

5. A HARMADIK FŐTÉTEL ÉS AZ ALACSONY HŐMÉRSÉKLETEK

Amint azt a XIX-XX. század fordulójától egyre több kísérlet mutatta, a hőmérséklet abszolút nullapontjához közeledve az anyag viselkedése sok tekintetben megváltozik. Nernst ismerte fel kémiai reakciók *affinitásának* (a $G = U - TS + pV$ szabadentalpia csökkenésének) és *reakcióhőjének* (az U belső energia csökkenésének) összehasonlításával, hogy a $T\Delta S$ szorzat T -nél gyorsabban csökken, vagyis az átalakulásokat kísérő ΔS entrópiaváltozás maga is nullához tart, amint $T \rightarrow 0$.

A második főtétele csak az entrópia megváltozásairól tesz határozott kijelentéseket a kvázisztatikus folyamatra vonatkozó $dS = DQ/T$ formulával, az entrópia abszolút értékéről nem rendelkezik. Planck fogalmazta át Nernst felismerését úgy, hogy az entrópia semmitől meg nem változó, semmitől se függő, de véges értékét kézenfekvő nullának vennünk, ezáltal rögzítve az entrópiaskála kezdetét. Ebben a megfogalmazásban nevezzük a felismert szabályt a *termodinamika harmadik főtétele*nek (más néven Nernst, esetleg Nernst–Planck tételének):

$T = 0$ hőmérsékleten minden termikus egyensúlyban levő kondenzált anyag entrópiája eltűnik.

Visszagondolva az entrópia mikroszkópikus $S = k_B \ln W$ értelmezésére, az állítás gyönyörű és beszédes: azt mondja, hogy abszolút nullapontra lehűtve az anyagtól minden energiát elvettünk, ezzel választási lehetőségei elfogynak, csak $W = 1$ darab állapot áll rendelkezésére, az a minimális energiához tartozó *alapállapot*, amelynek létezésére a kvantumelmélet tesz többé-kevésbé határozott utalásokat.

Még ha félre is tesszük azokat a finomságokat, amelyeket másodéves hallgatóim majd a kvantummechanikára épülő statisztikus fizikában fognak megismerni, a tétel több tekintetben óvatosságra int. Az állítást azért kell kondenzált (folyékony vagy szilárd) anyagokra korlátozni, mert gázok moláris entrópiája *nem* tart 0-hoz, viszont adott anyagmennyiségnek $T \rightarrow 0$ esetén exponenciálisan eltűnő része marad gázállapotban, így erről az oldalról nem fenyeget a durva hiba veszélye. Komolyabb megfontolnivaló a következő.

A termikus egyensúly beállása folyadékokban könnyen megvalósul, de $T \rightarrow 0$ esetén csak a hélium marad folyadék, minden más anyag megszilárdul. Eközben az anyag sokszor olyan nem-egyensúlyi állapotban fagy be, amelynek $S \neq 0$ *maradék-entrópiája* lesz: ilyenek tipikusan az üvegek, a nagymolekulás polimérek, és a „spinüvegnek” nevezett mágneses ötvözetek, ami már együttvéve nem elhanyagolható része a világnak. Mindezeket az eseteket azonban érteni lehet és számításba lehet venni, így a kockázatok és mellékhatások ellenére a harmadik főtétel mégiscsak alapvetően fontos tájékozódást ad az anyag alacsony hőmérsékleti viselkedéséről. A választható mikroállapotok fokozatos elfogyása már 100 K körüli hőmérsékleten határozottan megmutatkozik; ennek következménye a kristályos szigetelők T^3 -nel és a fémek T -vel arányosan csökkenő fajhője, valamint a reakcióhők és affinitások már említett összesímulása.

Tekintsük át a harmadik főtétel termodinamikai következményeit. Mindezekelőtt gondoljuk át a nagyon alacsony hőmérsékletek előállításának esélyeit. Nagy hidegben már nincs olyan még hidegebb környezet, amely az anyagtól hőt venne fel, így hűteni csak hőleadás nélkül, adiabatikus folyamatokkal lehet, kihasználva, hogy az adiabata meredekebb az izotermánál, így rajta előrehaladva T csökkenhet. A harmadik főtétel szerint azonban a $T = 0$ izoterma és az $S = 0$ adiabata egybeesik, így $T \rightarrow 0$ esetén az adiabaták és izotermák egyre inkább összesímulnak, az adiabata mentén tehát egyre messzebb kellene elmennünk, hogy az anyag hőmérséklete megváltozzék. Más szóval: az adiabatikus folyamatokat egyre kevésbé lehet hűtésre használni! Az elkerülhetetlen következtetés, amit a harmadik főtétel szinonimájának is tekintenek:

Az abszolút nullapont semilyen termodinamikai folyamattal nem érhető el.

További következménye a harmadik főtételnek, hogy $T \rightarrow 0$ esetén a fajhőknek elég gyorsan nullához kell tartaniuk, különben pl.

$$S(T, V) - S(0, V) = \int_0^T \frac{C_V(T')dT'}{T'}$$

nem maradhatna véges. A kristályos – akár fémes, akár szigetelő – anyagok már említett fajhője eleget tesz ennek a feltételnek.

A harmadik és a második főtétel kombinálásával arra következtethetünk, hogy $T = 0$ közelében p , V és általában bármilyen extenzív vagy intenzív mennyiség függetlenné válik T -től. Valóban, mivel S semmitől sem függően 0, ezért a megfelelő Maxwell-relációk szerint pl.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_{T=0} = 0.$$

Hasonlóan látható be bármilyen más mennyiség hőmérséklet-függetlensége: ha egy T , x változóktól függő termodinamikai potenciál differenciálja $-SdT - Xdx$ alakba írható, akkor a megfelelő Maxwell-relációból

$$\left(\frac{\partial X}{\partial T}\right)_x = \left(\frac{\partial S}{\partial x}\right)_{T=0} = 0.$$

Természetesen x és X szerepe mindig felcserélhető (előjelváltással) egy Legendre-transzformáció segítségével.

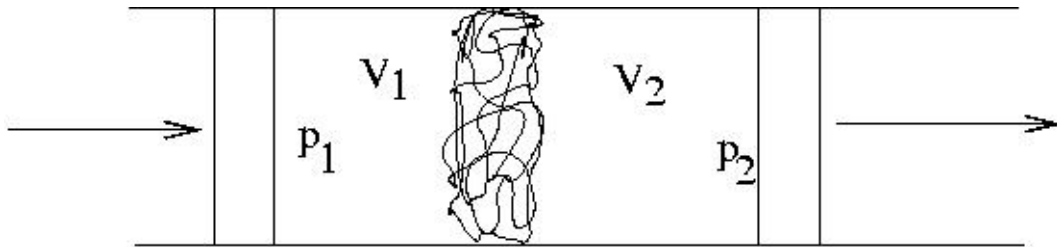
ALACSONY HŐMÉRSÉKLETEK ELŐÁLLÍTÁSA

Mindenekelőtt tekintsük át az adiabatikus folyamatokkal való hűtés általános filozófiáját. Az anyagok entrópiája durván szólva két forrásból táplálkozik: a konfigurációk közti választás szabadságából, ami a térfogat növelésével vagy a növekvő rendezetlenséggel fokozódik, és a hőmérséklettel növekvő energiából, amely sok gerjesztett állapotot nyit meg. Ha az anyag térfogatát vagy rendezetlenségét megnöveljük, az entrópia csak úgy maradhat állandó, ha közben a hőmérséklet csökken; ez történik, ha a folyamat adiabatikus. Ezt használja ki többek között mérsékelt alacsony hőmérsékleten a gázok adiabatikus tágulásán, 1 K alatti hőmérsékleteken pedig a paramágneses sók adiabatikus lemágnesezésén vagy a ^3He - ^4He keverék hígításán alapuló hűtés.¹

A közbenső, 1-100 K-es tartományban azonban igen hatékonyan bizonyult egy ipari jellegű módszer, amely a *Joule-Thomson* (Kelvin) effektuson alapul. Az effektus gázok *fojtásos kiterjedésénél* fellépő hőmérsékletváltozásból áll, és közvetlenül kapcsolódik a nem-ideális gázokban fellépő molekulaközi kölcsönhatásokhoz. Eredeti változatában valamilyen porózus anyagon (vatta, kerámia) hajtja keresztül a gázt a kétoldali p_1 ill. p_2 állandó nyomások közötti véges különbség, amelyet két dugattyú összehangolt mozgásával tartunk fenn. A véges hajtóerő miatt a rendszer *nem kvázisztatikus*, így hőátadás nélkül is állandó entrópiatermelés folyik. Könnyű belátni azonban, hogy az *entalpia* állandó marad: ha a p_1 nyomást gyakorló dugattyú a porózus anyagon V_1 gázt hajt át, ami a túloldali dugattyúnál V_2 térfogatú, p_2 nyomású

¹Feladat: analizáljuk az adiabatikus lemágnesezéssel való hűtés elméletét! A mágneses munka kifejezését felhasználva vezessünk be olyan potenciált, amelynek segítségével kiszámíthatjuk a $(\partial T/\partial H)_S$ deriváltat, és lássuk be, hogy ez pozitív.

gázzá tágul, akkor eközben a dugattyúk munkavégzése $U_2 - U_1 = p_1 V_1 - p_2 V_2$ energiaváltozást okoz, amiből $U_1 + p_1 V_1 = U_2 + p_2 V_2$, vagyis az entalpia tényleg nem változik.

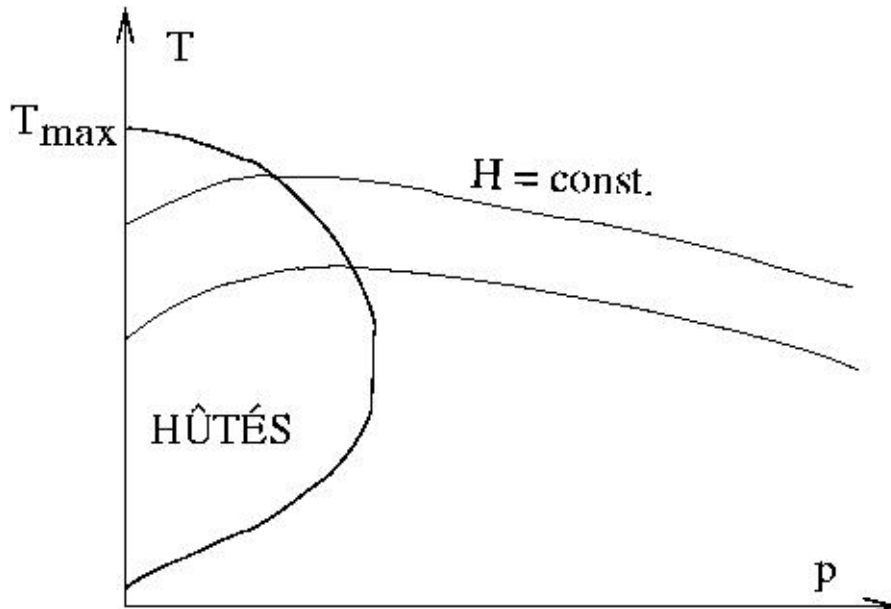


Könnyű kiszámítani a Joule-Thomson folyamattal járó hőmérsékletváltozást:

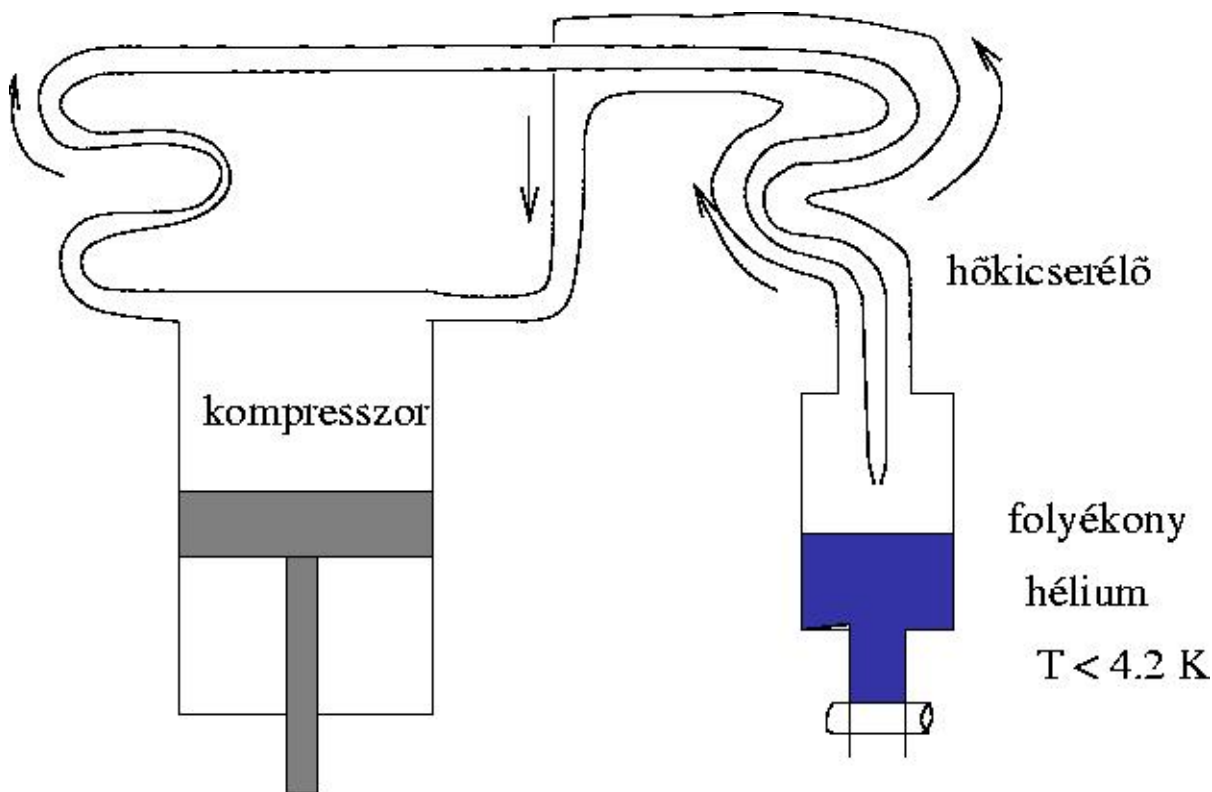
$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_H = -\frac{(\partial H/\partial p)_T}{(\partial H/\partial T)_p} = -\frac{1}{C_p} \left(T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T + V \right) = \frac{V}{C_p} (\alpha T - 1),$$

ahol az utolsó lépésben egy Maxwell-relációt használtunk (melyiket?), hogy megszabaduljunk az entrópia deriváltjától.

Ideális gázra $\alpha T = 1$, így a most kiszámított derivált nulla. Reális gázoknál azonban valamely anyagfüggő T_{max} hőmérséklet alatt, elég kis nyomáson van egy olyan tartomány, ahol $\alpha T = 1$, a derivált pozitív, így Joule-Thomson kitégítéskor a gáz lehül.



Ipari méretekben porózus anyag helyett kapillárisra vékonyodó hegyű csövön, un. *fojtószelepen* hajtják keresztül a lehűteni kívánt gázt, amely több hűtési ciklus után cseppfolyósítható. Különböző anyagok sorozatán keresztülhaladva egyre alacsonyabb T_{max} hőmérsékletű anyagokat (levegőt, majd hidrogént) lehet bevonni a folyamatba, egészen a héliumig, amelyre $T_{max} = 4.2\text{K}$, és az itt elkezdődő Joule-Thomson hűtéssel el lehet érni a 4.2 K-es forráspont alá. Ez Kammerling-Onnes-nek sikerült először 1908-ban, ami lehetővé tette a fémek szupravezetésének felfedezését; ezt jól megérdemelt Nobel-díj jutalmazta.



A témakör másik Nobel-díját Kapica kapta, aki nagymértékben megjavította a cseppfolyósítás technikáját: egyrészt szabad adiabatikus tágulás és fojtásos Joule-Thomson folyamat kombinációjával kiküszöbölte a levegő és hidrogén cseppfolyósításának fáradságos lépéseit, másrészt kiküszöbölte a sok bajt okozó kenőanyagokat, magát a héliumgázt használva a szivattyú

kenésére. Mindezek a technikai újítások vezettek el a folyékony hélium 2.19 K-en fellépő szuperfolyékonyságának felfedezéséhez.

Az egyre mélyebb hőmérsékletek felé irányuló felfedező út tovább folytatódott. Fontos állomásai voltak a paramágneses sók már említett adiabatikus lemágnesezésével való hűtés, amellyel 1956-ban az akkor Oxfordban élő Kürti Miklós tartotta a 10^{-5} K-es világcsúcsot, továbbá a ^3He - ^4He keverék hígításán alapuló hűtés, amellyel a szerényebbnek látszó 10^{-3} K-t jóval nagyobb mintákon sikerült fenntartani. Mindez nem csupán sportteljesítmények hajszolása: alacsony hőmérsékleten az anyagok viselkedése sok tekintetben leegyszerűsödik; a hőmozgás bonyodalmai nélkül mutatják meg az alapállapot és az alacsonyan gerjesztett állapotok varázslatosan gazdag jelenségkörét. Ma az alacsony hőmérsékletek előállítása a szilárdtest-fizikai alapkutatások nélkülözhetetlen része.