

Обоснование создания температурной шкалы с использованием магнитных превращений парамагнетиков Ланжевена

А. И. ШЕВЧЕНКО

Главная астрономическая обсерватория Национальной академии наук Украины, Киев, Украина, e-mail: soi_51@ukr.net

Приведено термодинамическое описание модели построения практической температурной шкалы на основе парамагнетиков Ланжевена. Описан цикл Карно с парамагнетиком в качестве рабочего тела. Выведена формула для парамагнетиков, связывающая изменение температуры с намагниченностью и напряженностью магнитного поля.

Ключевые слова: парамагнетики Ланжевена, цикл Карно, практическая магнитная шкала, намагниченность, тройная точка.

Thermodynamics description of practical temperature magnetic scale construction model based on Langevin paramagnetics is presented. The Carnot cycle with the paramagnetic as a working body is described. The formula connecting the temperature changes with magnetization value and magnetic-field intensity for paramagnetics is obtained.

Key words: Langevin paramagnetics, Carnot cycle, practical magnetic scale, magnetization, triple point.

Международный комитет мер и весов (МКМВ) в 2005 г. рекомендовал принять подготовительные меры по переопределению единицы кельвина с целью привязать ее к точно известным значениям фундаментальных физических констант (ФФК) [1]. В проекте определений единицы кельвина приведены четыре формулировки, из которых можно выделить следующее: «Кельвин есть такое изменение термодинамической температуры, которое приводит к изменению тепловой энергии kT точно на $1,3806505 \cdot 10^{-23}$ Дж».

При построении международной температурной шкалы МТШ-90 (ITS-90) [2–4] в интервале 13,8033–273,16 К используют инверсное уравнение (см. [2], формула 9b):

$$T_{90} / \text{K} - 273,15 = B_0 \sum_{i=1}^{15} B_i \left[\left(W_r(T_{90})^{1/6} - 0,65 \right) / 0,35 \right]^i,$$

где T_{90}/K — температура по шкале Кельвина, через которую определена температура t_{90} по шкале Цельсия: $t_{90}/^\circ\text{C} = T_{90}/\text{K} - 273,15$; B_0, B_i — коэффициенты (см. [2], табл. 4); $W_r(T_{90})$ — температура тройной точки воды. Температуру $W_r(T_{90})$ определяют как $R(T_{90})/R(273,16 \text{ K})$, где $R(T_{90})$ — электрическое сопротивление стандартизованного платинового термопреобразователя сопротивления при температуре T_{90} ; $R(273,16 \text{ K})$ — электрическое сопротивление при температуре тройной точки воды. Платиновый термопреобразователь должен быть откалиброван в температурных точках: 24,5561 К (тройная точка неона Ne); 54,3584 К (тройная точка кислорода O_2) и 83,8058 (тройная точка аргона Ar) [2]. При построении МТШ-90 в интервале 0–961,78 °С используют аналогичное инверсное уравнение (см. [2], формула 10b).

Автор предлагает установить практическую температурную шкалу (ПТШ), пользуясь магнитными величинами в качестве реперных точек. Идею применить калориметрические

измерения парамагнетиков для установления ПТШ при низких температурах впервые предложил П. Дебай [5]. Для построения ПТШ в более широком диапазоне температур (до комнатных температур) можно использовать магнитные температурные шкалы. При этом в качестве реперных точек можно выбрать магнитные фазовые превращения 1-го и 2-го рода. Например, фазовый переход антиферромагнетика в парамагнетик $AF \rightarrow P$ (точка Нееля) для хрома Cr происходит при температуре 37,85 °С.

В практике магнитной термометрии используют магнитную и оптическую спектроскопию, магнитную нейтронографию, ядерный магнитный резонанс, акустические методы, явления пьезомагнетизма и магнетоэлектричество, дифракцию нейтронов на атомах (ионах) магнитных подрешеток. Сочетание нескольких прецизионных методов определения температуры позволит уточнить значения реперных точек, в которых происходят магнитные переходы.

Ниже показано, как переопределить единицу термодинамической температуры кельвина на основе цикла Карно с использованием эффектов изменения магнитных свойств.

Использование классической термодинамики и цикла Карно. Абсолютная температура определяется через цикл Карно [6–8]. Газовая термометрия охватывает сравнительно узкий интервал значений температур. Фактически для низких и высоких температур определение идеального газа теряет смысл. При низких температурах происходит сжижение газа, а при высоких — его ионизация. Второе начало термодинамики позволяет установить абсолютную термодинамическую шкалу с использованием магнитных переходов [6]. В качестве рабочего тела при этом можно применять парамагнитные вещества, определяемые как парамагнетики Ланжевена, в том числе парамагнитную соль — железо-аммониевые квасцы. Предположим, что используется обратимый цикл Карно для этого парамагнетика, состоящий

из двух изотерм и двух адиабат. В настоящее время адиабатическое размагничивание парамагнитных кристаллов применяется как один из основных методов получения сверхнизких температур ($T < 1$ К) [6]. В случае с магнетиками роль внешнего параметра играет намагниченность $M([M]) = A/m$, а роль термодинамической силы — напряженность магнитного поля $H([H]) = A/m$. Для магнетиков в не очень сильных магнитных полях выполняется соотношение

$$M = \chi_m H, \quad (1)$$

где χ_m — магнитная восприимчивость вещества, отнесенная к единице массы. Магнитная восприимчивость $\chi_m > 0$ и зависит от температуры по закону Кюри $\chi_m = C/T$, или Кюри—Вейса $\chi_m = C'/(T - \theta)$, где C, C' — постоянные Кюри, θ — парамагнитная точка Кюри. У парамагнитных металлов, у которых χ_m не зависит от температуры, $\chi_m = 10^{-7} \dots 10^{-5}$ на 1 грамм-атом вещества. Между M и H существует прямая пропорциональная зависимость. Аналогия между объемом газа и намагниченностью парамагнетика означает, что при адиабатическом увеличении намагниченности на dM внешняя среда осуществляет над телом работу HdM , увеличивая его энергию. При адиабатическом размагничивании парамагнетика, т. е. при уменьшении M и условии, что энтропия системы $S = \text{const}$, внутренняя энергия уменьшается на HdM , представляющую работу парамагнетика над средой, при этом температура парамагнетика понижается.

Анализ технических реализаций парамагнетиков. В классической теории парамагнетизма Ланжевена [9, 10] не учитывают взаимодействие между атомами вещества и рассматривают идеальный классический газ магнитных стрелок. Для магнитного охлаждения применяют соли редкоземельных материалов (сульфат гадолиния и др.). Вещество должно удовлетворять условиям реализации обратимости цикла Карно. Также необходимо учитывать магнитоstrictionный $(\partial V / \partial T)_{H, p}$ и магнитоупругий $(\partial M / \partial p)_H$ эффекты, где ∂V — изменение объема магнетика, ∂p — изменение внешнего давления p .

Температурные шкалы. При рассмотрении физических систем [6], в которых кроме давления p действует магнитное поле, используют основное уравнение термодинамики в общем виде:

$$TdS = dU + pdV - HdM,$$

где U — внутренняя энергия; V — объем.

Пусть состояние простой термодинамической системы описывается внешним параметром a и абсолютной температурой T [6]. Напряженность магнитного поля H выполняет роль термодинамической силы A , намагниченность M — роль внешнего параметра a . Обобщенная сила A является величиной интенсивной, обобщенная координата a — экстенсивной [6]. Обобщенная сила A сопряжена с параметром a и при равновесии является функцией a и температуры T . Для простой термодинамической системы с внешним параметром a и сопряженным ему силовым внутренним параметром A выведена формула, связывающая абсолютную и практическую температуры:

$$\ln(T/T_0) = \int_{t_0}^t \frac{(\partial A / \partial t)_a dt}{(\partial U / \partial a)_t + A} = I, \quad (2)$$

где T, T_0 — температуры по абсолютной шкале, соответствующие практическим температурам t и t_0 .

Из формулы (2) следует:

$$T/T_0 = e^I.$$

Единица термодинамической шкалы определяется выбором градуса T_0 . Единица не определяет шкалу, а только ее масштаб. Если изменяется шкала, то изменяется и единица. Температура по абсолютной шкале не зависит от выбора термометрического тела. Следует подчеркнуть, что единица температуры абсолютной шкалы определяется по единице практической температурной шкалы, а не наоборот.

Рассмотрим пример, когда термометрическим телом является идеальный газ магнетиков в парамагнетиках Ланжевена. Согласно 1-му ($\partial Q = dU + HdM$) и 2-му ($\partial Q/T = dS$) началам термодинамики справедливы соотношения:

$$\frac{(\partial U / \partial T)_M dT + [(\partial U / \partial M)_T + H] dM}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_M dT + \left(\frac{\partial S}{\partial H}\right)_T dH;$$

$$(\partial S / \partial T)_M = (\partial U / \partial T)_M / T;$$

$$(\partial S / \partial M)_T = [(\partial U / \partial M)_T + H] / T;$$

$$\frac{\partial}{\partial M} \left\{ \frac{1}{T} \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_M \right\} = \frac{\partial}{\partial T} \left\{ \frac{1}{T} \left[\left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_T + H \right] \right\}.$$

Практическую температуру измеряют, используя параметр намагниченности M . Поскольку $T = \varphi(t)$, то $t = \psi(T)$, получим

$$T \left(\frac{\partial H}{\partial t} \right)_M \frac{dt}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial M} \right)_t + H;$$

$$\frac{\partial T}{T} = \frac{(\partial H / \partial t)_M dt}{(\partial U / \partial M)_t + H}. \quad (3)$$

После интегрирования формула (3) примет вид

$$\ln(T/T_0) = \int_{t_0}^t \frac{(\partial H / \partial t)_M dt}{(\partial U / \partial M)_t + H} = I.$$

Учитывая условие для идеального парамагнетика $(\partial U / \partial M)_t = 0$, найдем:

$$\ln(T/T_0) = \int_{t_0}^t \frac{(\partial H / \partial t)_M dt}{H} = \int_{t_0}^t d \ln H = \ln(H_t / H_{t_0}) = I.$$

При не очень низких температурах (для антиферромагнетиков — выше точки Нееля) магнитная восприимчивость вещества χ_m слабо зависит от температуры. С учетом (1):

$$\ln(T/T_0) = \ln(M_t / M_{t_0}) = I.$$

Для определения реперных магнитных точек температурной шкалы будем использовать дифференциальное уравнение кривой равновесия Клайперона—Клаузиуса для фазовых переходов 1-го рода и уравнение Эренфеста для фазовых переходов 2-го рода. Изменения T и H при $S = \text{const}$ имеют одинаковые знаки, т. е. температура парамагнетика при адиабатическом размагничивании уменьшается [7].

Построим цикл Карно для парамагнетиков Ланжевена (см. рисунок), где $\text{ctg } \alpha_1 = \chi_{M1}$, $\text{ctg } \alpha_2 = \chi_{M2}$; χ_{M1} , χ_{M2} — магнитные восприимчивости при температурах T_1 , T_2 , соответственно.

Круговой цикл состоит из двух изотермических и двух адиабатических процессов, ограниченных точками (далее т.) A , B , C , D .

Участок AB описывает обратимое адиабатическое размагничивание охлаждением. Происходит дезориентация магнетиков (расширение) при $S_1 = \text{const}$. Намагниченность M и напряженность H уменьшаются. Температура понижается от T_1 до T_2 , $T_1 > T_2$.

Участок BC — изотермическое намагничивание. Ориентация магнетиков упорядочивается (происходит сжатие). Энтропия парамагнетика уменьшается, отведение теплоты q_2 от рабочего тела к холодильнику, H и M увеличиваются. В т. B параметры M и H минимальны, а в т. C — M и H средние.

Участок CD — обратимое адиабатическое намагничивание. Ориентация магнетиков вдоль поля (сжатие) при $S_2 = \text{const}$. Температура повышается от T_2 к T_1 ; параметры H и M возрастают, достигая в т. D максимальных значений.

Участок DA — изотермическое размагничивание. Происходит дезориентация магнетиков (расширение), подведение теплоты q_1 от горячего источника к рабочему телу. Параметры H и M уменьшаются. В т. A — M и H средние. При усилении теплового движения ионов степень ориентации их магнитных моментов вдоль поля H уменьшается.

Поскольку χ_m уменьшается при увеличении температуры, то скорость изменения M на интервале DA убывает быстрее, чем на интервале BC . При изотермическом процессе может происходить изменение внутренней энергии. По изотерме M зависит только от H , а по адиабате при изменяющейся температуре еще и от χ_m .

В государственном первичном эталоне для магнитных величин [11] диапазон магнитной индукции постоянного поля составляет $1 \cdot 10^{-6}$ — $1 \cdot 10^{-3}$ Тл. Первичный эталон обеспечивает воспроизведение и передачу единиц со средним квадратическим отклонением (СКО) результатов измерений $2 \cdot 10^{-6}$ — $5 \cdot 10^{-8}$. Граница неисключенной систематической погрешности (НСП) воспроизведения и передачи единиц составляет $7,5 \cdot 10^{-5}$ — $6 \cdot 10^{-7}$. Этот эталон используется для магнитных измерений, в том числе H и M . В государственных первичном эталоне и поверочной схеме для средств измерения магнитного момента и магнитной восприимчивости [12] доверительная относительная погрешность δ_o образцовых мер 1-го разряда составляет 0,05—0,2 %.

Государственные специальный эталон и поверочная схема для средств измерений магнитной индукции постоянного поля в диапазоне 2—10 Тл при температурах 4,2—300 К и в диапазоне 0,1—2 Тл при температурах 4,2—77 К [13] обеспечивают допустимый предел относительной погрешности образцовых средств измерений 1-го разряда 0,003—0,1 %.

Расширенная неопределенность эталонного термометра сопротивления согласно [14] при 100 °С составляет $U_0 = \pm 0,12$ °С. Погрешности при передаче единицы температуры при ис-

пользовании эталонов магнитных единиц могут быть одного порядка с погрешностью эталонных термометров сопротивления и составлять около 0,6 % [11—14].

В [15] в поверочной схеме для контактных термометров в диапазоне 0,3—273,16 К (−272,85 ... + 0,01 °С) границы доверительной погрешности δ рабочих эталонов 3-го разряда при доверительной вероятности 0,95 не более: для платиновых термопреобразователей 0,03 К в точке 13,8 К (−259,35 °С) и 0,08 К в точке 303 К (29,85 °С), что соответствует 0,21 % и 0,026 %. Порог чувствительности магнитного термометра на основе молибдената гадолиния при 30 К составляет 0,07 К (0,23 %) [3].

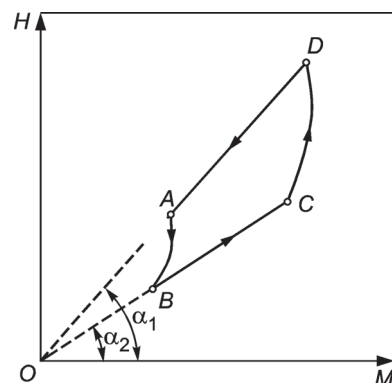
Существующая эталонная база в области магнитных измерений при соответствующем метрологическом обеспечении может расширить практические температурные магнитные шкалы до комнатных температур. Определение кельвина на основе магнитокалорического эффекта может связать кельвин с единицами электрических и магнитных величин и с ФФК.

В настоящее время погрешности определения температур с использованием магнитных величин больше погрешностей по шкале МТШ-90 для гелиевых температур и на порядок выше, чем в МТШ-90 для комнатных температур.

Выводы. Используя в цикле Карно для парамагнетика Ланжевена в качестве внешних параметров намагниченность M и обобщенную термодинамическую силу (напряженность магнитного поля H), можно определить практическую температуру на базе магнитокалорического эффекта. Такой подход даст возможность на единой методической основе расширить диапазон существующих температурных магнитных шкал. Магнитная шкала более естественна для построения эталона магнитной индукции.

Литература

1. Миллс Я. М. и др. Переопределение килограмма, ампера, кельвина и моля: предлагаемый подход к применению. Рекомендации 1 МКМВ (С1—2005) // Метрология. 2007. № 2. С. 5—57.
2. Preston-Thomas H. The International Temperature Scale of 1990 (ITS-90) // Metrologia. 1990. N. 27. P. 3—10.
3. Геращенко О. А. и др. Температурные измерения: Справочник. УССР. Ин-т проблем энергосбережения. Киев: Наукова Думка, 1989.
4. ДСТУ 4017—2001. Киев. (Национальный стандарт Украины). Метрология. Шкала температур.
5. Дебай П. Магнитный метод получения весьма низких температур // УФН. 1935. Т. XV. Вып. 2. С. 197—206.
6. Базаров И. П. Термодинамика. Гос. изд-во физ.-мат. литературы, М.: 1961.



Цикл Карно для идеального газа парамагнетиков Ланжевена

7. **Физический** энциклопедический словарь. ГСИ. Глав. ред. Веденский Б. А., Вул Б. М. Т. 3. Литосфера — Пимезоны. М.: Советская энциклопедия, 1963.

8. **Энрико Ферми**. Термодинамика. Харьков: Изд-во Харьк. ун. Харьков, 1969.

9. **Вонсовский С. В.** Магнетизм. Магнитные свойства диа-, ферро-, антиферро и ферромагнетиков. М.: Наука, 1971.

10. **Методы** получения и измерения низких и сверхнизких температур: Справочник / Под. ред. Б. И. Веркина. Киев: Наукова Думка, 1987.

11. **ГОСТ 8.030—2013**. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений магнитной индукции, магнитного потока, магнитного момента и градиента магнитной индукции.

12. **ГОСТ 8.231—84**. ГСИ. Государственный первичный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений магнитного момента и магнитной восприимчивости.

13. **ГОСТ 8.188—85**. ГСИ. Государственный специальный эталон и государственная поверочная схема для средств измерений магнитной индукции постоянного поля в диапазоне от 2 до 10 Тл при температурах от 4,2 до 300 К и в диапазоне 0,1—2 Тл при температурах от 4,2 до 77 К.

14. **ГОСТ 8.624—2006**. ГСИ. Термометры сопротивления из платины, меди и никеля. Методика поверки.

15. **ГОСТ 8.558—2009**. ГСИ. Государственная поверочная схема для средств измерений температуры.

Дата принятия 16.06.2014 г.

519.233.5:532.57

Сравнительная оценка режимов регулирования теплотребления

В. П. ЧИПУЛИС

Институт автоматики и процессов управления ДВО РАН,
Владивосток, Россия, e-mail: chipulis@vira.dvo.ru

Рассмотрены вопросы сравнительной оценки режимов теплотребления, соответствующих различным вариантам настройки регулирующего оборудования. Решение задачи сравнительной оценки основано на построении регрессионной модели объекта. Приведен метод оценки для конкретного потребителя тепловой энергии.

Ключевые слова: регулирование теплотребления, сравнительная оценка, регрессионная модель.

The problems of comparative assessment of the heat consumption modes corresponding to the different adjustment versions of regulating equipment have been considered. The solution to the problem of comparative assessment is based on the creation and use of the object regression model. A method of assessment and its illustration for a specific object — the consumer of thermal energy — is presented.

Key words: regulation of heat consumption, comparative assessment, regression model.

В последние годы наблюдается интенсивный процесс установки приборов учета и регулирования в тепловых узлах потребителей тепловой энергии. Приборы учета позволяют потребителю экономить денежные средства, так как нормативное теплотребление превышает фактическое (измеренное). Разница между этими значениями определяет эффективность приборного учета теплоты.

Однако установка приборов учета напрямую не связана с энергосбережением, хотя и дает стимулы для проведения соответствующих мероприятий. Один из наиболее эффективных путей повышения энергоэффективности в теплоэнергетической сфере связан с установкой регулирующего оборудования для исключения (или по крайней мере существенного ограничения) излишков потребляемой объектами тепловой энергии [1, 2]. Существуют два принципиально разных

способа регулирования теплотребления — количественный и качественный. В России принят качественный способ регулирования в системах централизованного теплоснабжения. Суть его заключается в том, что количество потребляемой теплоты регулируется на теплоисточнике (ТЭЦ, котельной) путем изменения температуры теплоносителя в зависимости от температуры наружного воздуха в соответствии с нормативным температурным графиком теплоисточника. При этом расход теплоносителя в тепловом узле у каждого потребителя должен оставаться постоянным в течение всего отопительного сезона. В зарубежных странах используют количественный способ регулирования, который осуществляется в тепловом узле. При этом способе температура теплоносителя поддерживается постоянной, а количество потребляемой теплоты дозируется в результате изменения