

ЗАДАЧА

Найти кривую инверсии дифференциального эффекта Джоуля — Томсона для газа, подчиняющегося уравнению Дитеричи.

О т в е т. $T = \frac{2a}{Rb} \left(1 - \frac{b}{V}\right)$. В приведенных параметрах $\tau = 8 \left(1 - \frac{1}{2\varphi}\right)$
или $\pi = (8 - \tau) e^{\frac{5}{2} - \frac{4}{\tau}}$.

§ 105. Методы получения низких температур и сжижения газов

1. В технике применяются три основных метода для получения низких температур: 1) *испарение жидкостей*, 2) *использование эффекта Джоуля — Томсона*, 3) *обратимое адиабатическое расширение газа с совершением внешней работы*. Применяются также различные *охлаждающие смеси*. Так, путем смешения поваренной соли со снегом можно получить температуру ниже минус 20 °С, а смешением хлороформа или эфира с твердой углекислотой — минус 77 °С. По принципу испарения жидкостей работают домашние холодильники. Методы 2) и 3) основаны на газовых законах. Термодинамическая теория метода 2) содержится в формуле (104.12). Идея метода 3) по существу заключена в уравнении адиабаты Пуассона в форме (21.4). Однако это уравнение справедливо только для идеальных газов. При низких температурах, в особенности вблизи температуры сжижения газа, оно несправедливо. Поэтому необходимо подробнее остановиться на теории метода 3), не вводя предположения об идеальности газа.

При обратимом адиабатическом расширении остается постоянной энтропия газа S . Рассматривая ее как функцию температуры и давления, можно написать для элементарного обратимого процесса расширения:

$$\Delta S = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \Delta T + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T \Delta P = 0.$$

Очевидно

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\delta Q}{\partial T}\right)_P = \frac{C_P}{T}.$$

Кроме того, согласно формуле (45.18)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P.$$

Поэтому

$$\frac{C_P}{T} \Delta T - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \Delta P = 0.$$

Отсюда

$$\frac{\Delta T}{\Delta P} = \left(\frac{\partial T}{\partial P}\right)_S = \frac{T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{C_P}. \quad (105.1)$$

Если коэффициент теплового расширения положителен (как у газов), то при адиабатическом расширении получается охлаждение. Соответствующий интегральный эффект описывается формулой

$$T_2 - T_1 = \int_{P_1}^{P_2} \frac{T}{C_P} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P dP. \quad (105.2)$$

Сравнивая ее с формулой (104.12), видим, что при прочих равных условиях охлаждение при обратимом адиабатическом расширении будет больше, чем при дросселировании. Охлаждение будет происходить не только в случае реальных, но в случае идеальных газов. Это объясняется тем, что работа производится за счет убыли внутренней энергии газа, а последняя для идеальных газов является монотонно возрастающей функцией одной только температуры. С молекулярно-кинетической точки зрения явление было подробно рассмотрено в § 67. Охлаждение связано с тем, что молекулы газа вынуждают отражаться от движущегося поршня. Давление газа может быть недостаточным, чтобы преодолеть вредные сопротивления и привести поршень в движение. Тогда его можно привести в движение мотором. Все равно охлаждение будет происходить. Используя мотор, мы вынуждаем молекулы газа отражаться от движущейся стенки и совершать работу. Эффект Джоуля — Томсона в идеальных газах не имеет места (см. § 46), а потому с идеальными газами с его помощью нельзя получить никакого охлаждения.

2. На рис. 109 и 110 изображены принципиальные схемы холодильных циклов, работающих по принципу адиабатического расширения и дросселирования. Цикл с применением дросселирования газа (рис. 110) был независимо друг от друга предложен в 1895 г. Хемпсоном (1840—1900) в Англии и Линде (1842—1934) в Германии. Цикл с адиабатическим расширением газа (рис. 109) был фактически запатентован Сименсом (1816—1892) еще в 1857 г. Однако только французскому инженеру Клоду удалось в 1902 г. с помощью такого цикла получить жидкий воздух. Поэтому метод получения низких температур и сжижения газов с использованием этого цикла получил название *метода Клода*.

Мы совершенно не будем касаться конструктивных деталей реальных холодильных установок. Ограничимся только схематическим рассмотрением принципов их действия. Поршень компрессора 1 сжимает газ в цилиндре 2. При этом газ нагревается. Сжатый и нагретый газ, покидая цилиндр 2, охлаждается водой 5. Далее в установках типа Клода газ поступает в цилиндр *детандора* 4, т. е. поршневой машины, в которой осуществляется адиабатическое расширение газа — газ производит работу над поршнем 3. В установках типа Хемпсона — Линде вместо детандора применяется *вентиль* 3, через который производится дросселирование

газа. В обоих случаях газ охлаждается. Охлажденный газ, прежде чем вернуться в цилиндр 2, проходит через вспомогательное устройство *б*, называемое *теплообменником*. Обычно теплообменник представляет собой двойную трубу: наружную и вставленную в нее внутреннюю. Трубы свернуты в винтовую спираль (змеевик). По внутренней трубе поступает газ в детандор, или в вентиль, по наружной возвращается газ, охлажденный в детандоре или после дросселирования через вентиль. Охлажденный поток газа в наружной трубе дополнительно охлаждает новую порцию газа, текущего

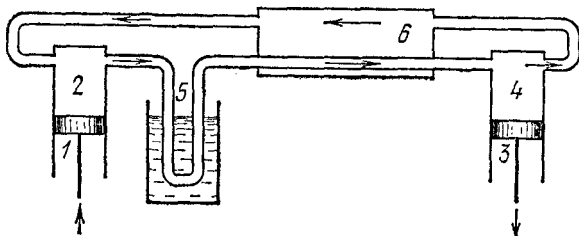


Рис. 109.

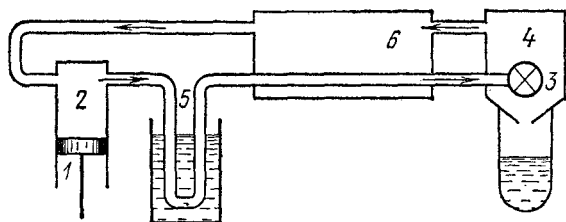


Рис. 110.

ему навстречу по внутренней трубе к детандору или вентилю. Это охлаждение и является назначением теплообменника. Таким образом, после каждого хода поршня в детандор или к вентилю будет поступать все более холодный газ. Наконец, наступает такой момент, когда поступающий газ охлаждается настолько сильно, что после очередного адиабатического расширения или дросселирования он начинает сжиматься.

3. По сравнению с методом адиабатического охлаждения метод, основанный на эффекте Джоуля — Томсона, обладает большей простотой. В нем не возникает проблемы смазки, поскольку используемая аппаратура не содержит никаких подвижных частей, работающих при низких температурах. Однако за эту простоту приходится расплачиваться дорогой ценой — огромной потерей эффективности охлаждения и необходимостью работать при высоких давлениях с использованием больших количеств газа. Охлаждение, которое можно получить адиабатическим расширением, обычно

много больше того, что дает эффект Джоуля — Томсона. Но при этом встречаются существенные трудности, связанные со смазкой подвижных узлов: при низких температурах масло замерзает. Клод применял прокладки из сухой обезжиренной кожи. Роль смазки играл сам воздух, просачивающийся в небольшом количестве между уплотнением поршня и стенками цилиндра. П. Л. Капица (род. в 1894 г.) в 1934 г. предложил применять в поршневых детандорах поршень без уплотнительных колец из кожи. В построенном им детандоре между боковой поверхностью цилиндра и поршнем имелся зазор $\sim 0,035$ мм (при диаметре поршня 30 мм), заполненный газом, который играл роль смазки. Чтобы избежать «заклинивания поршня», на нем были сделаны кольцевые канавки глубиной и шириной по 0,25 мм, расположенные на расстоянии ~ 5 мм друг от друга, обеспечивающие выравнивание давления газа на боковую поверхность поршня. Свой детандор Капица успешно применил для сжижения гелия. Предварительное охлаждение газообразного гелия производилось жидким азотом. Другое решение, снимающее проблему смазки, состоит в замене поршневого детандора турбиной. Это было предложено еще Релеем (1842—1919) в 1898 г. Однако первые работающие *турбодетандоры*, по видимому, были изготовлены только в начале 30-х годов в Германии. Впервые анализ работы турбодетандора был произведен П. Л. Капицей. Он выявил преимущества турбодетандоров перед ранее применявшимися поршневыми детандорами. Современные мощные ожижители работают по принципу турбодетандора.

4. Циклы, описанные выше, предназначены для *непрерывного сжижения газов*. Однако значительно проще производить сжижение *периодически* методом *однократного адиабатического расширения сжатого газа*. Такой метод впервые был применен Кальете (1832—1913) в 1877 г. для сжижения воздуха, а затем Ольшевским (1846—1915) в 1887 г. для сжижения водорода. Сжатый газ подвергался сначала предельно возможному предварительному охлаждению, а затем адиабатически расширялся. Попытки названных ученых ожижить указанные газы лишь частично увенчались успехом. Кальете не удалось получить жидкий воздух, а Ольшевскому — жидкий водород. Они наблюдали только кратковременное появление тумана, состоящего из мельчайших капелек этих жидкостей. Успешное применение метода однократного адиабатического расширения относится к 1932 г., когда Симону удалось получить таким путем жидкий гелий. С тех пор этот метод широко применяется для получения небольших количеств жидкого гелия. Он получил название *экспансионного метода*. В 1935 г. Симон, Кук и Пирсон получили тем же методом жидкий водород. Экспансионный метод пригоден только в том случае, когда теплоемкость сосуда меньше теплоемкости находящегося в нем газа. Это условие выполняется лишь при очень низких температурах, когда теплоемкость твердых тел сильно падает. Поэтому

экспансионный метод применяется практически только для сжижения водорода и гелия. Этим же объясняется неудача опытов Кальете по сжижению кислорода.

5. Имея в распоряжении сжиженный газ, можно добиться дальнейшего понижения температуры, заставляя жидкость кипеть под пониженным давлением. Этим воспользовались польские ученые Вроблевский (1845—1888) и Ольшевский (1820—1883), впервые получившие жидкий кислород. Они использовали тот же прием для сжижения газов, которым пользовался Фарадей. Была взята толстостенная изогнутая стеклянная трубка с запаянным концом. Запаянный конец трубки погружался в жидкий этилен, кипящий под пониженным давлением при температуре -130°C (т. е. ниже критической температуры кислорода $-118,8^{\circ}\text{C}$). Другой конец трубки соединялся с баллоном, в котором содержался сильно сжатый кислород. При открывании соединительного крана на стенках трубки появлялись капельки жидкого кислорода, которые, скапываясь, собирались на дне трубки.

6. Жидкий водород был впервые получен Дьюаром (1842—1923) в 1898 г. в Лондонском Королевском институте. Им был использован эффект Джоуля — Томсона. Сжатый до высокого давления водород предварительно охлаждался ниже температуры инверсии в змеевике, погруженном в жидкий воздух, кипящий под пониженным давлением, а затем подвергался дросселированию. Понадобилось еще десять лет, прежде чем Камерлинг-Оннесу (1853—1926) и его сотрудникам в Лейденском университете удалось перевести в жидкое состояние гелий. Спустя еще 15 лет жидкий гелий стали производить и в других местах. В настоящее время жидкий гелий получают в больших количествах не только в научных лабораториях, но и на заводах.

Температура кипения обычного гелия (He^4) при нормальном давлении равна 4,2 К. Заставляя He^4 кипеть под пониженным давлением, можно достигнуть температуры 0,7—1 К. Для получения температур ниже 1 К употребляют ванны с жидким He^3 , который имеет более низкую температуру кипения (3,2 К). Откачивая ванну с жидким He^3 , удается понизить температуру до 0,3 К. Для получения еще более низких температур применяется метод *адиабатического размагничивания* парамагнитных солей и эффект охлаждения при растворении He^3 в сверхтекучем He^4 . О методе адиабатического размагничивания мы будем говорить в третьем томе нашего курса. Наинизшая температура, достигнутая таким методом, составляет 0,0014 К.

ЗАДАЧА

Теплоизолированный сосуд наполнен газообразным гелием при температуре $T_0 = 10$ К (выше критической точки). Газ медленно вытекает через капиллярную трубку до тех пор, пока давление в сосуде не станет равным $P_1 = 1$ атм, а температура $T_1 = 4,2$ К (точка кипения гелия при нормальном давлении). Найти

начальное давление газа в сосуде P , если в конце процесса сосуд оказался полностью заполненным жидким гелием. Теплота испарения гелия при 4,2 К равна $q = 20$ кал/моль. Газообразный гелий считать идеальным газом.

Решение. При медленном вытекании состояние вещества в сосуде может считаться равновесным. А так как сосуд теплоизолирован, то удельная (а, следовательно, и молярная) энтропия газа в сосуде должна оставаться неизменной. При обратимом адиабатическом расширении с совершением внешней работы газ охлаждается. По достижении некоторой температуры дальнейшее понижение давления газа сопровождается не только понижением температуры, но и конденсацией его в жидкость. Этот процесс также является равновесным и идет без изменения энтропии. Для изменения энтропии моля вещества при переходе из начального (газообразного) состояния в конечное (жидкое) состояние можно написать

$$\Delta S = \int \left(C_V \frac{dT}{T} + P \frac{dV}{T} \right) - \frac{q}{T_1}.$$

Подставив сюда $PdV = R dT - V dP = R dT - RT \frac{dP}{P}$ и учтя соотношение $C_P = C_V + R$, получим

$$\Delta S = C_P \ln \frac{T_1}{T_0} - R \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{q}{T_1} = R \left(\frac{\gamma}{\gamma-1} \ln \frac{T_1}{T_0} - \ln \frac{P_1}{P_0} - \frac{q}{RT_1} \right).$$

Приравнявая ΔS нулю, находим

$$P_0 = P_1 \left(\frac{T_0}{T_1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}} e^{\frac{q}{RT_1}} \approx 100 \text{ атм.}$$