

А. К. КИКОИН

КАК ПОЛУЧАЮТ НИЗКИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ

Никто точно не знает, когда люди научились добывать огонь и искусственно нагревать тела до температуры выше окружающей среды. Во всяком случае, это случилось десятки тысяч лет тому назад, в эпоху, известную под названием каменного века.

А вот дата получения искусственного холода известна довольно точно. Будем условно считать, что низкие температуры — это температуры ниже тех, что естественным образом возникают при изменении погоды. Впервые такую низкую температуру (163°K , или -110°C) получил Фарадей в 1840 году. Это много холоднее самых лютых холодов Антарктиды (наинизшая зарегистрированная температура в Антарктиде — около -90°C).

Почему же искусственно создавать высокие температуры люди умеют с незапамятных времен, а искусственный холод им удалось создать лишь совсем недавно?

С одной стороны, это связано с тем, что в высоких температурах люди больше нуждались, чем в низких.

С другой стороны, возможной причиной «отставания» техники получения низких температур является то обстоятельство, что высокие (но не слишком) температуры получать несравненно проще, чем низкие. В самом деле, достаточно чиркнуть спичкой, чтобы получить температуру вчетверо более высокую, чем комнатная. А Фарадею для того, чтобы получить температуру только вдвое ниже ком-

натной, понадобилось создать далеко не простое устройство.

Это «неравноправие» способов получения высоких и низких температур не случайно. В нем находит отражение один из основных законов природы, так называемый второй закон термодинамики (напомним, что первый закон термодинамики — это закон сохранения энергии).

На первый взгляд кажется, что охладить какое-нибудь тело очень просто: нужно это тело привести в контакт с другим телом более низкой температуры. Тогда от охлаждаемого тела к холодному само собой будет переходить тепло, что и приведет к требуемому охлаждению; если есть лед, то нетрудно сделать и мороженое!

Но как быть, если тело нужно охладить до такой низкой температуры, что подходящего другого холодного тела, к которому само собой могло бы переходить тепло, не существует? Тогда, очевидно, такое холодное тело, или, как говорят, х л а д о а г е н т нужно создать искусственно. Вот в этом и состоит задача техники получения холода. Однако при изготовлении хладагента тоже необходимо обеспечить теплоотдачу от него к какому-то другому телу, но не более холодному, потому что такого тела нет, а более теплему, например, окружающей среде (воздуху, воде и т. п.).

Прежде всего выясним, какая в этом таится трудность.

Порядок и беспорядок в веществе

Вспомним, что температура тела определяется энергией беспорядочного теплового движения его атомов и молекул. Понизить температуру — значит уменьшить беспорядок, царящий среди молекул.

Что же такое беспорядок? Если каждый предмет в вашей квартире всегда находится на определенном закрепленном за ним месте и найти его всегда легко, то вы поддерживаете в своей квартире порядок. Если же вещи кладутся куда попало, то найти их нелегко. В вашей квартире беспорядок.

Чем больше размеры вашей квартиры, тем больше времени вам потребуется для того, чтобы отыскать ту или иную вещь, если вещи равномерно разбросаны, — тем больший беспорядок в вашей квартире. Представьте себе, что вещи в комнате могут сами двигаться, меняя свое положение. Тогда найти их станет еще труднее, причем тем труднее, чем больше скорости их движения.

Этот житейский пример помогает нам понять, как определить, что такое порядок и беспорядок в молекулярном мире. Степень беспорядка определяется вероятностью обнаружить молекулу (или другую частицу) в каком-нибудь определенном состоянии, например, в определенной точке пространства.

Если имеется заданное количество частиц, равномерно распределенных в данном объеме, то вероятность обнаружения частицы в данной точке будет тем больше, чем медленнее движутся частицы, чем медленнее они меняют свое положение в заданном объеме. Но скорости молекул определяются температурой тела. Поэтому чем выше температура тела, тем больше степень беспорядка среди молекул, из которых оно состоит. Из предыдущего ясно также, что степень молекулярного беспорядка тем

больше, чем больше объем, предоставленный частицам.

Таким образом, степень беспорядка зависит от двух факторов — от температуры тела и от его объема. Увеличение температуры при заданном объеме, так же как и увеличение объема при постоянной температуре, приводит к увеличению степени беспорядка среди молекул.

Оказывается, все процессы, которые происходят в природе, в замкнутой предоставленной себе системе (то есть в системе, состоящей из частиц, взаимодействующих друг с другом, но не с другими телами), проходят так, что степень беспорядка возрастает. И когда эта степень беспорядка достигает самого высокого значения, все процессы сами собой прекращаются. Наступает состояние, которое называется состоянием равновесия.

Представьте себе шарики двух цветов, расположенные в определенном порядке. Нужны были немалые старания, чтобы расположить шарики в правильной последовательности. Но достаточно легкого толчка, чтобы с трудом созданный порядок нарушился и шарики беспорядочно перемешались. И никакими толчками восстановить исходный порядок невозможно. Вероятность такого события ничтожно мала.

А вот пример уже из атомно-молекулярного мира. Бросив кусок сахара в воду, мы легко получим раствор, в котором молекулы сахара распределены по всему объему сосуда. Но сколько бы мы ни ждали, раствор никогда сам собой не разделится на воду и сахар. Для того чтобы получить сахар и воду отдельно, нужно затратить определенную энергию, нагрев раствор и испарив воду.

Физический смысл второго закона термодинамики и заключается в утверждении, что порядок и беспорядок в природе «неравноправны», что все сами собой идущие процессы установления равновесия сопровождаются ростом беспорядка. В нем и кроется причина того, что высокие

температуры легче получать, чем низкие. При увеличении температуры тела (при сохранении его объема) увеличивается беспорядок. Охлаждать же тела — значит увеличивать порядок, то есть действовать, так сказать, «против природы».

Тем не менее охлаждать тела, оказывается, все-таки можно. Можно, следовательно, заставить тепло переходить не от теплого тела к холодному, а, напротив, от охлаждаемого тела к телам более теплым. Таким образом создают хладоагенты.

Беспорядок — физическая величина

Слова «порядок» и «беспорядок», которыми мы здесь пользовались, кажутся на первый взгляд какими-то ненаучными, взятыми из повседневной жизни. В действительности за этими словами скрывается физическое понятие настолько важное, что оно выражается специальной величиной. Эта величина, выражающая степень беспорядка или порядка (порядок — это просто отсутствие беспорядка), называется энтропией. Обозначают ее буквой S , а определяется она так: если к телу подводится или от него отводится некоторое количество тепла ΔQ , а абсолютная температура тела при этом равна T , то и з м е н е н и е энтропии ΔS определяется равенством

$$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}.$$

Во всех процессах, которые происходят с телами, важна не энтропия, а именно изменение энтропии. (В этом отношении энтропия похожа на потенциальную энергию тела. Во всех задачах важна не сама потенциальная энергия, а ее изменение.)

Особый интерес представляет для нас случай, когда процесс происходит так, что к телу не подводится и от него не отводится тепло: $\Delta Q=0$. Такие условия можно обеспечить хорошей теплоизоляцией тела или быстрым проведением процесса, когда тепло не успевает перейти от одного тела к

другому. Называются такие процессы адиабатными. Из выражения

$\Delta S = \frac{\Delta Q}{T}$ следует, что при адиабатных процессах энтропия не меняется.

Адиабатное изменение объема

В технике искусственного получения холода нас интересуют главным образом процессы изменения объема тел, процессы их расширения и сжатия. Именно они играют здесь особенно важную роль.

Представим себе, что у нас имеется тело, которое мы расширяем или сжимаем адиабатно, то есть без подвода или отвода тепла. Мы уже знаем, что увеличение объема тела с данным количеством частиц приводит к увеличению степени беспорядка, то есть к увеличению энтропии. Но наш процесс адиабатный, при котором $\Delta Q=0$ и энтропия не меняется. Как же обеспечить постоянство энтропии при условии, что она возрастает благодаря увеличению объема? Если второе начало термодинамики правильно, то это возможно только в том случае, если при изменении объема тела происходит еще какой-то процесс, благодаря которому энтропия уменьшается ровно на столько же, на сколько она увеличивается из-за увеличения объема. Мы знаем, что энтропия изменяется при изменении температуры тела. Поэтому можно ожидать, что при адиабатном увеличении объема тела его температура будет уменьшаться. Так и происходит в действительности.

Таким образом, мы сразу получаем способ понижения температуры тела. Нужно данное тело адиабатно расширить, то есть увеличить его объем. Адиабатное расширение как раз и является одним из главных способов получения холода.

Одной из разновидностей расширения является испарение жидкости. Еще древние египтяне хранили напитки в пористых сосудах. Поры увеличивают поверхность испаряющейся жидкости и тем самым увеличивают

скорость ее испарения. Испарение же приводит к охлаждению жидкости. Плохая теплопроводность материала стенок и большая скорость испарения обеспечивали адиабатность процесса испарения.

Таким образом, вопрос о способах искусственного охлаждения сводится к вопросу о том, что расширять и как расширять.

Что расширять?

Ясно, что твердые тела для расширения непригодны — они не могут сколько-нибудь заметно изменять свой объем. По тем же причинам непригодны и жидкости. Хотя увеличение объема жидкостей при их испарении и используется для их охлаждения, особенно низкие температуры таким образом получить нельзя, потому что, охлаждаясь, жидкость непременно в конце концов отвердевает. Так что наинизшая температура, которую можно получить при испарении жидкости, это температура ее отвердевания. А для веществ, жидких при комнатной температуре, температуры отвердевания не так уж низки.

Лучше всего использовать газы. Газы способны к неограниченному расширению, а если они к тому же предварительно сжаты до высокого давления, то и масса их достаточно велика и потому достаточно велика и теплоемкость этого газа. Для газов характерен и наибольший беспорядок в движении частиц. А так как наша задача — уменьшить беспорядок, то ясно, что лучше начинать с такого вещества, у которого беспорядок велик, чтобы было что уменьшать!

Итак, наиболее подходящим веществом для нашей задачи является газ. С другой стороны, конечный продукт, то есть готовый хладагент, лучше всего иметь в виде жидкости: жидкость всегда создает хороший тепловой контакт с погруженным в нее телом. Поэтому техника низких температур часто (но не исключительно) сводится к сжижению того или иного газа.

Как известно, в жидкость может быть превращен любой газ. Но для каждого газа существует определенная температура, называемая критической температурой T_k , выше которой он не может быть обращен в жидкое состояние. Чтобы газ мог быть сжижен, его температура должна быть ниже T_k . Тогда для сжижения его нужно только сжать. А насколько сжать — это зависит от того, насколько его температура ниже T_k : чем она ниже, тем меньшее давление нужно для сжижения. Можно охладить газ настолько, чтобы он стал жидким при давлении в 1 атмосферу.

Для получения умеренного холода используются газы с высокими значениями T_k . Часто применяется, например, аммиак, у которого $T_k = -132,4^\circ\text{C}$. В последнее время все шире используются так называемые фреоны — газы, получающиеся из углеводородов путем замещения в них водорода фтором, хлором или бромом. В домашних холодильниках, в частности, используется фреон-12 (CF_2Cl_2), у которого $T_k = 112,04^\circ\text{C}$.

Самые же низкие температуры получают сжижением газов, критические температуры которых много ниже комнатной. К ним относятся: кислород, у которого $T_k = -118,4^\circ\text{C}$, азот с $T_k = -146,9^\circ\text{C}$, водород с $T_k = -239,9^\circ\text{C}$, и, наконец, гелий с самой низкой критической температурой в природе. У него $T_k = -267,91^\circ\text{C}$.

Сжижать эти газы не так-то просто. Для этого их надо очень сильно охладить.

Как расширять?

Расширять газ можно по-разному. Наиболее «популярны» и чаще всего применяются два способа расширения.

Способ первый. Расширять лучше всего сжатый газ. Поэтому при любом способе расширения начинают с того, что газ сжимают при помощи специальной машины — компрессора — до давлений в десятки, а иногда и в сотни атмосфер. При этом газ нагревается по той же причине,

по которой он охлаждается при расширении. Чтобы избежать нагрева газа (какой же смысл греть то, что нужно охлаждать?), газ после сжатия охлаждают проточной водой, которой и передается выделяющееся при сжатии тепло. Таким образом при сжатии обеспечивается постоянство температуры. На рисунке 1 показана схема установки для охлаждения по первому способу. Компрессор обозначен буквой *K*, а буквой *T* обозначен теплообменник, в котором сжатый газ проходит через змеевик, омываемый проточной водой. Здесь газ восстанавливает свою первоначальную температуру. После этого он поступает в детандер *Д*, который представляет собой простой поршневой двигатель. Здесь газ, толкая поршень, расширяется адиабатно, совершая при этом механическую работу. Охлаждается он именно потому, что совершает работу. Ведь при адиабатном процессе расширения, когда тепло извне не подводится, работа может совершаться только за счет уменьшения кинетической энергии молекул газа.

После охлаждения в детандере газ попадает в холодильную камеру *X*, где он используется для охлаждения любых помещенных в нее тел.

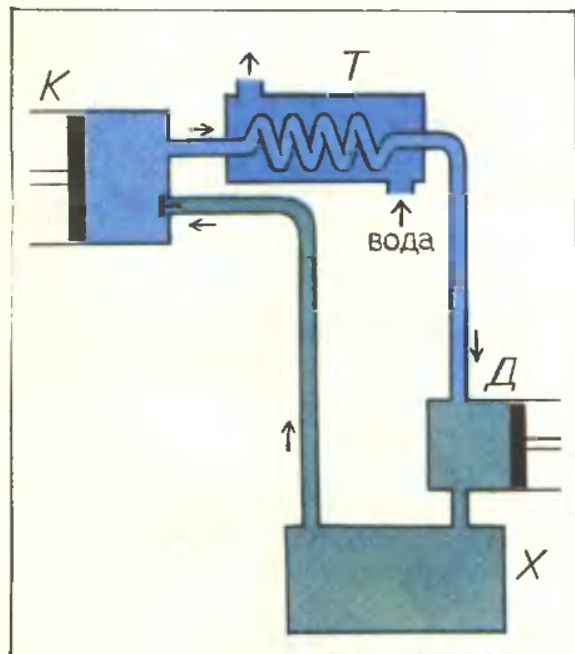


Рис. 1.

Отнимая у них тепло, газ нагревается и возвращается в компрессор, чтобы пройти весь цикл снова.

Мы видим, что действие установки сводится к тому, что газ отнимает тепло от охлаждаемых в холодильной камере тел и передает тепло воде в теплообменнике *T*. Осуществляется, таким образом, передача тепла от холодного к тепловому, то есть то, что «естественным» образом никогда не происходит. За это нарушение «естественного» хода вещей приходится, однако, «платить», и «платой» служит работа, совершаемая компрессором.

Детандерный способ отличается высоким эффектом охлаждения, но у него есть недостатки. Во-первых, это необходимость смазки в детандере, что при очень низких температурах создает некоторые трудности. Во-вторых, этот способ действует тем хуже, чем ниже температура. Наконец, в детандере неудобно доводить охлаждение до сжижения. По этим причинам детандерный способ часто применяют в комбинации с другим способом расширения.

Способ второй. Этот способ расширения отличается тем, что эффективность его с понижением температуры растет, так что он особенно удобен для получения самых низких температур.

В отличие от первого способа, здесь газ после компрессора *K* и теплообменника *T* (рис. 2) направляется прямо к холодильной камере, но попадает туда через особый кран, называемый дросселем. Устроен дроссель так, что в нем гасится скорость газового потока (слово «дроссель» означает именно эту его особенность) и газ проходит через него настолько медленно, что давление как перед дросселем, так и после него остается все время постоянным: до дросселя оно такое, какое создается компрессором, а после дросселя оно равно, например, одной атмосфере.

Проходя через дроссель, газ не совершает работы — он не толкает поршень, не вращает турбину. Тем не менее, адиабатное расширение при

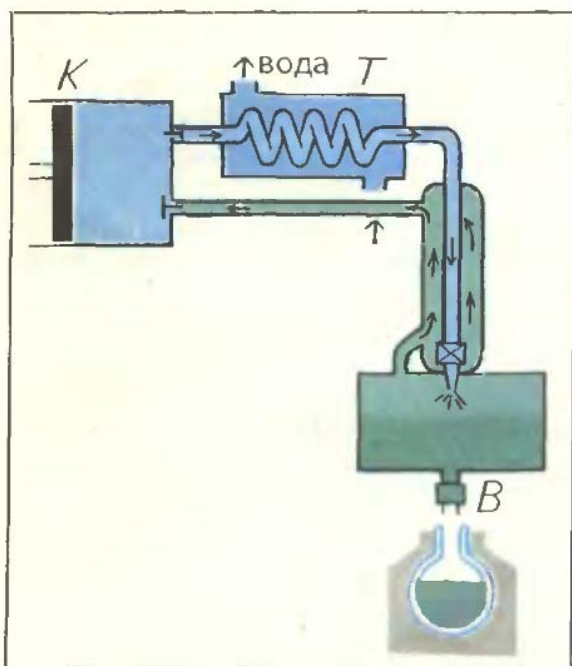


Рис. 2.

дросселировании приводит к охлаждению газа. Объясняется это тем, что молекулы газа взаимодействуют между собой. Когда при расширении газа молекулы удаляются друг от друга, производится работа против молекулярных сил, связывающих молекулы, и кинетическая энергия молекул, а, значит, и температура газа, понижается. Можно сказать, что и здесь совершается работа, но не против внешних сил, как в детандере, а против внутренних сил сцепления между молекулами.

Эффект охлаждения газа при дросселировании называется эффектом Джоуля — Томсона.

Для эффекта Джоуля — Томсона важно, что газ не идеален, то есть его молекулы взаимодействуют друг с другом на расстоянии, а не только при непосредственном «лобовом» столкновении. Идеальный газ при дросселировании не охлаждался бы. Его можно было бы охладить, только используя детандер.

Как уже указывалось, охлаждение при дросселировании тем сильнее, чем ниже температура. При комнатной температуре, с которой приходится начинать, оно невелико. Для того чтобы, несмотря на это, достигнуть

значительного охлаждения, прибегают к остроумному приему, сущность которого ясна из рисунка 2.

Труба, по которой сжатый газ поступает к дросселю, помещена в другую, более широкую трубу. Когда после дросселирования газ слегка охладится, он возвращается из холодильной камеры к компрессору по широкой трубе, охлаждая «по дороге» встречный сжатый газ. Поэтому следующая порция газа подойдет дросселю более холодной. Пройдя через дроссель, газ еще больше охладится, а возвращаясь по внешней трубе, еще сильнее охладит встречный газ. Через некоторое время к дросселю подойдет уже настолько холодный газ, что дросселирование приведет к его сжижению, и в камере X появится первая порция жидкости. Теперь по широкой трубе будет уходить холодный пар этой жидкости, продолжая охлаждать встречный газ.

Холодную жидкость, скопившуюся в холодильной камере, можно тут же использовать для охлаждения других тел. Иногда этим «другим» телом служит соляной раствор, который затем поступает к трубам, проложенным в прилавках магазинов, под площадкой искусственного катка и т. д. Но можно поступить и иначе: сжиженный газ слить через кран B в специальные сосуды, пригодные для хранения и транспортировки холодных жидкостей (сосуды Дьюара). Полученную таким образом жидкость можно использовать для охлаждения других тел в любом месте и в любое время. Обычно машины, в которых охлажденный газ или жидкость используются как хладагент в холодильной камере, называются рефрижераторами. Машину же, предназначенную для выдачи жидкого продукта, называют ожижительной машиной.

Дросселирование — наиболее часто используемый способ охлаждения. Оно, в частности, используется и в домашних холодильниках.

Здесь необходимо сделать одно существенное дополнение. Дело в том, что дросселирование может приводить

не только к охлаждению, но и к нагреванию газа. И для каждого газа существует определенная температура, так называемая температура инверсии эффекта Джоуля — Томсона (T_i), выше которой происходит именно нагревание. Это значит, что если желательно охлаждать газ дросселированием, то нужно позаботиться о том, чтобы газ был предварительно охлажден ниже температуры инверсии. Для большинства газов, включая азот и кислород, температура инверсии много выше комнатной, так что никакие трудности не возникают. Но у водорода и гелия она значительно ниже обычных температур: у водорода T_i равна 204°K , у гелия 40°K . Следовательно, при сжижении этих газов требуется их предварительное охлаждение, прежде чем можно будет приступить к дросселированию. Для этого можно использовать детандерный способ. Во многих установках для сжижения водорода и гелия используют сразу оба способа: в детандере газ охлаждают ниже T_i ; дальнейшее охлаждение, вплоть до сжижения, достигается дросселированием. Комбинация этих методов применяется при сжижении и других газов.

Еще ближе к абсолютному нулю

Описанные выше способы охлаждения позволяют обратить в жидкость любые газы, включая и гелий. Гелий кипит при атмосферном давлении при температуре $4,2^\circ \text{K}$. Интенсивно откачивая испаряющийся гелий с помощью насоса, можно понизить давление паров над жидким гелием и тем самым понизить температуру кипения до $0,7^\circ \text{K}$, а если пользоваться более легким изотопом гелия, его температуру можно довести до $0,3^\circ \text{K}$. Более низкие температуры получить таким способом нельзя.

Как же добраться до температур в тысячные доли градуса?

Напомним, что понизить температуру — это значит уменьшить ту часть беспорядка, которая зависит от температуры. Для этого мы использовали газ, у которого беспорядок велик.

Но ведь при температурах, близких к абсолютному нулю, степень беспорядка уже так мала, что уменьшать ее очень трудно. При таких температурах все вещества (кроме гелия) твердые, так что рассчитывать на адиабатное изменение объема нельзя. Значит, надо найти такие вещества, у которых даже при этих температурах еще существует беспорядок, зависящий не только от температуры и объема. И такие вещества физики нашли. Это некоторые сложные парамагнитные вещества.

Парамагнитное вещество — это вещество, содержащее частицы (атомы, ионы, молекулы), которые ведут себя как маленькие магнитики. Из-за теплового движения эти магнитики ориентированы совершенно беспорядочным образом. Правда, при низких температурах, когда тепловое движение очень ослаблено, силы взаимодействия между магнитиками могли бы заставить их расположиться правильным образом. Но если магнитики находятся на значительных расстояниях один от другого, то сил взаимодействия не хватает на это, и магнитный беспорядок сохраняется до самых низких температур. Так обстоит дело в очень сложных по составу парамагнитных солях, в которых, кроме магнитных частиц, есть много других, немагнитных, например в соли $2\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ (цериево-магниевый нитрат). В этом веществе «магнитиками» являются только ионы церия Ce. Но на каждый ион церия приходится около 60 других, немагнитных атомов. «Магнитики» так сильно «разбавлены» немагнитными частицами, что беспорядок в ориентациях ионов Ce сохраняется даже при температуре ниже 1°K . Вот и нужно нам вещество: беспорядок в нем велик и вблизи абсолютного нуля!

Беспорядок в парамагнитном веществе может изменяться не только при изменении его температуры, но и при изменении его магнитного состояния. А магнитным состоянием вещества можно управлять точно так же, как

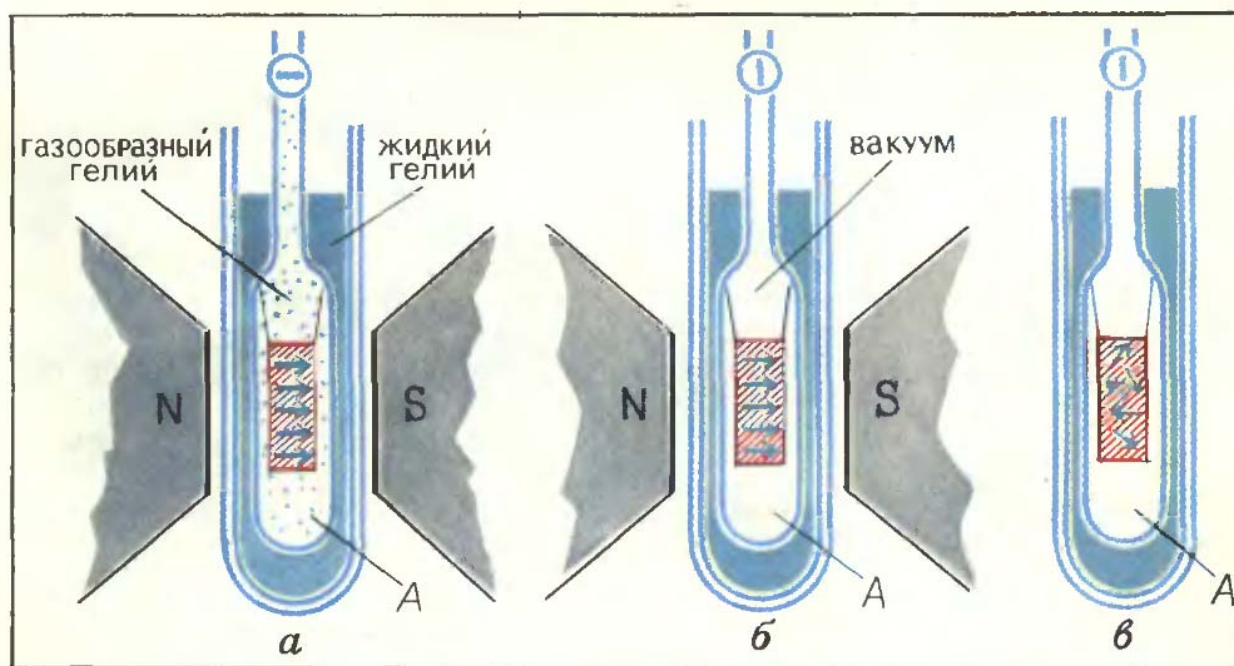


Рис. 3.

и объемом вещества. Это можно делать с помощью магнитного поля. Если парамагнитную соль поместить в постоянное магнитное поле, то все магнетики — ионы выстроятся параллельно силовым линиям магнитного поля. Мы наведем порядок в ориентации ионов. Убрав поле, снова создадим беспорядок. Это совершенно аналогично сжатию и расширению газа.

Для получения низких температур поступают следующим способом. Парамагнитную соль в ампуле А, заполненной газообразным гелием и находящейся в сосуде с жидким гелием, температура которого около 1°K , помещают в магнитное поле между полюсами электромагнита (рис. 3, а). Газообразный гелий в ампуле обеспечивает тепловой контакт с жидким гелием, так что температура намагниченной соли совпадает с температурой окружающего жидкого гелия. Затем газообразный гелий из ампулы откачивают, обеспечив этим теплоизоляцию соли от окружающей среды (рис. 3, б). После этого выключают магнитное поле, то есть производят адиабатное размагничивание соли (рис. 3, в). При этом происходит разориентация магнетиков —

ионов, что должно привести к увеличению энтропии. А так как процесс размагничивания адиабатный, то энтропия в целом не может измениться и соль охлаждается.

Описанным способом вот уже почти сорок лет получают так называемые сверхнизкие температуры, то есть температуры ниже тех, что можно получить с помощью только жидкого гелия. Наинизшие температуры, получаемые таким образом, это тысячные доли градуса.

Не только атомы, но и атомные ядра являются магнетиками, правда, в 1000 раз более слабыми. Все же, если начать не с 1°K , а с $0,01^\circ \text{K}$, можно адиабатным размагничиванием уже не атомов, а ядер получить температуру около миллионной доли градуса. Но это уже тема для отдельной статьи.

У п р а ж н е н и я

1. Почему расширение в детандере и в дросселе можно считать адиабатными процессами?

2. Можно ли при магнитном способе охлаждения использовать не парамагнитные, а ферромагнитные вещества?

3. В каких единицах измеряется энтропия? Какая еще физическая величина измеряется в таких единицах?