

# 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

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

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  $\delta A$ , 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-