarrow 0} \Delta S = \lim_{T \rightarrow 0} (S_2 - S_1) = 0$$

3. věta termodynamiky (Nernstova formulace)

Následné experimenty a teoretický výzkum vedly k dalšímu zpřesnění chování entropie, které ale neplatí pro všechny druhy látek - W. Planck vyslovil r. 1930 tvrzení, že v okolí nuly je nulový nejen rozdíl, ale i každý z členů S_1 a S_2 (Planckův dodatek třetí věty) :

V blízkosti absolutní nuly ($T \rightarrow 0$) je entropie chemicky čistých látek nulová. Vratná nulová izoterma ($T = 0$) splývá s vratnou nulovou adiabatou (izoentropou $S = 0$).

Matematicky :

$$\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$$

3.věta termodynamiky (Planckův dodatek)

Pozn. : Velmi nepochopitelné jsou ale časté výjimky z Planckovy formulace o nulové entropii čistých látek (u mnoha chemicky čistých látek byla v okolí nuly spolehlivě naměřena nenulová entropie). Jak totiž dále uvidíme (viz poznámka na konci kapitoly), důležitější než chemická čistota látky (tj. že látka obsahuje částice jen jednoho druhu), je termodynamická rovnováha látky.

Z toho, že v blízkosti absolutní nuly se přestává měnit entropie a konstantami se stávají i další fyzikální veličiny a vlastnosti látek, bylo vyvozeno, že pomocí změn vnějších parametrů (například změn objemu – tj. expanze plynu) již dále **nelze dosáhnout změny teploty** – tedy nelze dosáhnout přesně konečného stavu $T = 0$.

Toto tvrzení o nedosažitelnosti nulové teploty, které se považuje za další formulaci třetí termodynamické věty první vyslovil F.Simon (1937) :

Žádným postupem nelze u žádné soustavy dosáhnout snížení její teploty na absolutní nulu konečným počtem operací.

3.věta termodynamiky (Simon)

Ukažme si dále, že toto tvrzení je skutečně **ekvivalentní** Nernst-Planckově formulaci třetí věty :

Předpokládejme, že by mohla existovat nulová teplota a použijme ji pak jako teplotu chladiče ($T_2 = 0$) spolu s nějakou nenulovou teplotou ohříváče ($T_1 > 0$) v myšleném (pracovním) Carnotově vratném cyklu. Podle Clausiova vztahu (integrálu) by mělo platit :

$$\oint \frac{dQ}{T} = 0$$

Což je ekvivalentní základní vlastnosti stavové veličiny entropie :

$$\oint dS = 0$$

Nulová izoterma splývá ovšem podle Nernsta s adiabatou, tj. nedochází na ní k žádnému přírůstku entropie, stejně jako na obou bočních adiabatách. Jediná změna entropie v celém cyklu (na celé křivce) se tedy realizuje na horní izotermě a protože soustava přijímá teplo, je to kladný přírůstek entropie.

Dostáváme tedy celkem :

$$\oint dS > 0$$

Což je ovšem spor s nulovostí Clausiova integrálu – a tedy entropie by nebyla stavovou veličinou !

Neexistuje tedy žádná nenulová teplota ohříváče ($T_1 > 0$) která by umožnila v Carnotově cyklu existenci chladiče nulové teploty - tj. přechod plynu na nulovou izotermu.

Jinak řečeno :

Z každé nenulové teploty je tedy možný přechod pouze na jinou (nižší) nenulovou teplotu.

Jestliže bychom předpokládali obrácený směr Carnotova cyklu – tj. jako chladičím stroje, pak se plyn dostane z teploty ohříváče na teplotu chladiče (a zpět) během **jediného** pracovního oběhu. Při **opakování** cyklu se bude dále z chladiče odebírat teplo a za předpokladu jeho tepelné izolace (což ovšem vybočuje z podmínek Carnotova cyklu) se bude teplota chladiče dále snižovat, ale - podle předešlého důkazu - vždy na **nenulovou** teplotu.

Pokud bychom podmínky Carnotova cyklu (jako nejúčinnějšího termodynamického cyklu) nechtěli porušovat, pak bychom si proces snižování teploty také mohli teoreticky představit jako **sled Carnotových cyklů** - kdy teplota chladiče prvního cyklu je současně teplotou ohříváče druhého cyklu, jeho teplota chladiče je současně teplotou ohříváče třetího cyklu, atd.

Při konstantní účinnosti všech cyklů :

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1} = konst.$$

Je v každém cyklu stejný poměr teploty chladiče a ohříváče (tj. snížení teploty látky), neboť :

$$\eta \cdot T_1 = T_1 - T_2$$

$$T_2 = T_1 - \eta \cdot T_1$$

Tedy :

$$\frac{T_2}{T_1} = 1 - \eta = konst.$$

Proto při účinnosti 50 % bude snížení teploty jedním cyklem také padesátiprocentní. Například z výchozí teploty 512 K (ohříváče prvního cyklu) se bude teplota snižovat následovně (za předpokladu, že pracovní plyn nikdy nezkapalní, nebo máme chladičí cyklus bez plynu) :

512 - 256 - 128 - 64 - 32 - 16 - 8 - 4 - 2 - 1 - 0,5 - 0,25 - 0,125 - 0,0625 -

Je zřejmé, že ačkoliv se teplota, aspoň teoreticky, přibližuje absolutní nule relativně rychle, žádný člen posloupnosti nebude nikdy nulový - nula je pouze limitou pro nekonečný počet členů posloupnosti - tj. pro nekonečný počet chladicích cyklů.

Absolutní nuly tedy konečným počtem cyklů nelze nikdy dosáhnout - přitom samozřejmě není vyloučeno jakkoliv blízké přiblížení se k této teplotě.

Pozn. : V roce 1950 byla dosažena teplota 1 mK (milikelvin, $0,001 \text{ K} = 10^{-3} \text{ K}$), v 70. letech jsme byli v řádu μK (mikrokelvin, 10^{-6} K), dnes se dostáváme k teplotám v nanokelvinech (nK , 10^{-9} K).

Co je dále důležité :

Na rozdíl od první a druhé věty - v klasické termodynamice není možné třetí větu logicky vysvětlit !!

Třetí věta termodynamiky je totiž projevem kvantových vlastností látek a při hledání jejího smyslu je rovněž nutné použít statistickou fyziku :

Z kapitoly o entropii už totiž víme, že entropie souvisí se statistikou - konkrétně s počtem mikrostavů daného termodynamického stavu - prostřednictvím Boltzmannova vzorce :

$$S = k \cdot \ln w + konst.$$

Konstanta v tomto vztahu je v principu pouze integrační konstantou, nezávislou na stavových veličinách (jako objem, tlak, ...), ani na materiálových vlastnostech látky - a protože ve všech fyzikálních rovnicích vystupuje ne absolutní hodnota entropie, ale pouze změna entropie dvou stavů (která je definována jako rozdíl entropií obou stavů - takže se konstanty vyruší), můžeme tvrdit, že tato konstanta nemá žádný fyzikální smysl, že pouze určuje počátek odečítání hodnot entropie (stejně je tomu například u gravitační či jiné potenciální energie).

Proto můžeme konstantu v Boltzmannově vztahu klidně položit rovnou nule a nijak to nebude souviset se třetí větou termodynamiky (jak se někdy mylně uvádí) :

$$S = k \cdot \ln w$$

Základní fyzikální význam třetí věty totiž není v tom, že určuje konkrétní hodnotu entropie, ale že stanovuje její neměnnost v okolí nuly.

A dále musíme využít poznatky moderní fyziky o kvantových vlastnostech látek - jde především o energii (celkovou) jednotlivých částic termodynamické soustavy (látky) :

- Podle klasické fyziky může mít tato energie **zcela libovolnou velikost** (počínaje nejnižší, nulovou hodnotou) - a v nějakém zkoumaném intervalu energií proto vždy leží nekonečně veliký počet hodnot, které určují stavy částice a celkově pak mikrostavy soustavy
- Kvantová teorie však objevila, že „energetické spektrum“ vázané mikročástice (tj. každé částice látky) je vždy **diskrétní** - to znamená, že energie částice nemůže mít libovolnou velikost, ale pouze nějakou z určité diskrétní řady (posloupnosti, množiny) hodnot energií (a její první, nejnižší energie není nulová).

Při klesající teplotě látky klesají i energie částic a při teplotě v okolí absolutní nuly zaujme (po určité době – relaxační) každá částice svoji nejnižší možnou energii (nenulovou) - vytvoří se tak **rovnovážný stav**, při kterém má i látka (termodynamická soustava) svoji nejnižší možnou celkovou energii.

Protože v kvantové fyzice navíc platí **princip nerozlišitelnosti** částic jednoho druhu - je tento stav tvořen **jediným mikrostavem** (neboť myšlené vzájemné záměny nerozlišitelných částic nepřinášejí nové mikrostavy – ty by mohly vzniknout jen změnami energií částic) :

$$w = 1$$

Logaritmus jedné je ale nula a při volbě nulové integrační konstanty bude **nulová i entropie** :

$$S = k \cdot \ln w = k \cdot \ln 1 = 0$$

Pozn. : Vytvoření rovnovážného stavu v okolí nulové teploty (tj. poklesnutí energií všech částic na nejnižší možné hodnoty) trvá ovšem u některých látek velmi dlouhou, **prakticky nekonečnou relaxační dobu** – látka je tedy přitom v nerovnovážném, tzv. **metastabilním stavu** – kdy částice jsou ve všech možných energetických stavech blízkých nejnižšímu stavu. Celková energie látky v takovém stavu je pak vyšší než by byla v rovnováze a lze ji zřejmě vytvořit velkým počtem různých kombinací energií jednotlivých částic – tj. **velkým počtem mikrostavů** – který pak může být ještě větší, když by látka nebyla chemicky čistá (tj. když by látku tvořila směs různých částic) – pak by totiž i prosté záměny částic vedly k různým mikrostavům :

$$w \gg 1$$

A entropie pak bude samozřejmě různá od nuly (většinou ne příliš, z důvodu nepatrné velikosti Boltzmannovy konstanty), což dobře vysvětluje výjimky z Planckovy formulace třetí věty o nulové entropii :

$$S = k \cdot \ln w > 0$$