

Как зависит U от p ?

А. ЧЕРНОУЦАН

С ФОРМУЛИРУЕМ вопрос более конкретно: как меняется внутренняя энергия вещества при повышении давления, если температура при этом остается постоянной, т.е. происходит изотермическое сжатие? Оговоримся сразу, что речь идет не о любых веществах, а только о достаточно простых. Простых в том смысле, что они, во-первых, являются однородными и изотропными. (Мы тем самым отвлечемся от фазовых переходов, т.е. будем считать, что вещество состоит из одной фазы.) Во-вторых, будем для ясности предполагать, что рассматриваемые вещества являются однокомпонентными, а не смесью различных химических компонентов с какими-то концентрациями. Равновесное состояние таких веществ – их называют термодинамически простыми – определяется только двумя параметрами, например температурой T и давлением p .

Последняя фраза ясно показывает, что внутренняя энергия, вообще говоря, зависит не только от температуры, но и от давления. Тем не менее, многие школьники считают, что внутренняя энергия зависит только от температуры. Это связано с тем, что понятие внутренней энергии наиболее подробно обсуждается при изучении идеального газа, для которого внутренняя энергия действительно зависит только от температуры.

Вспомним, что температура есть мера средней кинетической энергии молекул. Энергия идеального газа определяется только кинетической энергией молекул, а потенциальная энергия их взаимодействия пренебрежимо мала. Однако в случае жидкостей потенциальная энергия составляет существенную часть общей энергии. Это видно хотя бы из того, что при испарении жидкости затрачивается много энергии, которая подводится к ней в виде тепла. Испарение происходит при постоянной температуре, и подведенное тепло идет, главным образом, на увеличение потенциальной энергии взаимодействия молекул.

Однако и в случае жидкостей и твердых тел, когда внутренняя энергия

должна зависеть от давления, школьникам нигде не приходится с этой зависимостью сталкиваться. Например, в задачах на тепловой баланс, даже когда это прямо не указывается, всегда предполагается, что все процессы теплообмена происходят при постоянном внешнем давлении. Удельные теплоемкости, которые используются в этих задачах, это теплоемкости при постоянном давлении c_p (хотя у жидкостей c_p и теплоемкость при постоянном объеме c_v отличаются очень мало). А как можно оценить, на сколько изменяется внутренняя энергия жидкости, если меняется не температура, а, наоборот, только давление?

Отметим сразу, что вопрос о том, как изменяются свойства вещества под воздействием давления, отнюдь не вызван праздным любопытством, а является весьма интересным и важным. Для изучения таких изменений ученые строят мощные прессы, стараясь создать как можно более высокие давления и измерить параметры вещества в этих экстремальных условиях. Но нужны ли столь высокие давления и дорогие прессы? Опираясь на простые оценки, которые мы сделаем при не очень высоких давлениях, постараемся понять, при каких давлениях можно ожидать самых интересных изменений в свойствах веществ.

В качестве объекта исследования выберем какую-нибудь жидкость, например ртуть, и подвергнем ее изотермическому сжатию от нормального давления $p_0 = 1$ атм до давления p . Объем ртути при этом уменьшается пропорционально изменению давления:

$$\frac{\delta V_T}{V} = -K_T \Delta p,$$

где K_T – так называемая изотермическая сжимаемость вещества, значение которой можно найти в соответствующей таблице. Знак « \leftarrow » показывает, что при увеличении давления объем уменьшается. Получаем

$$\delta V_T = -K_T V(p - p_0).$$

Для ртути $K_T = 4 \cdot 10^{-11}$ Па $^{-1}$, значит, при изменении давления на 1 атм отно-

сительное изменение объема составляет величину порядка 10^{-5} (у большинства жидкостей сжимаемость на порядок выше – у воды, например, $K_T \approx 4 \cdot 10^{-10}$ Па $^{-1}$). Ясно, что при таком ничтожном изменении объема работа

$$\begin{aligned} A_T &= p_{cp} \delta V_T = -\frac{p_0 + p}{2} K_T V(p - p_0) = \\ &= -\frac{1}{2} K_T (p^2 - p_0^2) m \end{aligned}$$

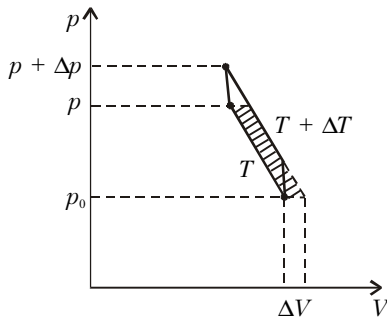
будет очень мала: при повышении давления до $p = 2$ атм работа в расчете на $m = 1$ кг ртути (плотность ртути $\rho = 13,6 \cdot 10^3$ кг/м 3) составит примерно $4 \cdot 10^{-5}$ Дж. (Для воды $A \approx 6 \cdot 10^{-3}$ Дж.) Правда, сосчитав работу, мы ничего пока не можем сказать о том, сколько пришлось забрать (или подвести) тепла для поддержания постоянной температуры, а значит, не можем узнать, как изменилась внутренняя энергия вещества. В рамках первого начала (закона) термодинамики преодолеть эту неопределенность невозможно.

Однако, если воспользоваться даже теми немногими сведениями, которые можно почерпнуть из школьного учебника о втором начале термодинамики, мы сможем продвинуться гораздо дальше. А именно, воспользуемся теоремой Карно, которая утверждает, что все обратимые машины, получающие тепло только от резервуара с температурой T_1 и отдающие тепло только резервуару с температурой T_2 , имеют один и тот же КПД

$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1}$$

независимо от того, что именно используется в качестве рабочего тела машины. Чтобы с помощью теоремы Карно получить какое-нибудь конкретное физическое соотношение, надо построить бесконечно узкий цикл Карно, где тепло отдается при температуре T , а получается при температуре $T + \Delta T$, найти получаемое тепло Q_1 и работу δA , вычислить КПД $\eta = \delta A/Q_1$ и приравнять его к $\eta = \Delta T/T$. Этот метод называется методом циклов. (В напечатанной ранее статье «О ледниках, скороварках и теореме Карно» – см. «Квант» №3/91 или Приложение к журналу «Квант» №4/95 – этот метод применялся для определения того, как смещается точка плавления (кипения) при увеличении давления.)

Как же сформировать цикл Карно в нашем случае, чтобы с его помощью выяснить, какое количество теплоты (и какого знака) мы должны были подве-



сти к ртути при ее изотермическом сжатии? Поступим следующим образом (см. рисунок).

После окончания изотермического сжатия подвергнем жидкость небольшому *адиабатическому* сжатию, т.е. увеличим давление на Δp без подвода тепла. При этом температура жидкости изменится на ΔT . Увеличится температура или уменьшится, т.е. знак ΔT , мы выясним позже, а сейчас заметим, что этот знак очевидным образом связан с тем, подводили мы тепло или отбирали при изотермическом сжатии. Действительно, если для поддержания постоянной температуры мы были вынуждены тепло отбирать, то после того, как мы перестанем это делать, жидкость будет нагреваться ($\Delta T > 0$). (Именно так, как мы увидим, обстоит дело для большинства жидкостей. Это может быть не так только для самой необычной жидкости — для воды.) Следующим шагом изотермически (при температуре $T + \Delta T$) уменьшим давление до значения, чуть большего p_0 , после чего адиабатически вернем жидкость в начальное состояние.

Получившийся цикл Карно, хотя и изображен на рисунке сильно растянутым по горизонтали (на самом деле все линии на графике почти вертикальны), имеет вид узкой полоски. Работа δA в цикле равна площади этой полоски. Проведем из двух вершин цикла два горизонтальных отрезка — две изоба-

ры при давлениях p_0 и p . Площадь заштрихованной на рисунке фигуры, состоящей из двух изотерм и двух изобар, практически равна площади нашего цикла Карно. Сосчитать эту площадь нетрудно: она равна произведению $p - p_0$ на ΔV , а изменение объема, вызванное изменением температуры жидкости на ΔT при постоянном давлении, может быть выражено через обычный коэффициент теплового расширения α :

$$\frac{\Delta V}{V} = \alpha \Delta T.$$

Это соотношение позволит нам не только вычислить ΔV , но и выяснить, когда ΔT положительно, а когда отрицательно. Так, если коэффициент теплового расширения положителен (что верно для большинства нормальных жидкостей), то $\Delta T > 0$, значит, при изотермическом сжатии тепло у жидкости надо забирать, а при адиабатическом сжатии жидкость нагревается. Если же коэффициент теплового расширения отрицателен (как для воды в интервале от 0 до 4 °C), то при адиабатическом сжатии жидкость охлаждается, а при изотермическом — поглощает тепло.

Перейдем к расчетам. Работа за цикл равна

$$\delta A = (p - p_0)\Delta V = (p - p_0)\alpha V \Delta T.$$

Подставим это выражение в формулу для КПД цикла Карно и запишем теорему Карно:

$$\frac{(p - p_0)\alpha V \Delta T}{Q} = \frac{\Delta T}{T},$$

откуда получим, что количество теплоты, отобранное у жидкости при изотермическом сжатии, равно

$$Q = (p - p_0)\alpha V T = \frac{\alpha T (p - p_0)}{\rho} m.$$

Сделаем численные оценки. Для ртути $\alpha \approx 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (при температуре 300 K), т.е. при изотермическом сжатии до $p = 2$ атм от 1 кг ртути надо забрать примерно 0,4 Дж тепла. (Если тепло не отводить, т.е. увеличивать давление адиабатически, то ртуть нагреется примерно на 0,003 K, так как удельная теплоемкость ртути 138 Дж/кг.) Сравнивая с работой, которая совершается при сжатии ртути до 2 атм, видим, что работа в 10^4 раз меньше отбираемого количества теплоты. Это же самое верно и для изменения внутренней энергии: при изотермическом сжатии изменение внутренней энергии

$$\Delta U = -\frac{\alpha T (p - p_0)}{\rho} m$$

на несколько порядков больше работы по сжатию жидкости. Вспомним, что при изотермическом сжатии идеального газа $\Delta U = 0$, а работа равна подведенному количеству теплоты.

При каких же давлениях можно ожидать значительного изменения структуры и свойств жидкостей и качественно нового ее поведения? Оценим, при каких давлениях изменение внутренней энергии будет равно потенциальной энергии взаимодействия атомов 1 кг ртути, которую будем считать равной удельной теплоте испарения r . Для ртути $r \approx 3 \cdot 10^5$ Дж/кг, поэтому равенство $\Delta U = r$ наступит при давлении $p \sim 10^6$ атм. В современных прессах удастся достичь давлений в несколько десятков тысяч атмосфер, причем в достаточно больших объемах вещества, когда можно производить тщательное исследование свойств этого вещества. Рекордных же давлений в миллионы атмосфер, к которым, как теперь понятно, не зря стремятся ученые, сегодня удастся достичь лишь на короткое время и в ничтожных объемах вещества — на кончике алмазной иглы.

Дорогие читатели!

Мы надеемся, что вы не забудете подписаться на наш журнал на первое полугодие 1999 года. Наш подписной индекс 70465.

Оформить подписку можно и в помещении редакции — это избавит вас от возможных недоразумений, связанных с доставкой через почту.

В редакции можно также приобрести журналы «Квант» и Приложения к ним за прошлые годы.

Наш адрес: 117296 Москва, Ленинский проспект, 64А, редакция журнала «Квант». Телефон: 930-56-48.

Мы ждем вас ежедневно с понедельника по пятницу с 11 до 16 часов. Звоните и приходите!