

дуемой системы. В частности, для доведения до конца рассматриваемой задачи нужно знать зависимость r от T , которую можно получить из опыта.

§ 26. Зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры

Известно, что электродвижущая сила данного гальванического элемента при фиксированных внешних условиях имеет вполне определенное значение. Изменение внешних условий влияет на ход реакций, протекающих в гальваническом элементе, и поэтому в общем случае должно наблюдаться изменение величины электродвижущей силы элемента при изменении температуры и давления.

В данном параграфе мы исследуем зависимость электродвижущей силы гальванического элемента от температуры

$$\mathcal{E} = \mathcal{E}(T). \quad (26.1)$$

Здесь \mathcal{E} — электродвижущая сила. Зависимостью от давления пренебрегаем. Это вполне допустимо для элементов, не содержащих газообразных составных частей: у таких элементов изменение объема при протекании реакций чрезвычайно мало и поэтому можно считать, что $p = \text{const}$.

С точки зрения термодинамики исследуется система с двумя степенями свободы: тепловой и электрической. Этой системе отвечают четыре термодинамических параметра:

$$\begin{aligned} x_1 &= s; & P_1 &= T; \\ x_2 &= e, & P_2 &= -\mathcal{E}. \end{aligned}$$

Мы приняли здесь для заряда, отнесенного к единице массы системы, обозначение e в отличие от удельного количества теплоты q .

Для нахождения зависимости \mathcal{E} от T строим производную

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e \equiv -\left(\frac{\partial P_2}{\partial P_1}\right)_{x_2}. \quad (26.2)$$

Из (26.2) следует, что для нахождения интересующей нас производной нужно привлечь (14.5). Тогда

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e = \left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_T. \quad (26.3)$$

Преобразуем правую часть (26.3). Имеем

$$\left(\frac{\partial s}{\partial e}\right)_T = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial q}{\partial e}\right)_T. \quad (26.4)$$

Величина $\left(\frac{\partial q}{\partial e}\right)_T$ определяет количество теплоты, которым обменивается элемент с термостатом при протекании через него единицы заряда. Эта величина для данного гальванического элемента при фиксированной температуре будет вполне определенной. Введем обозначение

$$\left(\frac{\partial q}{\partial e}\right)_T = q'. \quad (26.5)$$

Подставим (26.5) в (26.4) и затем в (26.3). Получаем

$$\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e = \frac{q'}{T}. \quad (26.6)$$

Проанализируем полученный результат.

Знак производной $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e$ будет определяться знаком q' . Если $q' > 0$ (это означает, что при изотермической работе элемента теплота поглощается элементом), то $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e > 0$, т. е. электродвижущая сила элемента с увеличением температуры возрастает. Поэтому если заставить такой элемент работать адиабатически, то он будет охлаждаться.

Если $q' < 0$ (это означает, что при изотермической работе элемента теплота отводится к термостату), производная $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e < 0$, т. е. электродвижущая сила элемента с ростом температуры падает. Такой элемент при работе в адиабатических условиях будет нагреваться.

Если q' — величина весьма малая, то $\left(\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\right)_e = 0$ с достаточной степенью точности. Электродвижущая сила таких элементов практически не зависит от температуры.

Чтобы найти вид зависимости \mathcal{E} от T , необходимо проинтегрировать (26.6). Для этого необходимо знать зависимость q' от T . Если для данной конкретной системы величина q' задана как функция T , то зависимость \mathcal{E} от T может быть определена. Пока эти

сведения не будут привлечены термодинамикой извне (например, из опыта), зависимость (26.6) не может быть раскрыта.

§ 27. Магнитотермический эффект

Опытом установлено, что адиабатическое размагничивание парамагнетиков сопровождается понижением температуры. Если намагнитить парамагнитное тело в области низких температур, а затем произвести процесс адиабатического размагничивания, то наблюдается значительное понижение температуры.

Явление понижения температуры парамагнетиков при адиабатическом размагничивании в области низких температур получило название магнитокалорического (или магнитотермического) эффекта. В настоящее время при помощи этого эффекта удается получить температуры порядка $0,001^\circ\text{K}$.

Явление охлаждения при адиабатическом размагничивании находит себе применение в качестве основного метода получения сверхнизких температур в лабораторных условиях.

Область низких температур очень интересна для физиков, так как в этой области обнаруживается ряд новых эффектов (сверхпроводимость, сверхтекучесть и т. д.). Кроме того, при низких температурах изменяются обычные свойства веществ.

Опишем магнитокалорический эффект. С точки зрения термодинамики мы имеем дело с системой, обладающей двумя степенями свободы: тепловой и связанной с явлением намагничивания. Найдем координату и потенциал, отвечающие явлениям намагничивания. Привлечем с этой целью уравнения для плотности энергии (т. е. энергии на единицу объема) магнитного поля

$$u = \frac{1}{8\pi} HB. \quad (27.1)$$

В дальнейшем мы будем, не изменяя обозначений, относить все уравнения к единице массы. Для парамагнитных веществ

$$B = \mu H, \quad (27.2)$$

где магнитная проницаемость μ является функцией только температуры

$$\mu = \mu(T). \quad (27.3)$$