

2. Termodynamiczne podstawy uzyskiwania niskich temperatur

2.1 Temperatura a energia ciała

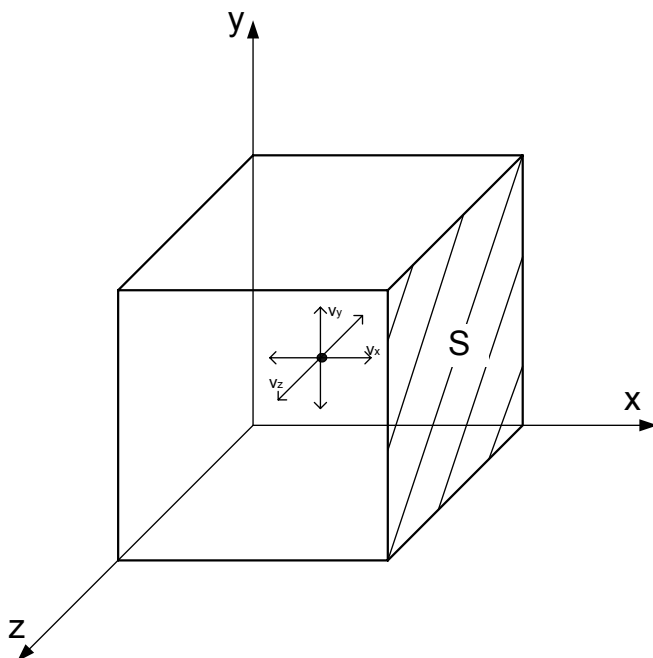
Przez układy termodynamiczne będziemy rozumieć makroskopowe ciała, które mogą wymieniać się energią zarówno między sobą jak i również z ośrodkiem zewnętrznym, czyli otoczeniem. Przez temperaturę układu termodynamicznego będziemy rozumieć miarę ruchu cieplnego jego cząstek (cząsteczek, atomów, jonów). Jeżeli układ termodynamiczny pozostaje w stanie równowagi, to średnia energia kinetyczna ruchu cieplnego jego cząstek jest wprost proporcjonalna do termodynamicznej temperatury układu:

$$\tilde{E} \approx kT \quad (1)$$

gdzie k jest stałą Boltzmanna, $k = 1,38 \cdot 10^{-23}$, JK^{-1} , a T temperaturą termodynamiczną (bezwzględną) ciała.

Zauważmy, że jeżeli temperatura jest miarą energii ruchów cieplnych ciała, to właściwie moglibyśmy się obyć bez wprowadzenia specjalnej jednostki do jej określania. Wyrażanie jednak w dżulach typowych temperatur spotykanych w życiu codziennym byłoby bardzo niewygodne, np. temperatura ciała ludzkiego ($36,6^\circ\text{C}$) byłaby równa $427,455 \cdot 10^{-23}$ J.

Spróbujmy pokazać na przykładzie gazu doskonałego, że rzeczywiście obowiązuje związek między energią cieplną a temperaturą w postaci danej równaniem (1). Rozważmy układ o objętości V , w którym znajduje się N cząstek gazu doskonałego. Cząstki poruszają się chaotycznie we wszystkich możliwych kierunkach, w przestrzeni trójwymiarowej prędkość każdej z nich może być określona przez podanie jej trzech składowych v_x , v_y , v_z – rys. 1.



Rysunek 1. Rozkład prędkości cząstek w objętości V .

Zauważmy, że przyjmując średnie prędkości cząstek za jednakowe i równe v możemy założyć, że 1/6 wszystkich cząstek porusza się w danej chwili z prędkością v w kierunku prawej ścianki naczynia. W czasie równym t w analizowaną ściankę uderzają cząstki, których łączna ilość jest równa (2):

$$n = \frac{v \cdot t \cdot S \cdot N}{6V} \quad (2)$$

Przyjmijmy, że zderzenia cząstek ze ścianką są idealnie sprężyste i energia kinetyczna cząstki przed zderzeniem jest taka sama jak po zderzeniu. Natomiast pęd cząstki ulega zmianie o wartość:

$$\Delta p = 2mv \quad (3)$$

Z drugiej zasady dynamiki Newtona wynika, że zmiana pędu cząstki w czasie w wyniku zderzenia ze ścianką jest równa sile, z jaką cząstka działa na ściankę.

W czasie t ze ścianką o powierzchni S zderzy się n cząstek, wywierając na jednostkę powierzchni ścianki siłę p równą:

$$p = \frac{2 \cdot m \cdot v^2 \cdot N}{6V} \quad (4)$$

Zauważmy, że p jest ciśnieniem, jakie gaz zgromadzony w objętości V wywiera na ścianki naczynia. Podstawiając $\tilde{E}_k = mv^2 / 2$ otrzymujemy:

$$pV = \frac{2}{3} N\tilde{E}_k \quad (5)$$

Podstawiając do (5) równanie 1 w postaci $\tilde{E}_k = \frac{3}{2} kT$ otrzymujemy:

$$pV = NkT \quad (6)$$

Równanie (6) jest równaniem stanu gazu doskonałego napisanym dla N cząstek znajdujących się w objętości V . Jeden mol gazu zawiera A cząstek, gdzie A oznacza liczbę Avogadra równą $6,02 \cdot 10^{23}$. W analizowanej objętości V znajduje się $n_m = N / A$ moli gazu. Stała gazowa R jest równa $R = kA$. Po dokonaniu tych podstawień otrzymujemy równanie stanu gazu doskonałego:

$$pV = n_m RT \quad (7)$$

Równanie to otrzymaliśmy na podstawie rozważań o charakterze statystycznym, przyjmując, że energia kinetyczna cząstki gazu jest proporcjonalna do temperatury.

Chociaż średnia energia cieplna ciała \tilde{E} w danej temperaturze jest dana wzorem (1), to w obrębie każdego układu występują odchylenia od tej wielkości, tzn. niektóre cząstki mogą mieć energię większą, a niektóre mniejszą od średniej. Rozkład energii pomiędzy różne poziomy energetyczne E_r został podany przez Boltzmann:

$$P_r = C \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) \quad (8)$$

Gdzie P_r oznacza prawdopodobieństwo, że energia elementu ciała wynosi E_r . Współczynnik proporcjonalności C we wzorze (2) możemy wyznaczyć z warunku normalizacji mówiącego, że prawdopodobieństwo, że układ znajduje się w jakimkolwiek stanie energetycznym wynosi 1, czyli:

$\sum_r P_r = 1$, skąd po podstawieniu (2) otrzymujemy:

$$C \sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right) = 1 \quad (9)$$

gdzie sumowanie odbywa się po wszystkich możliwych stanach energetycznych elementów.

Po podstawieniu (3) do (2) otrzymujemy:

$$P_r = \frac{\exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)}{\sum_r \exp\left(-\frac{E_r}{kT}\right)} \quad (10)$$

Zależność (4) mówi nam o prawdopodobieństwie, że układ znajdzie się w stanie o energii E_r , nie określa jednak w żaden sposób ilości stanów układu, które są dozwolone, jeżeli jego energia wynosi E_r . Ilość stanów dozwolonych układu charakteryzujących się określonym poziomem energii jest silnie rosnącą funkcją temperatury i wynosi 1 dla energii stanu podstawowego (wszystkie elementy ciała znajdują się w podstawowym stanie energetycznym, jest to jedyna możliwa konfiguracja) oraz rośnie do nieskończoności w miarę wzrostu temperatury. Wynika to z tego, że im wyższa temperatura tym większa jest ilość kombinacji energii poszczególnych elementów układu prowadzących do uzyskania pożądanej energii całego ciała.

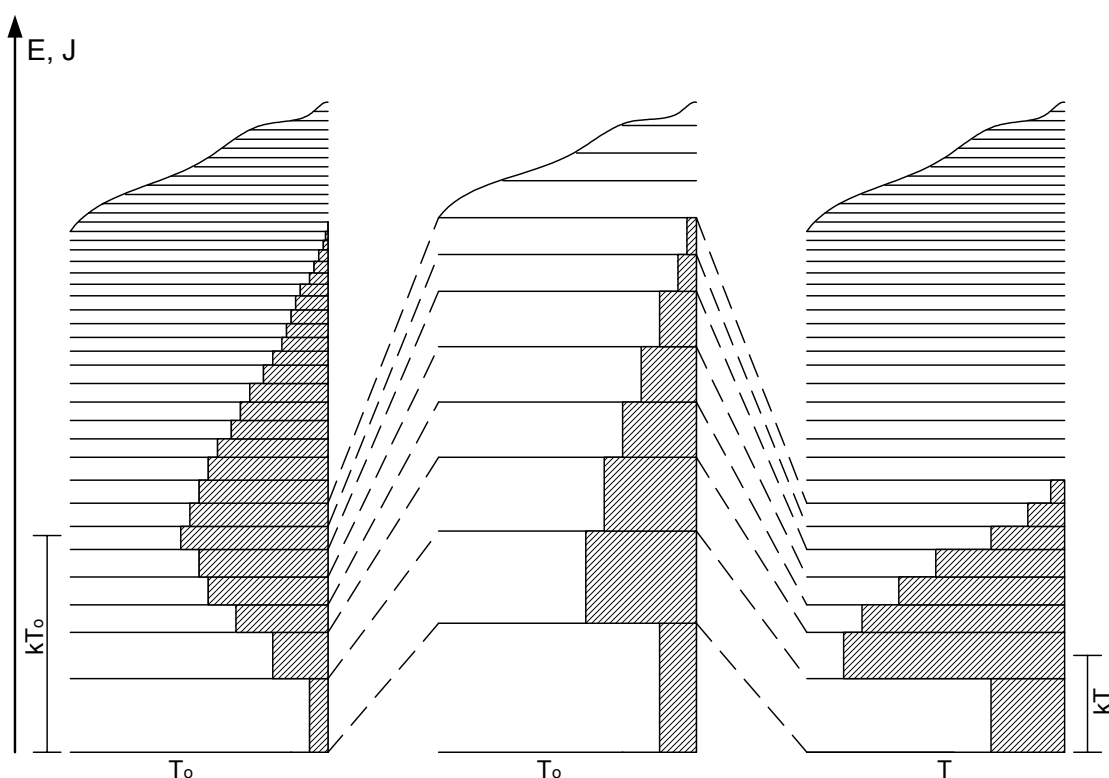
Zauważmy, że wraz ze wzrastającą temperaturą zwiększa się ilość stanów dozwolonych, jakie mogą przyjmować cząstki układu. W termodynamice statystycznej posługujemy się logarytmem ilości stanów dozwolonych, a entropia pojedynczej cząstki jest równa

$$s = k \ln \Omega \quad (11)$$

gdzie Ω oznacza ilość stanów jakie może zajmować cząstka w danym stanie energetycznym układu. Jeżeli $\Omega = 1$ (cząstka znajduje się w podstawowym stanie energetycznym i tylko taki stan jest dozwolony) to oczywiście $s=0$.

Zauważmy, że z powyższych rozważań wynika, że rozkład cząstek pomiędzy dozwolone poziomy energetyczne jest iloczynem dwóch czynników: malejącego prawdopodobieństwa wyrażonego przez (10) i pewnej rosnącej funkcji energii wynikającej ze zwiększającej się ilości stanów dozwolonych. W efekcie najwięcej cząstek znajdzie się na poziomie energetycznym równym około kT , natomiast ilość cząstek zajmujących wyższe i niższe

poziomy energetyczne będzie malejąca – rysunek 2 a. Jeżeli teraz nastąpi uporządkowanie układu poprzez przyłożenie pewnej zewnętrznej siły i wykonanie pracy nad układem, ale bez zwiększenia energii układu, to poziomy energetyczne ulegną poszerzeniu, staną się liczniej obsadzone i nastąpi ograniczenie ich liczby. Zwróćmy uwagę, że aby nad układem wykonana została praca, a jego energia nie wzrosła, równocześnie od układu należy odprowadzać ciepło – rysunek 2b. W procesie tym nastąpi izotermiczne obniżenie entropii układu. Jeżeli po uporządkowaniu układu nastąpi jego zaizolowanie cieplne od otoczenia i następnie usunięcie zewnętrznej siły (ciśnienia, pola magnetycznego) to szerokość poziomów energetycznych wróci do stanu jak na rysunku 1a, ale entropia układu, czyli jego uporządkowanie pozostanie jak na rysunku 1b. Będzie to możliwe tylko wtedy, jeśli cząstki obsadzą niższe poziomy energetyczne, a temperatura układu obniży się.



Rysunek 2.

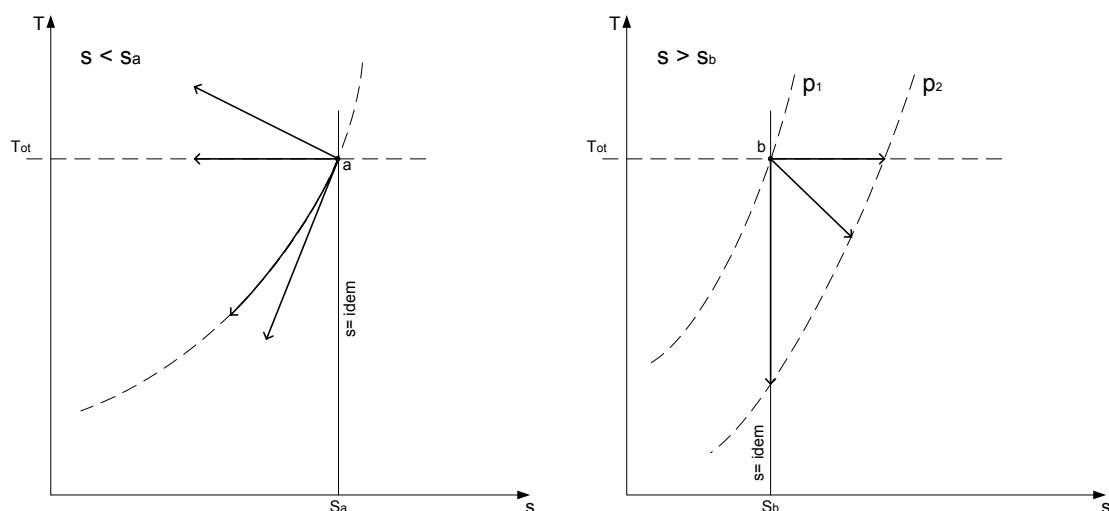
2.2. Oziębienie zewnętrzne i wewnętrzne.

W języku potocznym oziębienie oznacza obniżanie temperatury ciała, nie jest jednak pojęciem precyzyjnym i nie określa mechanizmu uzyskania niskiej temperatury. Jak już powiedzieliśmy obniżanie temperatury oznacza obniżenie energii ruchów cieplnych cząstek ciała. Efekt obniżenia energii cieplnej cząstek można osiągnąć na dwa sposoby:

- Poprzez kontakt cieplny z ciałem o niższej temperaturze, a więc o niższej energii ruchów cieplnych cząstek, gdyż na mocy zerowej zasady termodynamiki nastąpi wtedy wyrównanie temperatur obu ciał i przepływ ciepła od ciała o temperaturze wyższej do ciała o temperaturze niższej. Taki sposób obniżania temperatury ciała nazwiemy oziębieniem zewnętrznym.
- Poprzez zmianę jednego z termodynamicznych parametrów intensywnych – ciśnienia, natężenia pola magnetycznego w warunkach izentropowych i utrzymanie wysokiego stopnia uporządkowania ciała przy zmianie jego energii – porównaj rysunek 2.

Oziębienie zewnętrzne może przebiegać przy dowolnej zmianie parametrów chłodzonego obiektu. Wynikiem tych zmian jest zmniejszenie entropii tego obiektu – rysunek 3a. Zauważmy, że w niektórych przypadkach temperatura obiektu może rosnąć pomimo spadku entropii. Może to nastąpić, jeżeli obiekt ma wewnętrzne źródła ciepła. Dowolny proces zaczynający się w punkcie a na rysunku 3a, przebiegający w lewo od izentropy, jest procesem oziębienia zewnętrznego. W szczególnym przypadku, kiedy ilość ciepła pobieranego i oddawanego jest taka sama, entropia s i temperatura T obiektu są stałe. Taki proces chłodzenia zewnętrznego nazywamy termostatowaniem.

Procesy oziębienia wewnętrznego są jedynymi sposobami uzyskania temperatur kriogenicznych i wymagają zmiany jednego z termodynamicznych parametrów intensywnych: ciśnienia, natężenia pola magnetycznego. W celu uzyskania temperatur do 1 K, najczęściej wykorzystuje się zmianę ciśnienia p . Proces ten może być realizowany w np. w warunkach stałej entropii lub stałej entalpii. W procesach oziębienia wewnętrznego entropia zawsze rośnie ze względu na nieodwracalność jakichkolwiek procesów realizowanych w technice.



Rysunek 3. Procesy oziębienia, a) zewnętrznego, b) wewnętrznego.

2.2. Uogólniony proces oziębienia wewnętrznego ciała.

Zanim przejdziemy do omawiania poszczególnych procesów oziębienia wewnętrznego, rozpatrzmy uogólniony izentropowy proces prowadzący do obniżenia temperatury ciała. Zauważmy, że materiałom oziębionym do temperatur kriogenicznych towarzyszy wysoki stopień wewnętrznego uporządkowania, oznaczający, że entropia tych ciał w niskich temperaturach musi ulec obniżeniu w stosunku do entropii w temperaturze otoczenia. Obniżenie entropii jest możliwe jedynie wtedy, gdy od ciała odprowadzimy ciepło. Warunkiem przepływu ciepła jest różnica temperatur. Jeżeli nie dysponujemy źródłem ciepła o temperaturze niższej od temperatury ciała (jak ma to miejsce w przypadku oziębienia zewnętrznego), to jedynym sposobem na obniżenie entropii ciała jest wykonanie nad nim pracy, która powoduje wzrost jego temperatury i stałe odprowadzanie ciepła do otoczenia, tak aby temperatura ciała tylko nieznacznie przewyższała temperaturę otoczenia, a proces mógł być traktowany jako izotermiczny. Dzięki temu, że od ciała odprowadzane jest ciepło, przechodzi ono do stanu o tej samej temperaturze, co temperatura początkowa równa temperaturze otoczenia i niższej entropii. Obniżenie entropii ciała w procesie izotermicznym jest możliwe tylko wtedy, gdy funkcja ta zależy od dwóch parametrów: temperatury T oraz pewnego parametru stanu X o charakterze uogólnionej siły.

$$S = S(T, X) \quad (2.1)$$

W przypadku gazów parametr X jest ciśnieniem, magnetyków - natężeniem pola magnetycznego, dielektryków - natężeniem pola elektrycznego, więcej przykładów podaje tabela 2.1. Uogólniona siła X musi być skojarzona z przesunięciem Y , tak aby elementarna praca wykonana nad ciałem wynosiła

$$dW = XdY \quad (2.2)$$

Tabela 1. Uogólnione siły, przesunięcia i procesy prowadzące do obniżania temperatury.

Lp.	Czynnik	Uogólniona siła X	Uogólnione przesunięcie Y	Proces, w którym zachodzi obniżenie entropii (porządkowanie)	Proces, w którym zachodzi obniżenie temperatury
1	Gaz	Ciśnienie, p [Pa]	Objętość V , [m ³]	Izotermiczne sprężenie	Izotropowe rozprężenie
2	Gaz	Ciśnienie, p [Pa]	Objętość V , [m ³]	Izotermiczne sprężenie	Izentalpowe dławienie
3	Paramagnetyk	Natężenie pola magnetycznego, H [A/m]	Moment magnetyczny $\mu_0 M$, [Wb m]	Izotermiczne namagnesowanie	Adiabatyczne rozmagnesowanie
4		Natężenie pola elektrycznego E , [V/m]	Moment dipolowy P , [Cm]	Elektryzowanie ciała	Adiabatyczne rozelektryzowanie
5	Gaz elektronowy	Potencjał elektryczny ϵ , [V]	Ładunek Z , [C]	Zgęszczenie elektronów	Rozgęszczenie elektronów
6	Sól	Chemiczny potencjał μ [J/mol]	Ilość moli n	Osuszanie	Rozpuszczanie
7	Pręt	siła F	Długość l	Sciskanie	Powrót do pierwotnej długości
8	Polimer	siła F	Długość l	Rozciąganie (prostowanie włókien)	Powrót do pierwotnej długości

Gdyby entropia ciała była funkcją jedynie temperatury, obniżenie jej wartości w procesie izotermicznym nie byłoby możliwe i ciało takie nie mogłoby być czynnikiem roboczym jakiegokolwiek chłodziarki. Zauważmy, że entropia może być funkcją większej niż dwóch parametrów, np. ciśnienia, natężenia pola magnetycznego i temperatury, z reguły wpływ jednego z tych parametrów (oprócz temperatury) jest dominujący. Na przykład pomimo własności paramagnetycznych tlenu, znacznie łatwiej jest uzyskać zmianę entropii tego pierwiastka przez przyłożenie wysokiego ciśnienia w warunkach izotermicznych niż przez poddanie go działaniu nawet bardzo wysokiego pola magnetycznego.

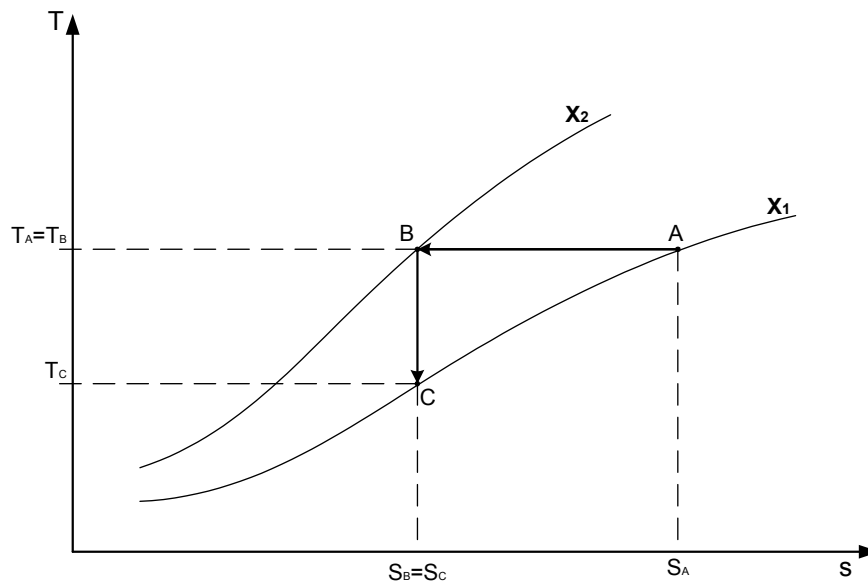
Równanie (2.1) jest uniwersalnym równaniem opisującym entropię dowolnego systemu termodynamicznego i może posłużyć do ogólnej analizy procesu obniżania temperatury ciała. Przykładowy przebieg linii stałych wartości parametru X w układzie współrzędnych T - S pokazuje rysunek 2.1.

Zauważmy, że warunkiem, aby można było doprowadzić do obniżenia temperatury ciała jest możliwie duża wartość entropii w temperaturze, od której rozpoczyna się proces oziębiania. Z III Zasady termodynamiki wynika, że przy obniżaniu temperatury do najniższych osiągalnych wartości uporządkowanie każdego ciała wzrasta, a mierzone przy pomocy entropii dąży do

pewnej wartości granicznej, przy czym entropia przestaje zależeć od jakiegokolwiek parametru intensywnego o charakterze uogólnionej siły:

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

W miarę obniżania się temperatur początkowych procesu oziębiania pojawiają się trudności w znalezieniu ciał wciąż dysponujących wystarczającym zapasem entropii, aby możliwe było zwiększenie uporządkowania ciała i następnie w procesie izentropowym obniżenie jego temperatury.



Rysunek 2.3. Uogólniony proces oziębiania w układzie TS.

Niech punkt A o współrzędnych T_A i X_A będzie początkowym stanem termodynamicznym ciała, którego temperaturę chcemy obniżyć. W tym celu najpierw doprowadźmy do obniżenia entropii ciała w odwracalnej przemianie izotermicznej AB. W przemianie tej entropia zmniejsza się o wartość $S_A - S_B$, a nad ciałem zostaje wykonana praca w wysokości:

$$W = \int_{Y_A}^{Y_B} X dY \quad (2.3)$$

Jeżeli czynnikiem roboczym chłodziarki jest gaz, to X oznacza ciśnienie, Y jest objętością natomiast przemiana AB jest izotermicznym sprężaniem gazu. Jeżeli ciałem, którego temperaturę chcemy obniżyć jest substancja magnetyczna, to X oznacza natężenie pola magnetycznego, natomiast przemiana AB jest procesem namagnesowania czyli uporządkowania spinowych momentów magnetycznych. Te i inne przykłady par uogólniona siła – uogólnione przesunięcie jak również przykładowe procesy, które prowadzą do obniżenia temperatury ciał wykorzystywanych jako czynniki robocze różnych chłodziarek kriogenicznych podano w tabeli 1. W praktyce wykorzystuje się przede wszystkim procesy zachodzące w gazach oraz w substancjach paramagnetycznych.

W trakcie przemiany izotermicznej AB do otoczenia odprowadzane jest ciepło w ilości wynikającej ze zmiany entropii w tym procesie:

$$Q = T_A(s_A - s_B) \quad (2.4)$$

Następnie zrealizujemy przemianę, w wyniku której parametr X wróci do swej początkowej wartości X_I , natomiast entropia pozostanie niższa od s_A . W najkorzystniejszym przypadku będzie to odwracalna przemiana izentropowa BC, chociaż możliwe są również inne procesy, np. dławienie izentalpowe. Przemianie BC towarzyszy obniżenie się temperatury ciała do wartości T_c , co można wytłumaczyć w ten sposób, że chociaż całkowita entropia ciała nie zmieniła się, to nastąpiło jej jakościowe przekształcenie. Mianowicie obniżeniu uległa część entropii zależna od temperatury T , a wzrostowi część zależna od uogólnionej siły X . W rezultacie temperatura ciała spadła.

Napiszmy uogólnioną postać I i II zasady termodynamiki:

$$dU = TdS + XdY \quad \text{lub} \quad dH = TdS + YdX \quad (2.5)$$

gdzie H jest entalpią równą: $H = U + XY$

Efekt obniżenia temperatury można wyznaczyć przyrównując do zera różniczkę zupełną entropii dS , wynikającą z równania (2.1):

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X dT + \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T dX = 0 \quad (2.6)$$

Różniczkowy efekt analizowanego procesu μ_s jest równy:

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dX} \right)_s = - \frac{\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T}{\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X} \quad (2.7)$$

Zauważmy, że:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_X = \frac{c_X}{T}, \quad (2.8)$$

co wynika z faktu, że $c_X dT = Tds$, gdzie c_X jest ciepłem właściwym ciała przy stałej wartości parametru X .

Podstawiając (2.8) do (2.7) otrzymujemy ogólne wyrażenie pozwalające na obliczenie współczynnika μ_s :

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dX} \right)_s = \frac{T \left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T}{c_X} \quad (2.9)$$

Zauważmy, że aby μ_s było różne od zera konieczne jest, aby przy temperaturze T entropia S zależała od wielkości X . Właśnie ten warunek decyduje o nieosiągalności temperatury zera bezwzględnego, gdyż zgodnie z III zasadą termodynamiki w sformułowaniu zaproponowanym przez Plancka mamy: $\lim_{T \rightarrow 0} S = 0$.

Pochodną $\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T$ wyznaczmy korzystając z różniczki entalpii swobodnej F :

$F = H - TS$, stąd po zróżniczkowaniu i podstawieniu (xxx) otrzymujemy $dF = -YdX - SdT$. Korzystając z własności, że drugie pochodne są sobie równe:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial X} \right)_T = \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X$$

Ostatecznie otrzymujemy ogólne wyrażenie określające różniczkowy efekt obniżenia temperatury w izentropowym procesie wykonania pracy przez uogólnioną siłę X na uogólnionej drodze Y :

$$\mu_s = \left(\frac{dT}{dX} \right)_s = \frac{T \left(\frac{\partial Y}{\partial T} \right)_X}{c_X}$$

Stwierdziliśmy więc, że aby uzyskać obniżenie temperatury ciała należy spełnić następujące warunki:

1. Dysponować substancją, której entropia zależy zarówno od temperatury jak i od pewnego parametru X mającego charakter uogólnionej siły, np. ciśnienia lub natężenia pola magnetycznego.
2. Doprowadzić do obniżenia entropii ciała w warunkach izotermicznych w ten sposób, że nad ciałem zostanie wykonana praca określona wyrażeniem (2.2) z równoczesnym oddaniem ciepła do otoczenia w ilości określonej wzorem (xxx). Przykładem takiego procesu jest izotermiczne sprężenie gazu.
3. Zrealizować przemianę, w której uogólniona siła wróci swej pierwotnej wartości, natomiast entropia ciała pozostanie niska. W przemianie tej nastąpi obniżenie temperatury ciała z tego powodu, że będzie miało miejsce jakościowe przeobrażenie się entropii ciała. Mianowicie obniżeniu ulegnie ta jej część, która jest związana z temperaturą, wzrośnie natomiast część określona przez uogólnioną siłę X . Przykładem takiego przeobrażenia entropii jest przemiana rozmagnesowanie adiabatycznego paramagnetyka w trakcie której wzrasta nieuporządkowanie spinowych momentów magnetycznych, natomiast obniżeniu ulegają fluktuacje termiczne cząsteczek.

Przykład 1.

Wyznamy zmianę entropii gazu w wyniku realizacji odwracalnego, izotermicznego procesu sprężania.

Zmianę entropii gazu w procesie sprężania można określić z równania definiującego entropię właściwą:

$$ds = \frac{du + pdv}{T} = \frac{dh - vdp}{T}$$

Gazy będące czynnikami roboczymi chłodziarek kriogenicznych charakteryzują się tym, że ich temperatury krytyczne są niższe od temperatury otoczenia i przy analizie procesu sprężania mogą być traktowane jako gazy doskonałe.

Energia wewnętrzna oraz entalpia gazu doskonałego są funkcjami wyłącznie temperatury. Po uwzględnieniu, że $du = c_v(T)dt$ oraz $dh = c_p(T)dT$ oraz po zastosowaniu równania stanu gazu doskonałego otrzymuje się:

$$ds = c_v(T) \frac{dT}{T} + R \frac{dv}{v} = c_p(T) \frac{dT}{T} - R \frac{dp}{p}$$

Po wykonaniu całkowania

$$s_2 - s_1 = \int_{T_1}^{T_2} c_v(T) \frac{dT}{T} + R \ln \frac{v_2}{v_1} = \int_{T_1}^{T_2} c_p(T) \frac{dT}{T} - R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Jeżeli sprężanie zachodzi odwracalnie w warunkach izotermicznych, to praca sprężania jest minimalna, gdyż nie następuje przyrost entropii ciała w wyniku strat wewnętrznych ani też przyrost entropii otoczenia w wyniku wymiany ciepła przy skończonej różnicy temperatur.

$$s_2 - s_1 = R \ln \frac{v_2}{v_1} = -R \ln \frac{p_2}{p_1}$$

Przykład 2.

Wyznamy zmianę entropii ciała jaka zachodzi w trakcie namagnesowania substancji paramagnetycznej.

Ze względu na własności magnetyczne ciała można podzielić na diamagnetyki, paramagnetyki i ferromagnetyki.

Diamagnetyki są to substancje, w których momenty magnetyczne cząsteczek lub atomów mają wartość równą zero w przypadku braku zewnętrznego pola magnetycznego. Po pojawieniu się zewnętrznego pola magnetycznego cząsteczki diamagnetyka uzyskują indukowane momenty magnetyczne, które są skierowane przeciwnie w stosunku do pola. Chociaż diamagnetyzm cechuje wszystkie substancje, to często jest on maskowany przez silniejsze efekty, np. paramagnetyzm.

W paramagnetykach atomy lub cząsteczki mają własne momenty magnetyczne, lecz oddziaływanie pomiędzy tymi momentami są bardzo słabe i z powodu fluktuacji cieplnych wypadkowy moment magnetyczny paramagnetyków jest równy zero. Przyłożenie zewnętrznego pola magnetycznego prowadzi do uporządkowania momentów

magnetycznych i powstania momentu wypadkowego, zgodnego z kierunkiem zewnętrznego pola magnetycznego.

W ferromagnetykach oddziaływanie między momentami magnetycznymi jest na tyle silne, że powoduje powstanie spontanicznego uporządkowania magnetycznego i prowadzi do równoległej orientacji momentów magnetycznych. W temperaturze zbliżonej do temperatury zera bezwzględnej orientacja momentów magnetycznych jest całkowita i namagnesowanie spontaniczne osiąga maksymalną wartość. Wzrostowi temperatury towarzyszą coraz większe fluktuacje cieplne prowadzące do zaniku uporządkowania coraz większej ilości momentów magnetycznych. W konsekwencji namagnesowanie spontaniczne maleje ze wzrostem temperatury. Przy pewnej temperaturze krytycznej T_c , nazywanej temperaturą Curie, uporządkowanie magnetyczne znika i ferromagnetyk zaczyna zachowywać się jak paramagnetyk.

Różniczka zupełna entropii magnetyka jest równa:

$$dS = \frac{1}{T} c_{c,H} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,H} dp + \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH$$

M – moment magnetyczny,

W warunkach izotermicznych oraz po pominięciu zjawiska magnetostrykcji (zmiany objętości ciała w wyniku namagnesowania):

$$dS = \mu_0 \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{p,H} dH$$

$$M = V\chi H$$

W przypadku paramagnetyków spełniających prawo Curie mamy:

$$\chi = \frac{C}{T}$$

Stąd zmiana entropii paramagnetyka będąca rezultatem jego namagnesowania w polu magnetycznym o natężeniu H i w stałej temperaturze T jest równa:

$$\int_{S_1}^{S_2} dS = \int_{H_1}^{H_2} \frac{\mu_0 \cdot C \cdot V \cdot H}{T^2} dH = \frac{\mu_0 \cdot C \cdot V}{T^2} H$$

Zauważmy, że prawo Curie wiążące ze sobą T , M i H paramagnetyka jest odpowiednikiem równania stanu gazu definiującego zależność T , p oraz V .