

## ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТЕПЛОЄМНОСТІ

Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями. Лінійна і нелінійна залежність теплоємності від температури. Розрахунок теплоємності. Інтерполяційні рівняння теплоємності. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей.

Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей. Рівняння Майєра для ідеального і неідеального газів. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу.

Теплоємність під час оборотного політропного процесу ідеального газу. Диференціальні рівняння теплоємності. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму.

Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії.

Залежність теплоємності газів від температури. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури. Залежність теплоємності від атомності газів і температури. Обчислення теплоємності газової суміші ідеальних газів.

Теплоємність рідин. Теплоємність твердих тіл. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Пті. Квантова теорія Дебая. Теплоємність шарових структур: структури невзаємодіючих і взаємодіючих шарів.

### 4.1. Теплоємність. Означення

#### 4.1.1. Методи обчислення кількості тепла

Для обчислення кількості тепла в термодинаміці користуються такими способами, які пов'язані з використанням:

##### 1) внутрішньої енергії

$$\delta q = du + pdv ; \quad (4.1)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} pdv \quad (4.2)$$

##### 2) ентальпії

$$\delta q = dh - vdp ; \quad (4.3)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{P_1}^{P_2} vdp \quad (4.4)$$

##### 3) ентропії

$$\delta q = Tds ; \quad (4.5)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{S_1}^{S_2} Tds . \quad (4.6)$$

Кількість тепла можна представити відповідною площиною на T-s діаграмі (рис.4.1).

Так як  $T \geq 0$ , то з (4.5), (4.6) випливає, що процес збільшення ентропії ( $ds > 0$ ) відповідає підведенню енергії у формі тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища ( $\delta q > 0$ ;  $q > 0$ ), а процес зменшення ентропії ( $ds < 0$ ) відповідає відведенню енергії у формі тепла від робочого тіла у зовнішнє середовище ( $\delta q < 0$ ;  $q < 0$ ).

#### 4) теплоємности.

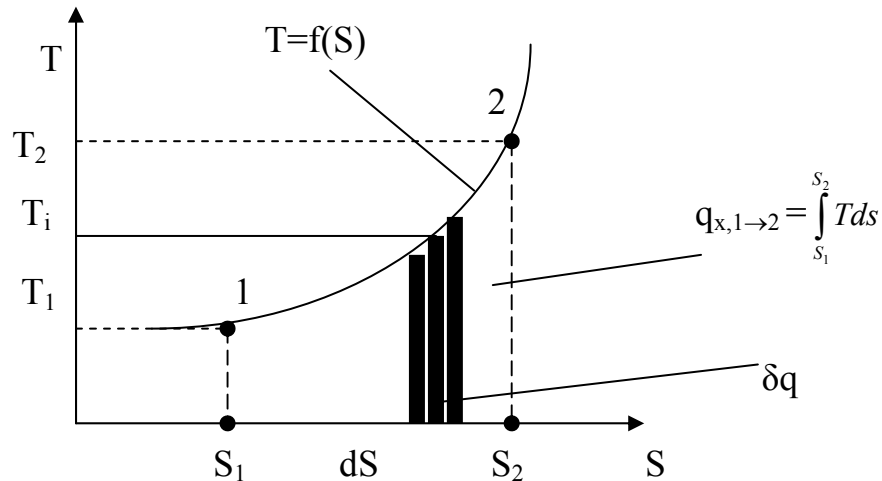


Рис.4.1. Кількість тепла за T-s діаграмою

#### 4.1.2. Загальне означення теплоємности. Істинна і питома теплоємности

**Термінологія.** Поняття «теплоємність» введено в науковий обіг французькими вченими Лавуазьє і Лапласом у 1783 році.

Термін «теплоємність» фактично означає ємність тепла – здатність тіла акумулювати, поглинати енергію, яка підводиться до нього у формі тепла.

Термін «теплоємність» лінгвістично несе в собі відбиток застарілих уявлень про природу тепла і теплопередачу – теорії теплороду (флогістону\*) – особливої, нев'язкої, невидимої рідини, яка здатна переливатися від одного тіла до іншого в процесі теплообміну до встановлення однакового рівня цієї рідини (як у сполучених посудинах). І, отже, можна було говорити про кількість такої рідини, що міститься в тілі.

**Загальне означення теплоємности.** Теплоємністю в даному процесі називається відношення кількості енергії у формі тепла  $\Delta Q$  в цьому процесі, що передається тілу або відводиться від нього, і викликає при цьому певну зміну температури, до відповідної зміни температури:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (4.7)$$

\* (від гр. *phlogistós*- горючий, займистий), в уявленні хеміків XVIII ст. гіпотетичне начало горючості. Згідно вчення про флогістон (засновник Г.Е.Шталь), всі займисті речовини (дерево, олива) та метали (Cu, Fe, Pb, Sn) складаються з флогістону, який виділяється при згорянні або відпалі, і золи. Вчення про флогістон зіграло позитивну роль у узагальненні реакцій окиснення. Вчення було зруйноване працями А. Лавуаз'є в кінці XVIII ст.

Теплоємність є екстенсивною властивістю речовини, тобто такою, що залежить від кількості речовини (маси, об'єму, кількості молей).

Дійсно, величина теплоємності даного тіла тим більша, чим більше речовини містить це тіло: наприклад, теплоємність 10 кг води у 5 разів більша за теплоємність 2кг води.

**Істинна теплоємність.** Істинною теплоємністю у даному термодинамічному процесі  $x$  називається теплоємність, що відповідає безконечно малій зміні температури. Це відношення елементарної (безкінечно малої) кількості тепла  $\delta Q$  до безкінечно малої зміни температури  $dT$ :

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} \quad [\text{Дж/К}], \quad (4.8)$$

де  $x \equiv p, v, t, u, h, s, q, k, n$  – характер (вид, шлях) термодинамічного процесу.

Фізичний смисл теплоємності полягає в тому, що при  $dT=1\text{К} \Rightarrow C_x \equiv \delta Q_x$ , тобто теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості тепла в даному процесі  $x$  при зміні температури на **1К**.

Якщо кількість тепла залежить від характеру процесу, той теплоємність теж залежить від нього.

Числові значення теплоємності знаходяться у певній залежності від характеру процесу і визначаються так:

при  $T = \text{const}, dT = 0$  з (4.8) випливає, що

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{при } \delta Q_t > 0, \text{ то } C_t \rightarrow +\infty \\ \text{при } \delta Q_t < 0, \text{ то } C_t \rightarrow -\infty; \end{array} \right.$$

при  $\delta Q = 0, Q = 0$  і оборотнього процесу теплоємність  $C_s = 0$ .

Для термодинамічного процесу  $Q_\Sigma = Q + Q_{\text{вн.}}$ ,

де  $Q_\Sigma$  – сумарне тепло;

$Q$  – тепло, що підведене до тіла ззовні або відведене від тіла у зовнішнє середовище;

$Q_{\text{вн.}}$  – тепло, що пов'язано із необоротністю процесу.

Якщо адіабатний процес оборотній, то  $Q = Q_{\text{вн.}} = 0, Q_\Sigma = 0$ , тоді й

$C_s = C_q = 0$ ; якщо адіабатний процес необоротній, то  $Q = 0$ , а  $Q_{\text{вн.}} \neq 0$ , тоді й  $Q_\Sigma \neq 0$ .

Для інших процесів:

якщо

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_x > 0, dT > 0, \text{ або} \\ \delta Q_x < 0, dT < 0, \text{ то теплоємність } C_x > 0; \end{array} \right.$$

а якщо

$$\left\{ \begin{array}{l} \delta Q_x > 0, dT < 0, \text{ або} \\ \delta Q_x < 0, dT > 0, \text{ то теплоємність } C_x < 0. \end{array} \right.$$

Таким чином, теплоємність приймає числові значення на всій числовій вісі [визначена на всьому числовому інтервалі  $C_x (-\infty, \infty)$ ].

**Питома теплоємність.** Теплоємність, що віднесена до одиниці кількості речовини носить назву питомої. Це вже є характеристика інтенсивних властивостей речовини, тобто величина питомої теплоємності не залежить від кількості речовини тіла. Відповідно розрізняють такі питомі теплоємності:

**1. Масову** (віднесена до 1 кг речовини)

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{m dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж/кг} \cdot \text{К}], \quad (4.9)$$

де  $m$  – маса речовини.

Фізичний зміст масової теплоємності визначимо при умові, що  $m = 1 \text{ кг}$ ,  $dT = 1 \text{ К}$ , то  $C_x \equiv \delta Q_x$ .

Масова теплоємність – це величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що підводиться і поглинається 1 кг тіла і викликає зміну температури на 1 К.

**2. Об'ємну** (віднесена до  $1 \text{ м}^3$  речовини)

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V dT} \quad [\text{Дж/м}^3 \cdot \text{К}], \quad (4.10)$$

де  $V$  – об'єм тіла.

Величину об'єму тіла необхідно привести до нормальних фізичних умов ( $t_n = 0^\circ \text{C}$ ;  $p_n = 760 \text{ мм. рт. ст.}$ ):  $V = V_n$ , тоді

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V_n dT} = \frac{\delta q'_x}{dT} \quad [\text{Дж/м}^3_n \cdot \text{К}]; \quad (4.11)$$

**3. Молярну** (віднесена до 1 моля речовини)

$$C_{\mu x} = \frac{\delta Q_x}{n dT} = \frac{\delta q_{\mu x}}{dT} \quad [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}] \quad (4.12)$$

де  $n$  – кількість молей.

Між питомими теплоємностями існують певні співвідношення, які можна встановити за допомогою аналізу розмірностей. Наприклад, необхідно встановити співвідношення між масовою  $C_x$ , об'ємною  $C'_x$  і молярною  $C_{\mu x}$  теплоємностями, взявши за ядро масову теплоємність  $C_x$ . Тобто, необхідно знайти множники в рівнянні:

$$C_x = \{?\} \cdot C'_x = \{?\} \cdot C_{\mu x} \quad (4.13)$$

Запишемо розмірності цих величин:

$$C_x \quad [\text{Дж/кг} \cdot \text{К}]; \quad C'_x \quad [\text{Дж/м}^3 \cdot \text{К}]; \quad C_{\mu x} \quad [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}].$$

Розмірності тотожні, якщо (згідно (5.13)):

$$[\text{Дж/кг} \cdot \text{К}] = \{[\text{м}^3/\text{кг}]\} [\text{Дж/м}^3 \cdot \text{К}] = \{[\text{моль/кг}]\} [\text{Дж/моль} \cdot \text{К}].$$

Розпізнаємо образи величин, що в  $\{?\}$ , за їх розмірностями:

$$\{[\text{м}^3/\text{кг}]\} \Rightarrow \{v\} = \{1/\rho\} \quad (\text{де } v \text{ – питомий об'єм; } \rho \text{ – густина});$$

$$\{[\text{моль/кг}]\} \Rightarrow \{1/\mu\} \quad (\text{де } \mu \text{ – молярна маса}).$$

Тоді рівняння (4.13) набуває вигляду:

$$c_x = v \cdot c'_x = \left( \frac{c'_x}{\rho} \right) = \frac{1}{\mu} c_{\mu x} \quad (4.14)$$

### 4.1.3. Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями

Означення істинної теплоємності використовується для обчислення кількості тепла. З (4.9) випливає, що

$$\delta q_x = c_x dT. \quad (4.15)$$

Для кінцевого процесу x сумарна кількість тепла дорівнює:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT, \quad (4.16)$$

де t – температура за шкалою Цельсія.

Якщо  $c_x$  не залежить від температури (рис.4.2), то площа  $F(t_1,1,2,t_2)$  чисельно дорівнює кількості тепла процесу x:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_x (t_2 - t_1). \quad (4.17)$$

Що є, безумовно, ідеалізацією. В цьому випадку поняття істинної і середньої теплоємності співпадають.

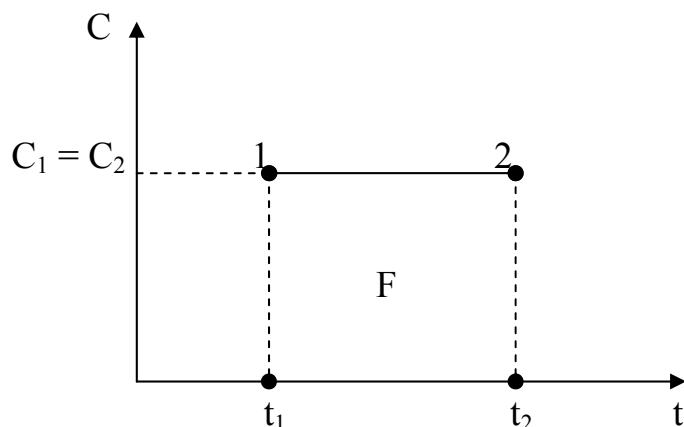


Рис.4.2. Залежність теплоємності від температури при  $c(t) = \text{const}$

Якщо  $c_x$  залежить від температури (рис.5.3), то площа  $F(t_1,1,2,t_2)$  чисельно дорівнює кількості тепла процесу x:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT.$$

І для того, щоб обчислити цей інтеграл, необхідно мати аналітичний вираз  $c_x = f(t)$ .

Результати експерименту по визначенню теплоємності апроксимують многочленом k-го порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^k, \quad (4.18)$$

$$\text{або } c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2} + b_{111} t^{-3} + \dots + b_{1\dots 1} t^{-k}, \quad (4.19)$$

де  $c_x = b_0, b_1, b_{11}, \dots$  – емпіричні коефіцієнти, які мають певні значення для даного інтервалу температур.

Часто достатньо наближення другого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2; \quad (4.20)$$

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}, \quad (4.21)$$

або іноді і першого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t. \quad (4.22)$$

Для (4.22)  $b_0$  і  $b_1$  можна визначити графічно (рис.4.3).

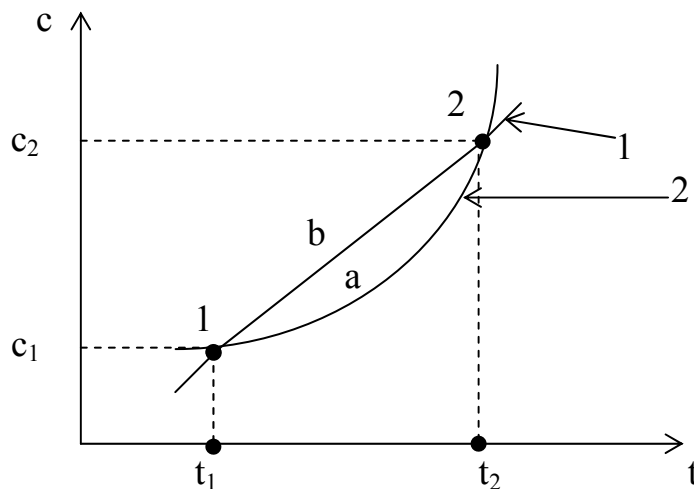


Рис.4.3. Залежність теплоємності від температури при  $c = \text{var} \neq \text{const}$ :  
1 – лінійна залежність; 2– нелінійна залежність

Кількість тепла, що витрачається на нагрів  $n$  моль речовини від  $t_1$  до  $t_2$ , визначається співвідношеннями:

з (4.20)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2) dT = n \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) \right]; \quad (4.23)$$

з (4.21)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}) dT = n \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + b_{11}' \left( \frac{t_2 - t_1}{t_1 t_2} \right) \right];$$

з (4.22)  $Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t) dT = n \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) \right]. \quad (4.24)$

Але часто аналітичний вигляд функції  $c_x = f(t)$  невідомий, тоді для обчислення кількості тепла користуються означенням середньої теплоємності, яка визначена для кінцевого інтервалу температур (рис. 4.3):

$$c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1}. \quad (4.25)$$

Вираз (4.25) характеризує в загальному вигляді зв'язок між середньою та істинною теплоємностями. Тоді,

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{\text{mx}} \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (4.26)$$

Зауважимо, що питомі теплоємності (масова, об'ємна, мольна) визначені як для істинної, так і середньої теплоємностей.

Експериментально знайдені (або теоретично розраховані) величини середніх теплоємностей можуть бути зведені в таблиці (табульовані), але при цьому необхідний перебір всіх сполучень температур. Тому, при табулюванні необхідно задатися початковою (реперною) точкою, наприклад  $t_0 = 0^\circ\text{C}$ .

Знайдемо співвідношення істинної і середньої теплоємностей за допомогою рівнянь (4.16), (4.25), (4.26):

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{\int_0^{t_2} c_x dT - \int_0^{t_1} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,0 \rightarrow 2} - q_{x,0 \rightarrow 1}}{t_2 - t_1} =$$

$$= \frac{c_{mx} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{mx} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - c_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1} \quad (4.27)$$

Таким чином, рівняння (4.27) дозволяє за табличними даними розрахувати значення середньої теплоємності для будь-якого інтервалу температур. Тоді, з (4.26) витікає розрахунок тепла за допомогою середньої теплоємності:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1 \quad (4.28)$$

$$\text{якщо } p = \text{const} \quad q_{p,1 \rightarrow 2} = C_{mp} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mp} \Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1 \quad (4.29)$$

$$\text{якщо } v = \text{const} \quad q_{v,1 \rightarrow 2} = C_{mv} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mv} \Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1 \quad (4.30)$$

Якщо реперна (характеристична) температура  $t_0 = 298\text{K}$  (точно  $298,15\text{K}$ ),

то

$$c_{mx} \Big|_{T_1}^{T_2} = c_{mx} \Big|_{298}^{T_2} \frac{T_2 - 298}{T_2 - T_1} - c_{mx} \Big|_{298}^{T_1} \frac{T_1 - 298}{T_2 - T_1};$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_{298}^{T_2} (T_2 - 298) - C_{mx} \Big|_{298}^{T_1} (T_1 - 298)$$

Якщо реперна температура є потрібна точка **a** (для води  $t_a = 0,01^\circ\text{C}$ ), то

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} \cdot \frac{t_2 - t_a}{t_2 - t_1} - c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_1} \cdot \frac{t_1 - t_a}{t_2 - t_1};$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} (t_2 - t_a) - c_{mx} \Big|_{t_a}^{t_1} (t_1 - t_a).$$

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

$$C_x = \frac{d \left[ C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \right]}{dt} \quad (4.31)$$

За емпіричними даними середню теплоємність розраховують за формулою:

$$C_{mp} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_P dT$$

а) за інтерполяційним рівнянням  $C_p = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3$

$$\begin{aligned} C_{mp} \Big|_{t_1}^{t_2} &= \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3) dt = \\ &= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^3 - t_1^3) + \frac{b_{111}}{4} (t_2^4 - t_1^4) \right] = \\ &= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2 - t_1)(t_2 + t_1) + \frac{b_{11}}{3} (t_2 - t_1)(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) \right. \\ &\quad \left. + \frac{b_{111}}{4} (t_2 - t_1)(t_2 + t_1)(t_2^2 + t_1^2) \right] = \\ &= b_0 + \frac{b_1}{2} (t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^2 + t_1 t_2 + t_1^2) + \frac{b_{111}}{4} (t_1 + t_2)(t_1^2 + t_2^2); \end{aligned}$$

б) за інтерполяційним рівнянням  $C_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2} (t_1 + t_2) - \frac{b_{11}}{t_1 t_2};$$

в) за інтерполяційним рівнянням  $C_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2} (t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3} (t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2);$$

г) за інтерполяційним рівнянням  $C_x = b_0 + b_1 t$

$$C_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = b_0 + \frac{b_1}{2} (t_1 + t_2).$$

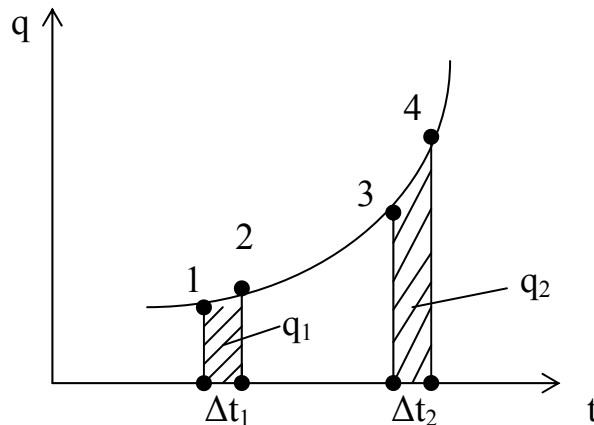


Рис.4.4. Залежність кількості тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу

Але обчислення кількості тепла з використанням середньої теплоємності має недоліки, так як кількість тепла і середня теплоємність залежать від інтервалу температур  $\Delta t$  та певної температурної ділянки визначення процесу (рис.4.4):

- а) якщо  $\Delta t_1 = \Delta t_2$ , то  $q_{x, 1 \rightarrow 2} < q_{x, 3 \rightarrow 4}$ ;
- б) якщо  $\Delta t_1 < \Delta t_2$ , то  $q_{x, 1 \rightarrow 2} > q_{x, 3 \rightarrow 4}$ .



#### 4.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей показано на рис.4.3 в координатах  $c-t$  [тут площа  $F(t_1,1,a,2,t_2) = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT = q_{x,1 \rightarrow 2} \approx F(t_1,1,b,2,t_2) = c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)$  ], а на рис.5.5 в координатах  $q-t$ .

У зв'язку із нелінійною залежністю  $C = f(t)$  крива  $q = g(t)$  не є прямою лінією, то середня теплоємність на рис.4.5 може бути пояснена як  $\text{tg } \beta$  між січною, що проходить через точки 1 і 2, та віссю абсцис, а істинні теплоємності при  $t_1$  і  $t_2$  – як  $\text{tg } \alpha_1$  і  $\text{tg } \alpha_2$  між відповідними дотичними та віссю абсцис.

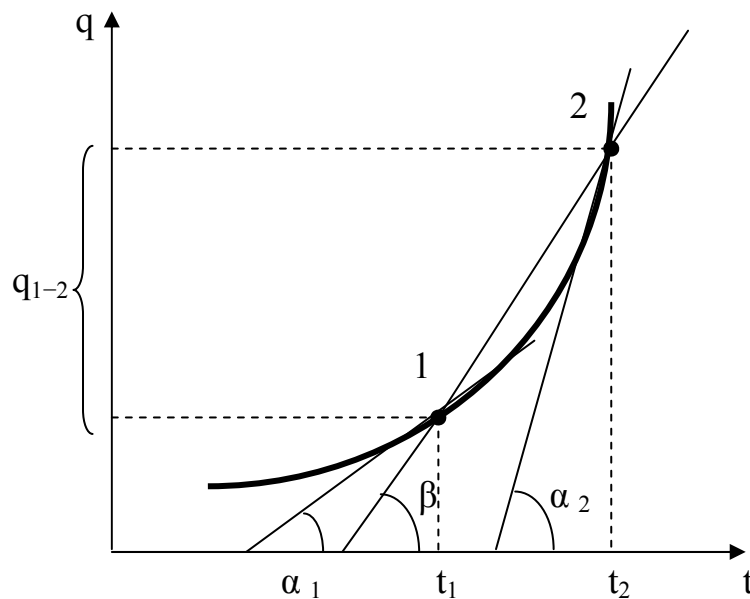


Рис.4.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах  $q-t$

### 4.2. Ізобарна та ізохорна теплоємности. Рівняння Майєра

#### 4.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей

Визначимо геометричний образ теплоємности в  $T-S$  координатах. З математичного аналізу відомо, що піддотичною до кривої  $y = f(x)$  в точці 1 є направлений відрізок  $\vec{ba}$  (рис.4.6), абсолютна величина якого дорівнює відношенню значення функції до її першої похідної в цій точці:

$$|\vec{ba}| = \left| -\frac{y(x_1)}{y'(x_1)} \right| = \frac{y(x_1)}{y'(x_1)}.$$

Це визначення прикладемо до  $T-s$  діаграми процесів  $v=\text{const}$  і  $p=\text{const}$  (рис.4.7). З рис.4.7 видно, що піддотична  $\vec{ba}$  до кривої  $T=f(S)_V$  для ізохорного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$|\vec{ba}| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V} = \frac{T}{\operatorname{tg} \alpha} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = C_V,$$

а піддотична  $\mathbf{df}$  до кривої  $T=f(S)_p$  для ізобарного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

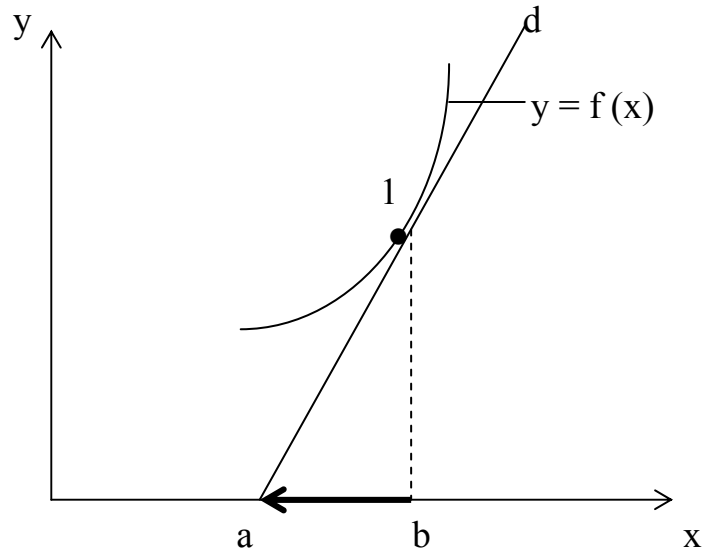


Рис.4.6. Визначення піддотичної до кривої  $y = f(x)$  в точці 1:  
 $\mathbf{ad}$  – дотична,  $\mathbf{ba}$  – піддотична

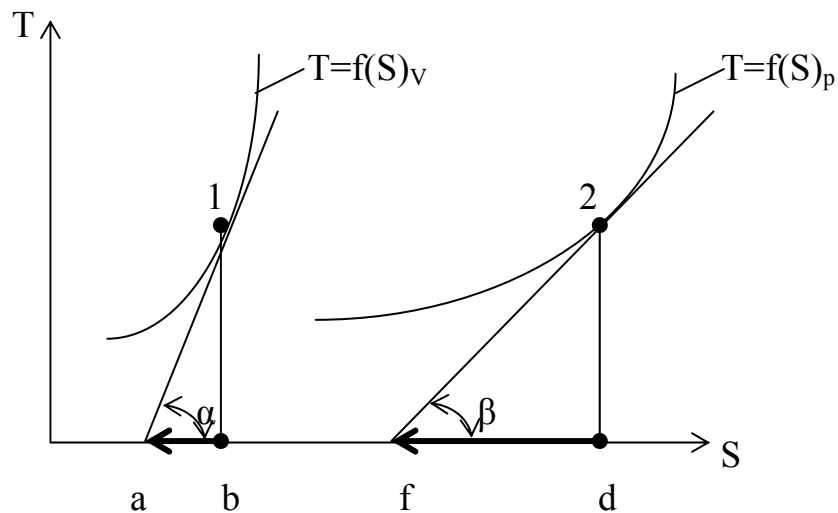


Рис.4.7. Геометричні образи ізохорної ( $|\mathbf{ba}|$ ) та ізобарної ( $|\mathbf{df}|$ ) теплоємностей

$$|\vec{df}| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P} = \frac{T}{\operatorname{tg} \beta} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = C_P.$$

Таким чином, теплоємність процесу на  $T$ - $S$  діаграмі графічно визначається абсолютною величиною піддотичної до лінії процесу.

З'ясуємо взаємне розташування на T-S діаграмі ізохори та ізобари, які проходять через точки 2 або 1 відповідно (рис. 4.7):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = \frac{T}{C_V} = \operatorname{tg} \alpha; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = \frac{T}{C_P} = \operatorname{tg} \beta;$$

Так як  $C_P > C_V$ , то  $T/C_P < T/C_V$ , тоді й  $\operatorname{tg} \beta < \operatorname{tg} \alpha$ , відповідно  $\beta < \alpha$ , (для  $p = \text{const}$  і  $v = \text{const}$  відповідно при решта рівних умовах). Звідси випливає, що на T-S діаграмі ізохора проходить більш стрімко, ніж ізобара.

Коли дотична до лінії процесу на T-S діаграмі утворює з віссю абсцис (ентропії) гострий кут, то теплоємність в даному процесі  $C > 0$ , а якщо тупий кут, то  $C < 0$ . Для ізотермічного процесу ( $T = \text{const}$ )  $C_t \rightarrow \pm \infty$ , тоді  $\operatorname{tg} \alpha = T/C_t \rightarrow 0$ ,  $\alpha \rightarrow 0 \dots^\circ$ ; для адіабатного процесу ( $q = 0$ )  $C_s \rightarrow 0$ , тоді  $\operatorname{tg} \alpha = T/C_s \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 90 \dots^\circ$ .

Таким чином, кутовий коефіцієнт кривої процесу на T-S діаграмі визначається величиною теплоємності цього процесу: у даній точці крива процесу проходить тим стрімчасто, чим менша теплоємність.

#### 4.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

##### 4.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу

###### 1. Ізохорна та ізобарна теплоємності

Для ідеального газу  $h=f(T)$ ,  $u=f(T)$ ,  $c=f(x, T, N)$ , де N- атомність газу.

**а) із першої форми запису** першого начала термодинаміки

$$\delta q = du + p dv \quad (4.32)$$

для ізохорного процесу ( $v = \text{const}$ ,  $dv=0$ ) витікає, що

$$\delta q_V = du \quad (4.33)$$

і далі

$$\frac{\delta q_V}{dT} = c_V = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_V.$$

Для ідеального газу

$$c_V = \frac{du}{dT}. \quad (4.34)$$

Звідки ізохорна теплоємність  $c_V$  характеризує темп зростання внутрішньої енергії при підвищенні температури:

$$\delta q_V = c_V dT = du; \quad (4.35)$$

$$du = c_V dT; \quad (4.36)$$

**б) із другої форми запису** першого начала термодинаміки

$$\delta q = dh - v dp \quad (4.37)$$

для ізобарного процесу  $p = \text{const}$  ( $dp=0$ ) витікає, що

$$\delta q_P = dh$$

і далі

$$\frac{\delta q_P}{dT} = c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P. \quad (4.38)$$

Для ідеального газу

$$c_p = \frac{dh}{dT}.$$

Звідки ізобарна теплоємність  $c_p$  характеризує темп зростання ентальпії при підвищенні температури:

$$\delta q_p = c_p dT = dh; \quad (4.39)$$

$$dh = c_p dT; \quad (5.40)$$

## 2. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

Розглянемо співвідношення (визначення ентальпії) для  $m=1$  кг газу:

$$h = u + pv \quad (4.41)$$

$$dh = du + d(pv) \quad (4.42)$$

Продиференціюємо рівняння (4.42) за температурою:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT} \quad (4.43)$$

Для ідеального газу

$$\frac{dh}{dT} = c_p, \quad \frac{du}{dT} = c_v, \quad \text{а з рівняння Карно-Клапейрона } pv = RT \text{ (де } R \text{ – питома}$$

газова стала),  $\frac{d(pv)}{dT} = R,$

$$\text{тоді} \quad c_p = c_v + R, \quad \text{або} \\ c_p - c_v = R \quad (4.44)$$

Співвідношення (4.44) називається *рівнянням Майєра* (1842р.)

Рівняння (4.44) отримано для масових теплоємностей і  $m=1$ кг. Для  $m$  кг газу (4.44) має вигляд:

$$mc_p - mc_v = mR \\ C_p - C_v = mR \quad (4.45)$$

За допомогою аналізу розмірностей можна знайти форму запису рівняння Майєра (4.44):

**а) для об'ємних теплоємностей**, виходячи з того, що  $c_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ ,

$$c_v \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right], R \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right], \text{ то } \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right].$$

Розмірність  $[\text{кг}/\text{м}^3]$  відповідає густині газу  $\rho = 1/v$  (де  $v = 1/\rho$   $[\text{м}^3/\text{кг}]$ ), тоді рівняння (4.44) необхідно помножити на  $\rho$  або  $1/\rho$ :

$$\rho \cdot c_p - \rho \cdot c_v = \rho R; \\ \rho \cdot c_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = c_p' \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]; \\ \rho \cdot c_v \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = c_v' \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right];$$

$R \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$  – питома газова стала,  $\rho \cdot R \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$ , то

$$C_p' - C_v' = \rho R, \quad (4.46)$$

або

$$\frac{1}{\nu} c_p - \frac{1}{\nu} c_v = \frac{1}{\nu} R;$$

$$C_p' - C_v' = \frac{1}{\nu} R, \quad (4.47)$$

де  $C_p'$ ,  $C_v'$  – об'ємні ізобарна та ізохорна теплоємності відповідно.

**б) для мольних теплоємностей**, виходячи з того, що

$$[\text{Дж/кг}\cdot\text{К}] \cdot [\text{кг/моль}] \equiv [\text{Дж/моль}\cdot\text{К}].$$

Розмірність  $[\text{кг/моль}]$  відповідає молярній масі  $\mu$ , тоді рівняння (4.44) необхідно помножити на  $\mu$ :

$$\mu c_p - \mu c_v = \mu R$$

$$\mu c_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{К}} \right] = c_{\mu p} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] \text{— мольна ізобарна теплоємність;}$$

$$\mu c_v \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] = c_{\mu v} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] \text{— мольна ізохорна теплоємність;}$$

$$\mu R \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг}\cdot\text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{моль}} \right] = R_{\mu} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] \text{— універсальна газова стала.}$$

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R_{\mu} \quad (4.48)$$

### 3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.

Для  $p=\text{const}$ ,  $n=1\text{ моль}$  і  $dT=1\text{ К}$ :

$$C_{\mu p} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] \text{ чисельно буде дорівнювати } \delta Q_p [\text{Дж}]$$

$$C_{\mu v} \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] \text{ чисельно буде дорівнювати } \delta Q_v [\text{Дж}]$$

$$R_{\mu} = \frac{pdV_{\mu}}{dT} \left[ \frac{\text{Н}\cdot\text{м}^3}{\text{м}^2\cdot\text{моль}\cdot\text{К}} \right] = \left[ \frac{\text{Н}\cdot\text{м}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль}\cdot\text{К}} \right] \text{ чисельно дорівнює}$$

$\delta L_p [\text{Дж}]$ .

Враховуємо, що  $C_{\mu v} = \frac{dU_{\mu}}{dT}$ , а для 1 моля і  $dT=1\text{ К}$   $C_{\mu v}$  чисельно буде дорівнювати  $dU$ , тоді  $\delta Q_p = dU + \delta L_p$ , тобто рівняння Майєра є частинним випадком першого начала термодинаміки для ізобарного процесу, 1 моля ідеального газу, при зміні його температури на 1К в цьому процесі.

**4. Дамо відповідь на питання:** чому для ідеального газу ізобарна теплоємність більша ізохорної? Виходячи з того, що рівняння Майєра

$$C_p - C_v = R$$

**а) для ізобарного процесу**  $p=\text{const}$ ,  $m=1\text{ кг}$  і  $dT=1\text{ К}$  можна ізобарну теплоємність записати через теплоти і роботу:

$$C_p \equiv \delta Q_p = dU + \delta L_p \quad (4.49)$$

**б) для  $v=\text{const}$** ,  $m=1\text{ кг}$  і  $dT=1\text{ К}$

$$\delta L_v = pdV = 0,$$

$$\text{то ізохорна теплоємність } C_v \equiv \delta Q_v = dU. \quad (4.50)$$

З аналізу рівнянь (4.49) і (4.50) випливає висновок, що для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізобарному процесі необхідно підвести  $\delta Q_p$  тепла, яке витрачається на збільшення внутрішньої енергії  $dU$  (що відповідає  $dT=1K$ ) і виконанню роботи розширення  $\delta L_p$ , а для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізохорному процесі необхідно підвести  $\delta Q_v$  тепла, яке витрачається лише на ту величину збільшення внутрішньої енергії (що відповідає  $dT=1K$ ), при цьому термодинамічна робота не виконується, тому  $\delta Q_p > \delta Q_v$ , звідки  $C_p > C_v$ .

★ **5. Коефіцієнт Пуассона та співвідношення між термічними параметрами термодинамічного стану.** Співвідношення  $k = \frac{C_p}{C_v}$  отримало назву **коефіцієнта Пуассона**. Так як  $dU = C_v dT$ ,  $dH = C_p dT$ , то  $k = \frac{dH}{dU}$ .

У теорії ідеальних газів для оборотного адіабатного процесу цей коефіцієнт є показником ізоентропи – показником оборотної адіабати

$$pV^k = \text{const.} \quad (4.51)$$

Для оборотного адіабатного процесу ідеального газу справедливі співвідношення між термічними параметрами  $p, V, T$ :

**а)**  $p_1 V_1^k = \text{const}; p_2 V_2^k = \text{const};$   
 $p_1 V_1^k = p_2 V_2^k = \text{const}$ , звідки

$$\frac{p_1}{p_2} = \left( \frac{V_2}{V_1} \right)^k \quad (4.52)$$

**б)** для ідеального газу з рівняння  $C_p - C_v = R$  витікає:

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = k - 1. \quad (4.53)$$

Так як  $C_p > C_v$ , то  $k > 1$ :

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}; \quad (4.54)$$

З рівняння (4.54), в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише  $C_v$ , яка збільшується із зростанням температури, випливає, що значення  $k$  зменшується із зростанням температури.

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_p}}. \quad (4.55)$$

З (4.54), (4.55) випливає, що

$$C_v = \frac{R}{k - 1}; \quad (4.56)$$

$$C_p = \frac{k}{k - 1} R. \quad (4.57)$$

★ для поглибленого вивчення

**в)** з рівняння першої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу:

$$\delta Q = dU + pdV = C_V dT + \frac{VpdV}{V} = C_V dT + RT \frac{dV}{V}. \quad (4.58)$$

Для адіабатного процесу  $\delta Q = 0$  і рівняння (4.58) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_V} \cdot \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.59)$$

Після інтегрування рівняння (4.59) при умові, що  $C_V = \text{const}$ :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_V} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad (4.60)$$

Отримаємо

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_V} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (4.61)$$

З (4.56)  $\frac{R}{C_V} = \kappa - 1$ , то  $\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}$ , (4.62)

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}. \quad (4.63)$$

г) З рівняння другої форми запису першого начала термодинаміки для ідеального газу:

$$\delta Q = dH - Vdp = C_P dT - \frac{pVdp}{p} = C_P dT - RT \frac{dp}{p}. \quad (4.64)$$

Для адіабатного процесу  $\delta Q = 0$  і рівняння (4.64) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_P} \cdot \frac{dp}{p} = 0. \quad (4.65)$$

Після інтегрування рівняння (4.65) при умові, що  $C_P = \text{const}$ :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_P} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad (4.66)$$

Отримаємо:  $\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_P} \ln \frac{p_2}{p_1}$ . (4.67)

З (4.57)  $\frac{R}{C_P} = \frac{\kappa-1}{\kappa}$ , то  $\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}$ , (4.68)

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left( \frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (4.69)$$

## ★ 6. Рівняння Лежандра. Термодинамічна та ефективна робота

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV; \quad (4.70)$$

$$\delta Q = dH - Vdp, \quad (4.71)$$

для адіабатного процесу  $\delta Q = 0$  запишемо:

$$dU = -pdV; \quad (4.72)$$

$$dH = Vdp. \quad (4.73)$$

Так як  $C_V = \frac{dU}{dT}$  ;  $C_P = \frac{dH}{dT}$ , (4.74)

то  $\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{dH}{dU} = -\frac{Vdp}{pdV}$ . (4.75)

З рівняння (4.75) отримаємо рівняння  $\kappa pdV + Vdp = 0$ . (4.76)

Відомо, що  $d(pV) = pdV + Vdp$ . (4.77)

З (4.77) витікає  $Vdp = d(pV) - pdV$ . (4.78)

Внесемо (4.78) в (4.76), отримаємо:  $\kappa pdV + d(pV) - pdV = 0$ ; (4.79)

$d(pV) + pdV(\kappa-1) = 0$ ; (4.80)

$pdV = -\frac{d(pV)}{\kappa-1} \Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_1^2 \frac{d(pV)}{1-\kappa}$ . (4.81)

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

$L_{X,1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1-\kappa}(p_2V_2 - p_1V_1) = \frac{1}{\kappa-1}(p_1V_1 - p_2V_2)$  (4.82)

Рівняння (4.77) запишемо так:

$pdV = d(pV) - Vdp$ . (4.83)

Внесемо (4.83) в (4.76):

$\kappa[d(pV) - Vdp] + Vdp = 0$ ; (4.84)

$\kappa d(pV) - (\kappa-1)Vdp = 0$  (4.85)

$Vdp = \frac{\kappa}{\kappa-1} d(pV) \Rightarrow -\int_{P_1}^{P_2} Vdp = -\frac{\kappa}{\kappa-1} \int_1^2 d(pV)$ .

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі:

$L_{n,1 \rightarrow 2} = L_{ef.,1 \rightarrow 2} = \frac{\kappa}{\kappa-1}(p_1V_1 - p_2V_2)$  (4.86)

Ці та інші співвідношення між термічними параметрами стану в адіабатичному процесі справедливі для ідеального газу і сталій теплоємності  $C(T)=const$ . При цьому приймається, що показник адіабати  $\kappa$  не залежить від температури.

Якщо теплоємності  $C_p$  і  $C_v$  (тоді і показник адіабати) залежать від температури, то наведені співвідношення вимагають уточнення.

Нехай відомі залежності істинної теплоємності газу від температури:

$C_V = b_{0V} + b_1T$ ; (4.87)

$C_P = b_{0P} + b_1T$ . (4.88)

І нехай при цьому

$\frac{b_{0P}}{b_{0V}} = \kappa'$  - коефіцієнт, який залежить від температури; (4.89)



$$\frac{C_P}{C_V} = \kappa'(T) = \frac{b_{0P} + b_1 T}{b_{0V} + b_1 T} - \text{коефіцієнт адіабати}; \quad (4.90)$$

$$R = b_{0P} - b_{0V} = b_{0V} (\kappa' - 1). \quad (4.91)$$

Звідки

$$\frac{R}{C_V} = \frac{b_{0V} (\kappa' - 1)}{b_{0V} + b_1 T} = \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0V}} T}. \quad (4.92)$$

У рівняння адіабати (4.59) підставимо вираз (4.92), отримаємо:

$$\frac{dT}{T} + \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0V}} T} \frac{dV}{V} = 0; \quad (4.93)$$

$$\frac{dT}{T} \left( 1 + \frac{b_1}{b_{0V}} T \right) + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0$$

$$\frac{dT}{T} + \frac{b_1}{b_{0V}} dT + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0 \quad (4.94)$$

Після інтегрування отримаємо вираз:

$$\ln T + \frac{b_1}{b_{0V}} T + (\kappa' - 1) \ln V = \text{const}'; \quad (4.95)$$

$$\ln T + \ln \exp\left(\frac{b_1}{b_{0V}} T\right) + \ln V^{\kappa' - 1} = \text{const}'; \quad (4.96)$$

$$\ln\left(T \cdot \exp\left(\frac{b_1}{b_{0V}} T\right) \cdot V^{\kappa' - 1}\right) = \ln \text{const}'; \quad (4.97)$$

$$T \cdot V^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left(\frac{b_1 T}{b_{0V}}\right) = \text{const}. \quad (4.98)$$

Звідки

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left[\frac{b_1}{b_{0V}} (T_2 - T_1)\right]. \quad (4.99)$$

Так як  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ , то з рівняння (4.98) отримаємо

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa'} \exp\left[\frac{b_1}{b_{0V} R} (p_2 V_2 - p_1 V_1)\right]. \quad (4.100)$$

#### 4.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу

Для неідеального газу

$$u = f(T, v); \quad (4.101)$$

$$h = \varphi(T, p); \quad (4.102)$$

$$C = \psi(x, T, N, p, v, \text{ властивостей газу}). \quad (4.103)$$

Для даного процесу  $x$  і даного газу ( $N$ ):

$$c = c_K(\Delta T) + c_n(\Delta V \text{ або } \Delta p), \quad (4.104)$$

де  $c_k$  – кінетична частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною температури (частина теплоємності, що відноситься до ідеального газу);

$c_n$  – потенціальна частина теплоємності, яка пов'язана зі зміною об'єму або тиску.

### 1. Повний диференціал внутрішньої енергії:

$$du = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (4.105)$$

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q_x = du + p dv = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + p dv. \quad (4.106)$$

Теплоємність в процесі:

$$c_X = \frac{\delta q_X}{dT} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{p dv}{dT}. \quad (4.107)$$

При  $v = \text{const}$  рівняння (4.107) набуде вигляду:

$$c_V = \frac{\delta q_V}{dT} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V. \quad (4.108)$$

При  $p = \text{const}$  рівняння (4.107) набуде вигляду:

$$c_P = \frac{\delta q_P}{dT} = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{p dv}{dT}. \quad (4.109)$$

Виходячи з того, що

$$c_V = \left( \frac{\partial u}{\partial T} \right)_V, \text{ а при } p = \text{const } R = \frac{p dv}{dT}, \quad (4.110)$$

вираз (4.109) набуде вигляду рівняння Майєра для неідеального газу:

$$C_P - C_V = R + \left( \frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT}, \quad (4.111)$$

де останній член є потенціальна частина внутрішньої енергії неідеального газу. Фактично отримано **нерівність Майєра** для неідеального газу:

$$C_P - C_V > R. \quad (4.112)$$

### 2. Повний диференціал ентальпії:

$$dh = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.113)$$

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - v dp, \quad (4.114)$$

витає

$$\delta q_x = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P dT + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp - v dp. \quad (4.115)$$

Теплоємність в термодинамічному процесі:

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_P + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{v dp}{dT}. \quad (4.116)$$

При  $p = \text{const}$  рівняння (4.116) набуває вигляду:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p . \quad (4.117)$$

При  $v=\text{const}$  рівняння (4.116) набуває вигляду:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT} . \quad (4.118)$$

Виходячи з того, що

$$\left( \frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p , \quad (4.119)$$

вираз (4.118) набуде вигляду

$$C_v = C_p + \left( \frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT} . \quad (4.120)$$

3. Якщо  $p=\text{const}$ ,  $m=1\text{кг}$ ,  $dT=1\text{К}$ , то рівняння (4.111) еквівалентне:

$$\delta Q_p = dU(\Delta T) + dU(\Delta V \text{ чи } \Delta p) + \delta L(\Delta V) + \delta L^* , \quad (4.121)$$

де  $\delta L$  – термодинамічна робота, яка пов'язана зі зміною об'єму;

$\delta L^*$  – робота, пов'язана з подоланням опору необоротних процесів – внутрішнього і зовнішнього тертя, завихрювання, дифузії, розпаду асоціатів, розриву міжмолекулярних зв'язків, фазових перетворень, хемічних реакцій тощо.

Те ж саме для  $V=\text{const}$ ,  $m=1\text{кг}$ ,  $dT=1\text{К}$ :

$$\delta Q_v = dU(\Delta T) \quad (4.122)$$

Порівняння рівнянь (4.121) і (4.122) приводить до висновків, що для неідеальних газів  $\delta Q_p \gg \delta Q_v$ , то і  $C_p \gg C_v$ .

4. Для неідеального газу, що підпорядковується рівнянню Ван-дер-

Ваальса 
$$\left( p + \frac{a}{V} \right) (V - b) = RT : \quad (4.123)$$

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V-b} ; \quad (4.124)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{a}{C_v V^2} < 0 . \quad (4.125)$$

5. Для фотонного газу  $C_v = 4aT^3V$ .

### ★ 5.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу

Із співвідношенням  $\frac{C_p}{C_v}$  пов'язане співвідношення  $\frac{K_s}{K_T}$ ,

де коефіцієнт адіабатної стискуваності:

$$K_s = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_s , \quad (4.126)$$

а коефіцієнт ізотермної стискуваності:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (4.127)$$

Так як  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S < 0; \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T < 0$ , то  $K_S, K_t > 0$ . (4.128)

У рівняння адиабати

$$dT + \frac{\kappa-1}{\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p} dV = 0 \quad (4.129)$$

підставимо вираз

$$dT = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV, \quad (4.130)$$

отримаємо

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV + (\kappa-1) \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0; \quad (4.131)$$

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V dp + \kappa \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P dV = 0. \quad (4.132)$$

Продиференціюємо рівняння (4.132) за  $dV$  при  $S=\text{const}$ , отримаємо:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_S + \kappa \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_P = 0. \quad (4.133)$$

Звідки  $\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left[ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right]$ . (4.134)

За допомогою рівняння

$$\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1 \quad (4.135)$$

запишемо для змінних  $\mathbf{x}=\mathbf{V}$ ,  $\mathbf{y}=\mathbf{p}$ ,  $\mathbf{z}=\mathbf{T}$  добуток частинних похідних:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = -1. \quad (4.136)$$

Представимо (4.136) у вигляді:

$$\left[ \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \right] = - \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.137)$$

і підставимо вираз (4.137) в рівняння (4.134), отримаємо:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S = \frac{1}{\kappa} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (4.138)$$

Звідки

$$\frac{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_S}{\left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T} = \frac{1}{\kappa}; \quad (4.139)$$

$$\frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{\kappa}. \quad (4.140)$$

Враховуючи рівняння (4.126) і (4.127), отримаємо:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{1}{\kappa}. \quad (4.141)$$

Звідки

$$K_S = \frac{1}{\kappa} K_T = \frac{C_V}{C_P} K_T. \quad (4.142)$$

#### ★ 4.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу

З рівняння

$$\delta q = du + \delta l \quad (4.143)$$

для політропного кінцевого процесу 1→2 витікає (після інтегрування):

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + l_{n,1 \rightarrow 2}. \quad (4.144)$$

Відомо, що  $du = c_v dT$ , або в інтегральній формі (при  $c_v = \text{const}$ )

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1), \quad (4.145)$$

то робота в політропному процесі

$$l_{n,1 \rightarrow 2} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (4.146)$$

Тоді (4.144) перетвориться у вираз:

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = c_v(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \left( \frac{R}{n-1} - c_v \right) (T_1 - T_2) \quad (4.147)$$

де  $n$  – показник політропи. Коли  $n(T) = \text{const}$  (випадок сталої  $C_n$ ) і можливість інтегрування рівняння  $pv^n = \text{const}$ .

Врахуємо в (4.147) такі співвідношення:

$C_p - C_v = R$ ;  $k = \frac{C_p}{C_v}$  – показник ізоентропи (оборотньої адіабати), коли

$K(T) = \text{const}$  (випадок  $C_v$  сталої теплоємності) і можливістю інтегрування рівняння  $pv^k = \text{const}$ .

Тоді

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = C_v \left( \frac{\frac{C_p}{C_v} - n}{n-1} \right) (T_1 - T_2) = C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1). \quad (4.148)$$

Із визначення теплоємності  $C_n = \frac{\delta q_n}{dT}$  маємо:

$$C_n = \frac{q_{n,1 \rightarrow 2}}{T_2 - T_1} = \frac{C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} = C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) \quad (4.149)$$

$$C_n = C_v \frac{n-k}{n-1}, \quad (4.150)$$

де  $n$  – показник політропи  $pv^n = const$ ;

$k$  – показник адіабати  $pv^k = const$ .

Як видно з (4.150) величина теплоємності ідеального газу, залежить від показників політропи ( $-\infty < n < \infty$ ) та адіабати для даного газу і заданого інтервалу температур.

Проаналізуємо отримане співвідношення (4.150) для обчислення політропної теплоємності ідеального газу:

**1)** для групи політропних процесів розширення рівняння (4.150) представимо у вигляді:

$$C_n = C_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}}, \quad (4.151)$$

**а)** при  $n \rightarrow \pm\infty$ ,  $\frac{k}{n} \rightarrow 0$ ,  $\frac{1}{n} \rightarrow 0$ , тоді

$$C_n = C_v. \quad (4.152)$$

З рівняння  $pv^n = const$ , після перетворення  $\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{const}$ , отримаємо  $p^{\frac{1}{n}}v = const'$ ; при  $n \rightarrow \pm\infty$   $\frac{1}{n} \rightarrow 0$ ,  $p^0 = 1$ , маємо ізохору  $v = const'$ .

$$\text{З } pv = RT \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} = const, \quad \frac{P}{T} = const. \quad (4.153)$$

Для політропного процесу з показником  $n \rightarrow \pm\infty$  політропна теплоємність дорівнює ізохорній ( $C_n = C_v$ );

**б)** при  $n < 0$ ,  $C_v < C_n < C_p$ ;

**в)** з рівняння (4.150) при  $n = 0$ ,  $C_n = C_v \cdot k$ , а коефіцієнт Пуассона  $k = \frac{C_p}{C_v}$ ,

то

$$C_n = C_p. \quad (4.154)$$

З рівняння  $pv^n = const$ ,  $v^0 = 1$ ,  $p = const$ ,  $\frac{v}{T} = const$ .

Для політропного процесу з показником політропи  $n = 0$  політропна теплоємність дорівнює ізобарній ( $C_n = C_p$ );

**г)** при  $0 < n < 1$ ,  $C_n > C_p$ ; (4.155)

**г)** при  $n < 1$ ,  $C_n > C_v$  (4.156)

(І група політропних процесів розширення зображена на рис.4.8);

**д)** при  $n = 1$  знаменник рівняння (4.150) ( $n - 1 = 0$ ),

$$\text{то } C_n = C_T \rightarrow \pm\infty, \quad pv^1 = pv = const, \quad T = const. \quad (4.157)$$

Для політропного процесу з показником політропи  $n = 1$  політропна теплоємність є ізотермна;

е) при  $1 < n < k$ ,  $C_n < 0$  (II група політропних процесів розширення); у цих процесах розширення газ виконує роботу, яка перевищує ту кількість тепла, що підводиться до газу в процесі розширення. Решту енергії на виконання роботи витрачається за рахунок частини внутрішньої енергії, що веде до зниження температури газу. Тобто є випадок, коли тепло до системи підводиться, але температура системи зменшується:

$$C_n = \frac{\delta q_n > 0}{dT < 0}, \text{ то } C_n < 0. \quad (4.158)$$

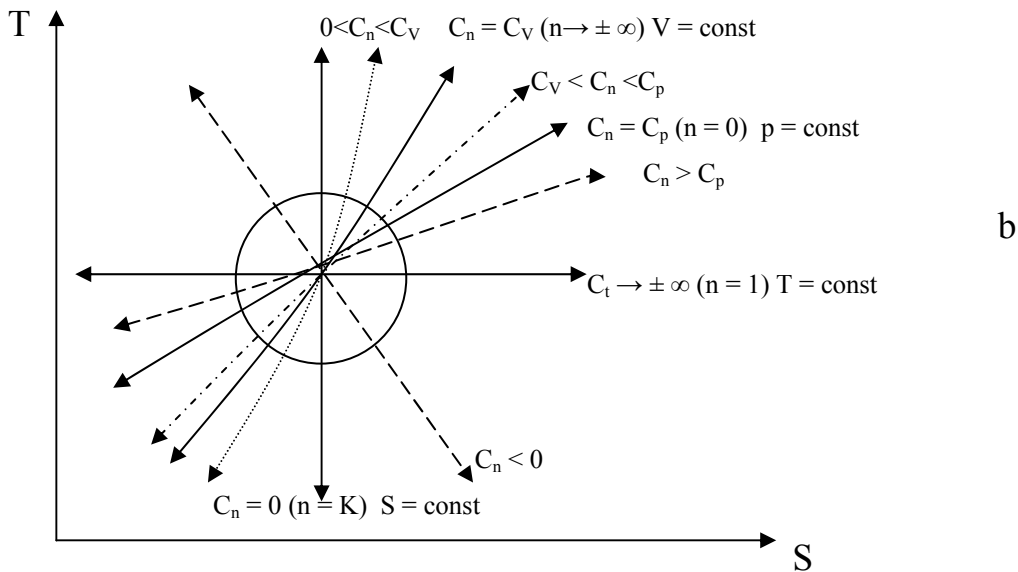
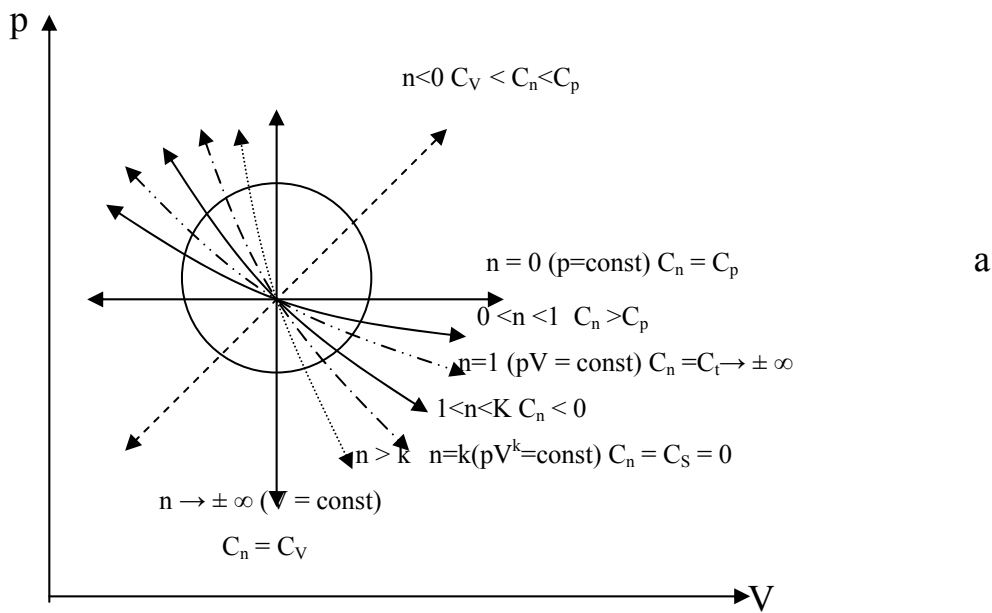


Рис.4.8. Політропні процеси, які зображені в p-v (а) і T-s (б) координатах

$$\epsilon) \text{ при } n = k, C_n = C_s = 0 \quad (4.159)$$

$pv^n = pv^k = const$  – це рівняння адиабати, то для політропного процесу з показником політропи  $n = k$  політропна теплоємність дорівнює оборотній адиабатній (ізоентропній) теплоємності;

$$\text{ж) при } n > k, 0 < C_n < C_v \quad (4.160)$$

(III група політропних процесів розширення);

$$\text{з) далі } n \rightarrow \pm\infty, C_n = C_v \text{ і т.і.} \quad (4.161)$$

Далі попередній зміст повторюється для груп політропних процесів стискування (рис.4.8).

Залежність теплоємності політропного процесу  $C_n$  від величини показника політропи  $n$  зображена на рис.4.9.

$$\begin{aligned} \text{Тут} \quad & -\infty < n < 1, \quad C_n \geq 0 \\ & k < n < \infty \\ & 1 < n < k, \quad C_n \leq 0 \end{aligned} \quad (4.162)$$

#### ★ 4.5. Диференціальні рівняння теплоємності

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємності

$$\delta Q_x = TdS; C_x = \frac{\delta Q_x}{dT}, \quad (4.163)$$

запишемо, що

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (4.164)$$

Різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва  
 для ідеального газу  $c_p - c_v = R$   
 для реального газу  $c_p - c_v > R$

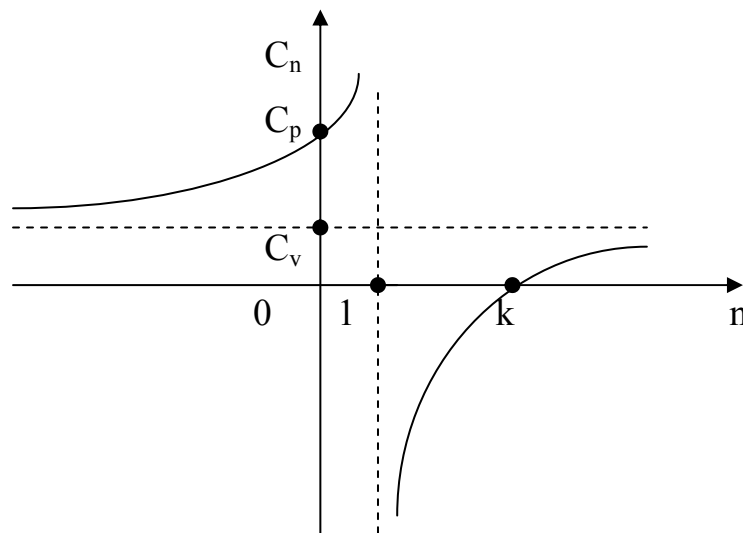


Рис.4.9. Залежність теплоємності політропного процесу від величини показника політропи



1. Для ізобарної теплоємності ( $p = \text{const}$ )

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4.165)$$

Разом з тим з першого і другого начал термодинаміки та визначення ентальпії

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (4.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + pdV) + Vdp, \quad (4.167)$$

отримаємо

$$dH = TdS + Vdp; \quad (4.168)$$

для  $p = \text{const}$

$$dH = TdS = \delta Q_p; \quad (4.169)$$

Звідки

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (4.170)$$

2. Для ізохорної теплоємності ( $V = \text{const}$ )

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (4.171)$$

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (4.172)$$

для  $V = \text{const}$

$$TdS = dU = \delta Q_v; \quad (4.173)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (4.174)$$

3. Диференціюючи рівняння  $H = U + pV$  по температурі при  $p = \text{const}$ , отримаємо:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (4.175)$$

4. З математичного аналізу відомо, що повний диференціал функції кількох незалежних змінних  $z = f(x, y, w, \dots)$ :

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_{y,w,\dots} \cdot dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x,w,\dots} \cdot dy + \left( \frac{\partial z}{\partial w} \right)_{x,y,\dots} dw + \dots \quad (5.176)$$

Частіше в хемічній термодинаміці розглядають функції двох незалежних змінних  $z = f(x, y)$ , то їх повний диференціал становить:

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy \quad (4.177)$$

Для випадку, коли  $z = \text{const}$ ,  $dz = 0$ :

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0. \quad (4.178)$$

Звідки

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \quad (4.179)$$

або

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \quad (4.180)$$

Тут, вираз (4.180) отримано для  $z = f(x, y)$ , аналогічно можна отримати вирази і для  $x = \varphi(y, z)$ , і для  $y = \psi(x, z)$ .

Так,

**а)** для величин  $z=p$ ,  $x=v$ ,  $y=T$  ( $p = f(v, T)$ ) рівняння (4.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (4.181)$$

**б)** для величин  $z=p$ ,  $x=S$ ,  $y=T$  ( $p = \varphi(S, T)$ ) рівняння (4.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (4.182)$$

**в)** для величин  $z=H$ ,  $x=T$ ,  $y=U$  ( $H = \psi(T, U)$ ) рівняння (4.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_U = -1 \text{ і таке решта.} \quad (4.183)$$

Диференціюючи (4.177) за  $x$  при умові сталого певного параметру стану  $\xi$ , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi; \quad (4.184)$$

**5.** Повернемося до рівняння (4.175), щоб, використовуючи (4.184), перейти від  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$  до  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$ , враховуючи, що  $z=U$ ,  $x=T$ ,  $y=V$ ,  $\xi=p$ :

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.185)$$

З рівняння

$$dU = \delta Q - p dV \text{ і далі} \quad (4.186)$$

$$dU = T dS - p dV, \quad (4.187)$$

диференціюючи рівняння (4.187) за  $V$ , отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (4.188)$$

і, підставляючи з рівняння Максвелла

$$\text{вираз (4.62)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.189)$$

в рівняння (4.188), отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.190)$$

і, підставляючи (4.190) в (4.185) і враховуючи вираз (4.174), знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_V + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (5.191)$$

Підставляючи (4.191) в (4.175) і враховуючи вираз (4.170), отримуємо  
 $c = f(p, V)$ :

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.192)$$

За допомогою рівняння (4.181) у вигляді:

$$\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (4.193)$$

рівняння (4.193) підставимо в (4.192), тоді отримаємо:

$$C_p - C_v = - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v^2 \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (4.194)$$

За допомогою (4.181) у вигляді:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v = - \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (4.195)$$

рівняння (4.195) підставимо в (4.192), тоді отримаємо:

$$C_p - C_v = - T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (4.196)$$

## 6. Рівняння

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta T} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (4.197)$$

перетворимо таким чином

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.198)$$

У (4.198) внесемо рівняння Максвелла (4.51)  $\left( \frac{\partial V}{\partial S} \right)_p = \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_s$  у вигляді

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_p = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s, \quad (4.199)$$

отримаємо

$$C_p = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_s \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (4.200)$$

## 7. Рівняння

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\delta T} = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v \quad (4.201)$$

перетворимо таким чином

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_v \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v. \quad (4.202)$$

У (4.202) внесемо рівняння Максвелла (4.55)  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_s = - \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_v$  у вигляді

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S, \text{ тоді} \quad (4.203)$$

отримаємо:

$$C_V = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.204)$$

8. Отримаємо співвідношення  $\frac{C_P}{C_V}$ , використовуючи рівняння (4.200) і (4.204):

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad (4.205)$$

Так як  $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S = 1$ , використовуючи рівняння (4.181)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (4.206)$$

у вигляді

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (4.207)$$

отримаємо (4.205) в такому вигляді

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.208)$$

З рівняння (4.208) випливає, що коефіцієнт адиабати  $k$  та співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей дорівнює співвідношенню ізотермного (4.127) та адиабатного (4.126) коефіцієнтів стискування:

$$k = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{K_T}{K_S}, \quad (4.209)$$

що співпадає з (4.141).

#### ★ 4.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму

1. Залежність  $C_P$  від  $p$ .  $\left(\frac{\partial C_P}{\partial p}\right)_T$  при  $T=\text{const}$ , знаходимо так.

Рівняння (4.73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (4.210)$$

продиференціюємо за температурою при  $p=\text{const}$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p - \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_p \cdot \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (4.211)$$

Відомо, що порядок диференціювання не впливає на обчислення змішаної похідної

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T. \quad (4.212)$$

Враховуючи, що  $\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$ ,

можемо записати для неідеального газу

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (4.213)$$

Для ідеального газу, що підпорядковано рівнянню Карно-Клапейрона  $pV=RT$ , перша похідна при  $p=\text{const}$   $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$ , то друга похідна  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$ , тому з рівняння (4.213) витікає, що

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (4.214)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

**2. Залежність  $C_p$  від  $V$ .**  $\left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T$  при  $T=\text{const}$ , знаходимо з рівняння (4.213) так:

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \\ \left( \frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T &= -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \end{aligned} \quad (4.215)$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (4.216)$$

Для ідеального газу, так як  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$ , а  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$ , то рівняння (4.216) перетвориться у:

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (4.217)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

**3. Залежність  $C_v$  від  $V$ .**  $\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T$  при  $T = \text{const}$ , знаходимо так.

Рівняння (4.66)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (4.218)$$

продиференціюємо за температурою при  $V=\text{const}$

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (4.219)$$

і далі

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T\right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V}\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V\right]_T, \quad (4.220)$$

враховуючи, що  $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V$ , можемо записати для неідеального газу:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \quad (4.221)$$

Для ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad (4.222)$$

$$\text{тому} \quad \left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (4.223)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від об'єму.

**4. Залежність  $C_V$  від  $p$ .**  $\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T$  при  $T=\text{const}$ , знаходимо з рівняння (4.221) так:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.224)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_T \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.225)$$

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (4.226)$$

Для ідеального газу, так як  $\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}$ , а  $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0$ , то рівняння (4.226) перетвориться у:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (4.227)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

#### ★ 4.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії

1. Якщо  $S=S(T, V)$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (4.228)$$

З рівняння

$$\delta Q_V = C_V dT = T dS_V \quad (4.229)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (4.228)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (4.230)$$

Рівняння (4.230) характеризує зміну ентропії при ізохорній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (4.228)  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$  використаємо співвідношення (4.180) для частинних похідних:

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_V = -1. \quad (4.231)$$

Звідки

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = - \left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (4.232)$$

Враховуючи, що  $dU = TdS - pdV$ , за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left( \frac{\partial T}{\partial V} \right)_S = - \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \quad (4.233)$$

Вираз (4.233) підставимо у (4.232), дістанемо

$$\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T = \left( \frac{\partial p}{\partial S} \right)_V \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (4.234)$$

Рівняння (4.234) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів  $p, v, T$ .

Підставимо у рівняння (4.228) вирази (4.230) і (4.234), отримаємо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V dV, \quad (4.235)$$

що відбиває залежність  $S=S(T, V)$ .

**2. Якщо  $S=S(T, p)$ , то**

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p dT + \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.236)$$

З рівняння

$$\delta Q_P = C_P dT = T dS_P \quad (4.237)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (4.236)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{C_P}{T}. \quad (4.238)$$

Рівняння (4.238) характеризує зміну ентропії при ізобарній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (4.236)  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  використаємо співвідношення (4.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1. \quad (4.239)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (4.240)$$

Враховуючи, що  $dH=TdS+Vdp$ , за умов взаємності частинних похідних, будемо мати:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (4.241)$$

Вираз (4.241) підставимо у (4.240), одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (4.242)$$

Рівняння (4.242) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів  $p, v, T$ .

Підставимо у рівняння (4.236) вирази (4.238) і (4.242), отримаємо

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (4.243)$$

що відбиває залежність  $S=S(T, p)$ .

### 3. Якщо $S=S(p, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV. \quad (4.244)$$

Виходячи з визначення ентропії:

$$dS = \frac{\delta Q_x}{T} = \frac{C_x dT}{T},$$

$$dS_V = \frac{\delta Q_V}{T} = \frac{C_V dT}{T},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V; \quad (4.245)$$

Аналогічно

$$dS_p = \frac{\delta Q_p}{T} = \frac{C_p dT}{T},$$

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p; \quad (4.246)$$

Після підстановки (4.245) і (4.246) в (4.244), отримаємо:

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (4.247)$$



що відбиває залежність  $S=S(p, V)$ .

#### ★ 4.8. Залежність теплоємності газів від температури

##### 4.8.1. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури

1. Для ізохорної теплоємності неідеального газу запишемо рівняння:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (4.248)$$

Для ідеального газу

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \left( \frac{TdS}{dT} \right)_V. \quad (4.249)$$

Продиференціюємо рівняння (4.248) за температурою:

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V = \left( \frac{\partial^2 U}{\partial T^2} \right)_V = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V + \frac{\partial T}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (4.250)$$

2. Для ізобарної теплоємності реального газу запишемо рівняння:

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (4.251)$$

Для ідеального газу

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \left( \frac{TdS}{dT} \right)_P. \quad (4.252)$$

Продиференціюємо рівняння (4.251) за температурою:

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial T} \right)_P = \left( \frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_P = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_P + \frac{\partial T}{\partial T} \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left( \frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_P + \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (4.253)$$

Таким чином, залежності ізохорної та ізобарної теплоємностей від температури зумовлені закономірностями, які визначають величину внутрішньої енергії або ентропії даного робочого тіла при ізохорному процесі чи величину ентальпії або ентропії при ізобарному процесі.

##### 4.8.2. Залежність теплоємності від атомності газів і температури

Отже, залежність  $C_V=f(T)$  зводиться до з'ясування залежності внутрішньої енергії від температури. Енергія молекул складається з таких частин:

$$E = E_{\text{п}} + E_{\text{вн}}. \quad (4.254)$$

Енергія поступального руху молекул  $E_{\text{п}}$  становить однакову величину для молекул газів різної атомності  $N$  і не залежить від структури молекул. Енергія внутрішньомолекулярного руху молекул  $E_{\text{вн}}$  є неоднаковою для газів різної атомності та внутрішньої молекулярної структури і становить:

$$E_{\text{вн}} = E_{\text{об.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{е}}, \quad (4.255)$$

де  $E_{\text{об.}}$  – енергія обертального руху молекул;

$E_{\text{кол.}}$  – енергія внутрішньомолекулярних коливань;

$E_e$  – енергія збуджених електронів.

Кожна з молекул газу має певний запас енергії  $E$ , тобто її стан відповідає одному з енергетичних рівнів. За законом розподілу Максвелла-Больцмана для кількостей молекул  $n$  і  $n'$ , що мають відповідні енергетичні рівні  $E$  і  $E'$ , співвідношення  $n'/n$  дорівнює:

$$\frac{n'}{n} = \frac{\exp(-E'/kT)}{\exp(-E/kT)} = \exp\left(-\frac{E' - E}{kT}\right). \quad (4.256)$$

Якщо  $n_0$  – кількість молекул, що мають нульову при  $T=0K$  енергію  $E_0$ , то для будь-якого  $i$ -того енергетичного рівня справедливе співвідношення:

$$n_i = n_0 \exp(-E_i/kT), \quad (4.257)$$

де  $E_i = E - E_0$  – надлишок енергії у порівнянні з нульовою.

Нехай кількість енергетичних рівнів з близькими значеннями енергії  $g_i$  (статистична вага даного стану), то кількість молекул, що перебувають у даному енергетичному стані  $E_i$ , дорівнюватиме:

$$n_i = g_i n_0 \exp(-E_i/kT). \quad (4.258)$$

Рівняння (4.258) показує на те, що число молекул, які мають даний енергетичний рівень, тим більше, чим нижчий рівень енергії  $E_i$ , а число молекул з високим рівнем енергії зростає із збільшенням температури газу. Загальне число молекул по всіх енергетичних рівнях становить:

$$N = \sum_{i=0}^n n_i = n_0 \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i/kT) = n_0 \xi, \quad (4.259)$$

$$\text{де } \xi = \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i/kT) - \text{сума станів} - \text{величина}, \quad (4.260)$$

що характеризує розподіл молекул по різних енергетичних рівнях.

Із урахування експоненціального характеру рівняння (4.260) у квантово-статистичних розрахунках вважається справедливим для окремих складових енергій за рівнянням (4.255) наступне співвідношення:

$$\xi = \xi_{\Pi} \cdot \xi_{BH} = \xi_{\Pi} \cdot \xi_{OB} \cdot \xi_{КОЛ} \cdot \xi_e. \quad (4.261)$$

Відповідно для внутрішньої енергії газу, враховуючи рівняння (4.258), будемо мати:

$$u - u_0 = \sum_{i=1}^n n_i E_i = n_0 \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i/kT), \quad (4.262)$$

де  $u_0 = g_0 n_0 E_0$  – нульова (при  $T=0K$ ) внутрішня енергія газу.

Враховуючи рівняння (4.258) і (4.259), і маючи на увазі, що для одного моля газу  $N_{\mu} = \frac{R_{\mu}}{k}$ , для надлишкової (зверх нульової) енергії газу, дістанемо:

$$u_{\mu} = \frac{R_{\mu}}{k\xi} \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i/kT) = \frac{R_{\mu} T^2}{\xi} \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{kT^2} g_i \exp(-E_i/kT), \quad (4.263)$$

або остаточно

$$u_{\mu} = \frac{R_{\mu} T^2}{\xi} \cdot \frac{d\xi}{dT} = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi. \quad (4.264)$$

Враховуючи співвідношення (5.261), запишемо:

$$u_{\mu} = R_{\mu} T^2 \left[ \frac{d}{dT} \ln \xi_{\Pi} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{BH} \right] = \\ = R_{\mu} T^2 \left[ \frac{d}{dT} \ln \xi_{\Pi} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{OB} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{КОЛ} + \frac{d}{dT} \ln \xi_e \right]. \quad (4.265)$$

Для обчислення внутрішньої енергії за спектроскопічними даними використовують рівняння (4.264). Для енергії внутрішньомолекулярного руху молекул вираз (4.264) набуде вигляду:

для обертальної частини

$$u_{\mu O.} = \frac{R_{\mu}}{\kappa \xi_{O.}} \sum_{i=1}^n g_{iO.} E_{iO.} \exp(-E_{iO.} / \kappa T) = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{O.}; \quad (4.266)$$

для коливальної частини

$$u_{\mu КОЛ.} = \frac{R_{\mu}}{\kappa \xi_{КОЛ.}} \sum_{i=1}^n g_{iКОЛ.} E_{iКОЛ.} \exp(-E_{iКОЛ.} / \kappa T) = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{КОЛ.}; \quad (4.267)$$

для електронної частини

$$u_{\mu E.} = \frac{R_{\mu}}{\kappa \xi_{E.}} \sum_{i=1}^n g_{iE.} E_{iE.} \exp(-E_{iE.} / \kappa T) = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{e.} \quad (4.268)$$

Відповідно мольна внутрішня енергія і мольна теплоємність мають складники:

$$u_{\mu} = u_{\mu n} + u_{\mu BH.} = u_{\mu n} + u_{\mu OB.} + u_{\mu КОЛ.} + u_{\mu e.} \quad (4.269)$$

При цьому відповідно до рівняння (5.265) можна записати:

$$c_{\mu V} = c_{\mu V n} + c_{\mu V BH.} = c_{\mu V n} + c_{\mu V OB.} + c_{\mu V КОЛ.} + c_{\mu V e.}, \quad (4.270)$$

тобто, теплоємність газу, так само як і енергія, складається із суми окремих компонентів, зумовлених поступальним рухом молекул (поступальна складова теплоємності) та внутрішньомолекулярними рухами (обертальна, коливальна та електронна складові теплоємності).

Теж саме властиве для  $C_{\mu P}$ . Зауважимо, що в рівнянні Майєра різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями ідеального газу визначається умовами поступального руху молекул:

$$c_{\mu P} - c_{\mu V} = R_{\mu} = c_{\mu P n} - c_{\mu V n}; \quad (4.271)$$

Для реальних газів нерівність Майєра:

$$c_{\mu P} - c_{\mu V} = c_{\mu P n} - c_{\mu V n} > R_{\mu}. \quad (4.272)$$

Величина  $c_{\mu V}$ , що зумовлена внутрішньомолекулярними рухами для ізобарного та ізохорного процесів однакова:

$$c_{\mu P BH.} = c_{\mu V BH.} \quad (4.273)$$

Згідно кінетичної теорії газів мольна внутрішня енергія газу, що зумовлена поступальним рухом молекул, не залежить від інших складових їх енергій і є однакова для молекул всіх ідеальних газів. Із статистичної фізики відомо, що сума станів для поступального руху молекул визначається так:

$$\xi_{\Pi} = e \frac{V}{N} \left( \frac{2 \pi m \kappa T}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (4.274)$$

де  $V$  – об'єм газу;

$m$  – маса молекули;

$\hbar$  – стала Планка;

$k$  – стала Больцмана;

$N_\mu$  – загальне число молекул.

Внесемо (4.274) у вираз (4.264), отримаємо:

$$u_{\mu n} = R_\mu T^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \left[ e \frac{V_\mu}{N_\mu} \left( \frac{2\pi m k T}{h} \right)^{3/2} \right] \right\}, \quad (4.275)$$

де  $R_\mu$  – універсальна газова стала;

$V_\mu$  – мольний об'єм газу;

$N_\mu$  – загальне число молекул за всіма енергетичними рівнями.

Після перетворень (4.271) отримаємо:

$$u_{\mu n} = 3/2 R_\mu T, \quad (4.276)$$

або в диференціальній формі

$$du_{\mu n} = 3/2 R_\mu dT. \quad (4.277).$$

Число ступенів вільностей  $Z$  руху молекул газу складає:

для **одноатомного газу** ( $N=1$ )

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 0; Z_{кол.} = 0; Z = 3;$$

для **двоатомного газу** ( $N=2$ )

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 2; Z_{кол.} = 1; Z = 6;$$

для **триатомного газу** ( $N=3$ )

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 3; Z_{кол.} = 3; Z = 9;$$

для багатоатомного газу  $N$  з нелінійними молекулами

$$Z_n = 3; Z_{об.} = 3; Z_{кол.} = 3N - 6; Z = 3N;$$

де  $Z$  – сумарне число ступенів вільностей руху молекули;

$Z_n$  – число ступенів вільностей поступального руху;

$Z_{об.}$  – число ступенів вільностей обертального руху;

$Z_{кол.}$  – число ступенів вільностей коливального руху.

$N$  – атомність газу.

Таким чином, на одну ступінь вільности руху одноатомного газу ( $N=1; Z=3; Z_n=3; Z_{об.}=0; Z_{кол.}=0$ ) припадає енергія (при умові рівномірного розподілу енергії за ступенями свободи):

$$E_{in} = \frac{1}{3} u_{\mu n} = \frac{1}{2} R_\mu T. \quad (4.278)$$

Разом з тим

$$du_\mu = c_{\mu V} dT. \quad (4.279)$$

Порівняємо (4.277) і (4.279), будемо мати

$$c_{\mu V} = 3/2 R_\mu. \quad (4.280)$$

Приймаючи припущення, що внутрішньомолекулярні рухи частинок в газах обмежуються лише обертальним рухом молекул ( $E_{вн.}=E_{об.}, E_{кол.}=0; E_c=0$ ), тому сумарне число ступенів вільностей руху молекул дорівнює:

$$Z = Z_n + Z_{об.}$$

Відповідно, згідно кінетичної теорії газів, внутрішньомолекулярна енергія руху дорівнює:

для одноатомних газів  $u_{\mu вн.}=0$ ;

для двоатомних газів  $u_{\mu \text{ вн.}} = 2 \cdot 1/2 R_{\mu} T = R_{\mu} T$  (на кожен ступінь свободи  $Z_{\text{об.}} = 2$  припадає енергія  $E_{i \text{ об.}} = 1/2 R_{\mu} T$ );

для багатоатомних газів з нелінійними молекулами  $u_{\mu \text{ вн.}} = 3/2 R_{\mu} T$  (на кожен ступінь свободи  $Z_{\text{об.}} = 3$  припадає енергія  $E_{i \text{ об.}} = 1/2 R_{\mu} T$ ).

Таким чином, повна внутрішня енергія ідеального газу за молекулярно-кінетичною теорією газів дорівнює

$$u_{\mu} = u_{\mu \text{ н.}} + u_{\mu \text{ вн.}} = u_{\mu \text{ н.}} + u_{\mu \text{ об.}} = Z/2 R_{\mu} T; \quad (4.281)$$

відповідна мольна ізохорна теплоємність

$$c_{\mu V} = Z/2 R_{\mu}, \quad (4.282)$$

а відповідна мольна ізобарна теплоємність згідно рівняння Майєра дорівнює:

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = Z \frac{R_{\mu}}{2} + R_{\mu} = (Z + 2) \frac{R_{\mu}}{2}, \quad (4.283)$$

тоді,

$$k = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} \frac{(Z + 2) \frac{R_{\mu}}{2}}{Z \cdot \frac{R_{\mu}}{2}} = \frac{Z + 2}{Z}. \quad (4.284)$$

де  $Z = (Z_{\text{пост.}} + Z_{\text{об.}})$  – число ступенів вільностей молекул газу.

На підставі викладеного сформулюємо **закон рівнорозподілення**:

*У мольній ізохорній теплоємності на кожен ступінь вільностей поступального і обертального руху молекул припадає величина, яка чисельно дорівнює  $R_{\mu}/2$  (при умові рівного розподілення енергій за ступенями вільностей).*

Згідно квантово-статистичних розрахунків, коли враховується  $u_{\mu \text{ об.}}$ ;  $u_{\mu \text{ кол.}}$ ;  $u_{\mu \text{ е.}}$ , залежність внутрішньомолекулярної енергії від температури носить нелінійний характер:

$$u_{\mu \text{ вн.}} = R_{\mu} T^2 \frac{d \ln \xi_{\text{вн.}}}{dT} = f(T), \quad (4.285)$$

де  $f(T)$  – нелінійна температурна функція;

$$\Phi_{\text{вн.}} = \sum_{i=0}^N g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) - \text{сума станів} - \text{розподіл енергії } E_i \text{ по різних}$$

енергетичних рівнях;

$q_i$  – статистична вага даного стану.

З урахуванням поступальної частини внутрішньої енергії будемо мати:

$$u_{\mu} = 3/2 \cdot R_{\mu} T + f(T). \quad (4.286)$$

Звідки

$$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + f'(T), \quad (4.287)$$

тобто, відповідно до квантово-механічної теорії теплоємність ідеальних і неідеальних газів залежить від температури. Характер цієї залежності визначається внутрішньомолекулярними (обертального і коливального)

рухами, які в свою чергу залежать від атомності газів і їх молекулярної структури.

**Таблиця 4.1**

Теплоємність, число ступенів свободи та число квадратичних членів за формами руху

Число атомів у молекулі газу	Число ступенів вільностей	Число квадратичних членів			Розподіл квадратичних членів за енергіями	Теплоємність $C_{\mu V}$
		поступальний рух	обертальний рух	коливальний рух		
1	3	3	–	–	3	$3 \cdot R_{\mu} / 2$
2	6	3	2	$2 \cdot 1 = 2$	7	$7 \cdot R_{\mu} / 2$
3	9	3	3	$2 \cdot 3 = 6$	12	$12 \cdot R_{\mu} / 2$
$N$	$3N$	3	3	$2(3N - 6) = 6N - 12$	$6N - 6$	$(6N - 6) \cdot R_{\mu} / 2$

Теорія враховує квантові ефекти в мольній ізохорній теплоємності:

$$c_{\mu V} = Z_1 \frac{R_{\mu}}{2} + \sum_{i=1}^{Z_2} \left( \frac{T_D}{T} \right)^2 R_{\mu} \frac{\exp \frac{T_D}{T}}{\exp \left( \frac{T_D}{T} - 1 \right)^2}, \quad (4.288)$$

де  $Z_1 = Z_n + Z_{об.}$  – це перший член рівняння, який враховує внесок у теплоємність енергії поступального і обертального рухів;

$Z_2 = Z_{кол.}$  – це другий член рівняння, який враховує внесок у теплоємність енергії коливального руху.

У табл.4.1 приведені числа ступенів вільностей квадратичних членів в рівнянні (4.289) і, відповідно, значення мольної ізохорної теплоємності з урахуванням внеску в її величину поступального, обертального і коливального рухів.

Запас внутрішньої енергії ідеального газу визначається числом квадратичних членів  $q^*$  в рівнянні:

$$u_{\mu} = q^* \left( \frac{R_{\mu} T}{2} \right). \quad (4.289)$$

Звідки

$$c_{\mu V} = \frac{du_{\mu}}{dT} = g^* \frac{R_{\mu}}{2}. \quad (4.290)$$

За даними табл.4.1 для розрахунків теплоємності можна прийняти, що в мольній ізохорній теплоємності на кожному ступінь вільностей коливального руху молекул припадає величина, яка чисельно дорівнює  $R_{\mu}$  (при умові рівного розподілення енергії за ступенями свободи).

Проведемо розрахунки  $[R_{\mu} = 8, 3144(26) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}]$ :

1) **одноатомний газ**  $N=1$ ;  $Z = Z_n = 3$ ;  $Z_{об.} = 0$ ;  $Z_{кол.} = 0$ :

**a) ізохорна мольна теплоємність**

$$c_{\mu V} = Z \cdot R_{\mu} / 2 = 3/2 R_{\mu} = 3/2 \cdot 8,3144 = 12,4716 = 12,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (експеримент)}$$

для He дає  $C_{\mu V} = 12,6 \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$ , що в межах похибки відповідає теорії);

**б) ізобарна мольна теплоємність**

$$c_{\mu P} = \frac{Z+2}{2} R_{\mu} = \frac{3+2}{2} 8,3144 = 20,786 \approx 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для He дає  $c_{\mu P} = 20,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ );

$$\kappa = \frac{c_P}{c_V} = \frac{20,786}{12,4716} = 1,6667 \approx 1,67$$

(експеримент  $\kappa'' = \frac{c_P}{c_V} = \frac{20,9}{12,6} = 1,6587 \approx 1,66$ );

2) двоатомний газ  $N = 2$ ;  $Z = Z_n + Z_{об.} + Z_{кол.} = 3 + 2 + 1 = 6$ :

**а) ізохорна мольна теплоємність**

$$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 2/2 R_{\mu} + R_{\mu} = 7/2 \cdot R_{\mu} = 7/2 \cdot 8,3144 \approx 29,1004 \approx 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для  $H_2$  дає  $c_{\mu V} = 20,3 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ , для  $N_2$   $C_{\mu V} = 20,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ );

Врахуємо лише  $Z_n$  і  $Z_{об.}$ :

$$c_{\mu V} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 2/2 R_{\mu} = 5/2 R_{\mu} = 20,786 \approx 20,8 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Різниця між теорією та експериментом сягає:

$$\Delta c_{\mu V} = 29,1 - 20,3 (20,2) = 8,8 (8,9) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

а різниця між теоретичними розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху, та без останньої сягає:

$$\Delta c_{\mu V} = 29,1 - 20,8 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}},$$

тобто рівно на  $R_{\mu}$ , так як би одна ступінь свободи коливального руху була “заморожена” і не вносила своєї частки в мольну ізохорну теплоємність.

**б) ізобарна мольна теплоємність**

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = 37,4148 \approx 37,4 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для  $H_2$  дає  $c_{\mu P} = 28,6 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ ; для  $N_2$   $c_{\mu P} = 28,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ).

Розрахунок без врахування коливальної частини:

$$c_{\mu P} = c_{\mu V} + R_{\mu} = 29,1004 \approx 29,1 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Різниця між теорією та експериментом сягає:

$\Delta c_{\mu p} = 37,4 - 28,6(28,5) = 8,8 (8,9) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ , а різниця між теоретичними розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху та без останньої сягає:

$$\Delta c_{\mu v} = 37,4 - 29,1 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (тобто теж на } R_{\mu}\text{)}.$$

Показник адіабати:

– без врахування коливальної частини:

$$\kappa = \frac{c_{\mu p}}{c_{\mu v}} = \frac{29,1004}{20,786} = 1,40$$

– з урахуванням коливальної частини:

$$\kappa' = \frac{37,4148}{29,1004} = 1,2857 \approx 1,29$$

– за експериментальними даними:

$$\kappa'' = \frac{28,6(28,5)}{20,3(20,2)} = 1,4089(1,4109) \approx 1,41(1,41).$$

**3) триатомний газ**  $N = 3$ , для  $Z = Z_n + Z_{\text{об.}} + Z_{\text{кол.}} = 3 + 3 + 3 = 9$ ;

**а) ізохорна мольна теплоємність**

$$c_{\mu v} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 3/2 R_{\mu} + 3 R_{\mu} = 12/2 \cdot R_{\mu} \approx 49,8864 \approx 49,9 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для  $\text{CO}_2$   $c_{\mu v} = 27,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ ; для  $\text{H}_2\text{S}$   $c_{\mu v} = 26,0 \cdot$

Врахуємо лише  $Z = Z_n + Z_{\text{об.}}$

$$c_{\mu v} = 3/2 \cdot R_{\mu} + 3/2 R_{\mu} = 6/2 \cdot R_{\mu} = 24,9432 \approx 24,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

Різниця між теорією та експериментом сягає:

$$\Delta c_{\mu v} = 49,9 - 27,7 (26,0) = 22,2 (23,9) : 3 = 7,4 (8,0) \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)},$$

а різниця між теоретичними розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху, та без останньої сягає:

$$\Delta c_{\mu v} = 49,9 - 24,9 = 25 : 3 = 8,333 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (тобто близько до } 3R_{\mu}\text{)}.$$

**б) ізобарна мольна теплоємність** (розрахунки за квантово-механічною теорією):

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + R_{\mu} = 58,2008 \approx 58,2 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(експеримент для  $\text{CO}_2$   $c_{\mu p} = 36,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$ ; для  $\text{SO}_2$  –  $c_{\mu p} = 34,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ )

Врахуємо лише  $Z = Z_n + Z_{\text{об.}}$  (молекулярно-кінетична теорія):

$$c_{\mu p} = 33,2576 \approx 33,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}.$$

Різниця між розрахунками за квантово-механічною теорією та експериментом сягає:



$$\Delta c_{\mu P} = 58,2 - 36,0 (34,3) = 22,2 (23,9) : 3 = 7,4 (8,0) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$$

(тобто близько до  $3R_{\mu}$ ), а різниця між розрахунками за квантово-механічною та молекулярно-кінетичною теоріями становить:

$$\Delta c_{\mu P} = 58,2 - 33,3 = 24,9 : 3 = 8,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \text{ (тобто близько до } 3R_{\mu}\text{)}.$$

Показник адіабати:

– за молекулярно-кінетичною теорією:

$$\kappa = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} = \frac{33,2576}{24,9432} = 1,3333 \approx 1,33$$

– за квантово-механічною теорією:

$$\kappa = \frac{50,2008}{49,8864} = 1,1667 \approx 1,17$$

– за експериментальними даними:

$$\kappa = \frac{36(34,3)}{27,7(26)} = 1,2996(1,3192) \approx 1,30(1,32).$$

Аналогічні розрахунки проводять до результатів багатоатомних газів (табл.4.2).

Теоретичні розрахункові дані зведені в табл.4.2, а експериментальні дані – в табл.4.3.

Таким чином, різниця між теоретичними розрахунками та експериментальними даними збільшується при зростанні атомності газу (рис.4.10).

З рівняння

$$\kappa = \frac{c_{\mu P}}{c_{\mu V}} = \frac{c_{\mu V} + R_{\mu}}{c_{\mu V}} = 1 + \frac{R_{\mu}}{c_{\mu V}},$$

в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише  $c_{\mu V}$ , яка збільшується із зростанням температури, впливає, що значення  $\kappa$  зменшується із зростанням температури і, як видно з рис.4.10, і із зростанням атомності. Ізохорна та ізобарна теплоємності пов'язані з показником адіабати:

$$c_{\mu V} = \frac{R_{\mu}}{\kappa - 1}. \quad (4.291)$$

Для грубих розрахунків і малого інтервалу температур величини теплоємності можна рахувати сталими. У цих випадках ізохорна та ізобарна мольна теплоємності визначаються атомністю газу і для розрахунків можна користуватися приблизними значеннями теплоємностей (табл.4.2).

Ці відмінності теорії та експерименту (те ж саме між розрахунками за квантово-механічною і молекулярно-кінетичною теоріями) пов'язані з тим, що при розрахунках  $c_{\mu V}$ ,  $c_{\mu P}$  необхідно врахувати квантові ефекти. Згідно квантової механіки, будь-яка система (в тому числі і молекули газу), що звершує коливальні рухи, володіє лише певними дискретними значеннями

(рівнями) енергії. Якщо в такій системі енергії теплового руху недостатньо для збудження відповідних коливань певної частоти, то ці коливання не вносять своєї частки в теплоємність і відповідні ступені свободи виявляються “замороженими” і енергії їх не вносять своєї частки в мольну ізохорну теплоємність. Тоді до цієї системи закон рівнорозподілу не можна прикласти.

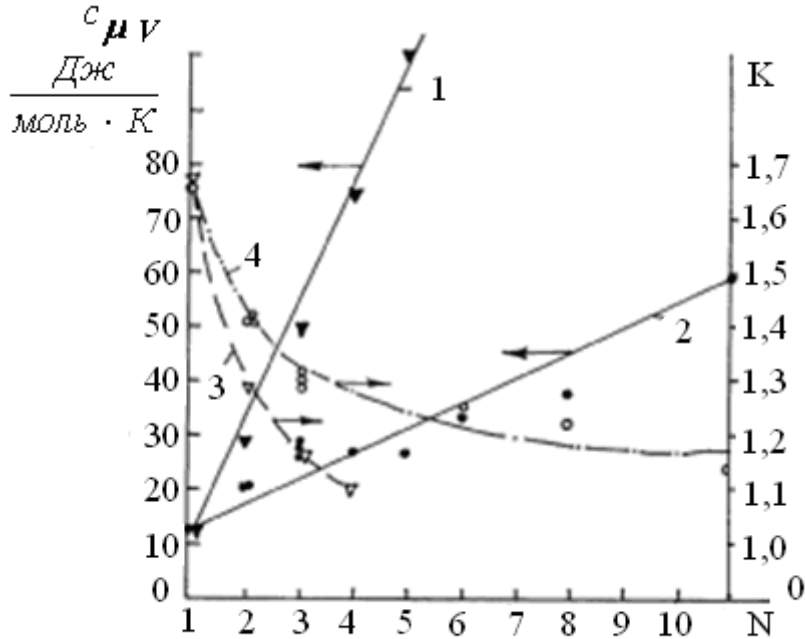


Рис.4.10. Залежність ізохорної мольної теплоємності (1,2) і показника адіабати (3,4) від атомності газу:  
 1,3 – за квантово-механічними розрахунками;  
 2,4 – експериментальні дані

Те ж саме можна говорити про ступені вільностей обертального руху: температурні інтервали  $\Delta T/K$  між обертальними рівнями енергій у двохатомній молекулі складають кілька Кельвіна (лише для легких молекул, наприклад  $H_2$ , кілька сотень Кельвіна). Тому при нормальних температурах обертальна частина теплоємності працює і закон рівнорозподілу може бути прикладений до розрахунків. Температурні інтервали між коливальними рівнями енергій складають кілька тисяч Кельвіна, тому, навіть при нормальних температурах, коливальна частина теплоємності буде “заморожена” і закон рівнорозподілу (відносно цієї частки) не може бути прикладений.

#### 4.9. Теплоємність рідин

У зв'язку з тим, що на сьогодні задовільної статистичної теорії рідини не розроблено, теоретичні оцінки величин  $C_p$  і  $C_v$  не можна зробити навіть наближено. Тому значення теплоємності рідини визначають експериментально або за допомогою термодинамічних співвідношень за

значеннями інших термічних і калоричних властивостей ( $h$ ,  $p$ ,  $v$ ,  $T$  – залежностей).

**Таблиця 4.2**

Теоретичний розрахунок теплоємності  $\left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$

Атомність газу	За молекулярно кінетичною теорією			За квантово-механічною теорією		
	$C_{\mu V}$	$C_{\mu P}$	К	$C_{\mu V}$	$C_{\mu P}$	К
1	12,47	20,79	1,67	12,47	20,79	1,67
2	20,79	29,10	1,40	29,10	37,41	1,29
3	24,94	33,26	1,33	49,89	58,20	1,17
4	–	–	–	74,83	83,14	1,11
багатоатомний	29,1	37,4	1,29	–	–	–

**Таблиця 4.3**

Експериментальні дані теплоємності  $\left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$

Газ	Атомність	$C_{\mu V}$	$C_{\mu P}$	$K = C_P/C_V$
He	1	12,6	20,9	1,66
H <sub>2</sub>	2	20,3	28,6	1,41
N <sub>2</sub>	2	20,2	28,5	1,41
Повітря	–	20,8	29,1	1,40
CH <sub>4</sub>	5	26,4	34,7	1,32
NH <sub>3</sub>	4	26,7	35,0	1,31

Теплоємність рідин мало змінюється із зміною тиску. У табл.4.4 показана залежність теплоємності  $C_P$  води від тиску при температурі 20°C. Як видно з табл. 4.4, при збільшенні тиску від 0,1 до 100 МПа теплоємність води змінюється лише на 5%.

Теплоємність  $C_P$  рідини при тиску  $p_2$  і температурі  $T$  можна розраховувати за відомою теплоємністю при тиску  $p_1$  та температурі  $T$ :

$$C_P(p_2, T) = C_P(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T dp. \quad (4.292)$$

Використовуючи рівняння (5.213):

$$\left( \frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P, \quad (4.293)$$

отримаємо

$$C_P(p_2, T) = C_P(p_1, T) - T \int_{p_1}^{p_2} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dp. \quad (4.294)$$

Таблиця 4.4

Залежність теплоємності  $C_p$  води від тиску при температурі  $20^\circ\text{C}$ 

$p$ , МПа	$C_p$ , $\frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0,1	4,183
20	4,128
40	4,074
60	4,040
80	4,007
100	3,973

Теплоємність  $C_v$  рідини при тиску  $p_2$  і температурі  $T$  можна розрахувати за відомою теплоємністю  $C_v$  при тиску  $p_1$  і температурі  $T$ :

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) + \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T dV. \quad (4.295)$$

Використовуючи рівняння (4.221):

$$\left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \quad (4.296)$$

отримаємо

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) + T \int_{V_1}^{V_2} \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV. \quad (4.297)$$

У рівняннях (4.294) і (4.297) похідні  $\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$  і  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$  визначаються

за експериментальними даними за  $p$ ,  $v$ ,  $T$  – залежностями даної рідини або з рівнянь стану рідини.

Теплоємність  $C_p$  рідин може або збільшуватися, або зменшуватися із зростанням температури в залежності від параметрів стану. При цьому зниження  $C_p$  із зростанням температури частіше змінюється зростанням  $C_p$  при подальшому збільшенні температури.

Теплоємність  $C_p$  води має мінімум при  $\sim 20^\circ\text{C}$ , а з наближенням до лінії насичення теплоємність значно зростає.

Різниця між теплоємностями  $C_p$  і  $C_v$  для рідин відносно невелика (табл. 4.5):  $C_p - C_v = \text{мін}$ . Так як експериментальне визначення  $C_v$  рідин є більш складним завданням, ніж  $C_p$ , то  $C_v$  визначають, використовуючи значення  $C_p$ , розрахунками за формулами (4.192), (4.194), (4.196):

$$C_p - C_v = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad (4.298)$$

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2; \quad (4.299)$$

$$C_p - C_v = -T \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2. \quad (4.300)$$

У рівняннях (4.298)–(4.300) похідні термічних величин розраховуються за експериментальними даними за  $p$ ,  $V$ ,  $T$  – залежностями даної рідини або з рівнянь стану рідини.

При цьому зауважимо, що експериментальне вимірювання питомих об'ємів і тисків (як і їх змін) є більш простою і точною операцією, ніж вимірювання теплоємностей.

Зауважимо також, що для точки аномалії густини води ( $t = 3,98^\circ\text{C}$ ), як і для потрійної точки води ( $t_a = 0,01^\circ\text{C}$ ), в яких  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = 0$ , згідно рівнянь (4.298) та (4.300),  $C_p = C_v$ . Для критичної точки правдиве рівняння Планка–Гіббса:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{кр.} = \left( \frac{dp}{dT} \right)_{V_{кр.}}^{кр.}. \quad (4.301)$$

У критичній точці  $K$  за рівнянням Гіббса–Планка маємо співвідношення:

$$\left( \frac{dp}{dT} \right)_{кр.} = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{V_{кр.}}^S = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{U_{кр.}}^S = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{H_{кр.}}^S = \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_{S_{кр.}}^S, \quad (4.302)$$

з якого витікає, що:

- 1) лінія насичення  $p_s = f(t)$  плавно переходить в ізохору  $V_{кр.} = \text{const}$ ;
- 2) лінії  $V_{кр.} = \text{const}$ ,  $U_{кр.} = \text{const}$ ,  $H_{кр.} = \text{const}$  і  $S_{кр.} = \text{const}$  тотожні

$$p_{V_{кр.}}^S = f(T), \quad p_{U_{кр.}}^S = \psi(T), \quad p_{H_{кр.}}^S = \varphi(T), \quad p_{S_{кр.}}^S = \xi(T) \quad (4.303)$$

і мають спільну дотичну;

$$3) \text{ у критичній точці } K: \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_{T_K} = 0, \quad (4.304)$$

$$\text{а так як} \quad \left( \frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \quad (4.305)$$

то  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V^{кр.} = 0$ , тобто кривина ізохори в точці  $K$  дорівнює нулю (ізохора в

околії точки  $K$  є пряма лінія); у закритичній ділянці  $\left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \neq 0$ ;

4) за експериментальними даними прямою є і крива насичення в критичній точці;

$$\left( \frac{d^2 p}{dT^2} \right)_{кр.} = 0: \text{ з цього витікає, що}$$

Таблиця 4.5

Теплоємності  $C_p$  і  $C_v$  води при атмосферному тиску

$t, ^\circ\text{C}$	$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$C_v, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$(C_p - C_v), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
0	1,008	1,008	>0,001
10	1,001	1,000	0,001
20	0,999	0,992	0,007
30	0,998	0,984	0,014
40	0,998	0,974	0,024
50	0,999	0,963	0,036
60	0,999	0,951	0,048
70	1,001	0,939	0,062
80	1,002	0,926	0,076
90	1,004	0,913	0,091
100	1,007	0,900	0,107

$$\left. \begin{aligned} \left( \frac{\partial^3 p}{\partial T^3} \right)_{V_K} &= 0; \\ \left( \frac{\partial^4 p}{\partial T^4} \right)_{V_K} &= 0, \end{aligned} \right\} \quad (4.306)$$

тобто точка  $K$  дійсно є характеристичною (особливою) точкою.

5) однозначної відповіді немає на питання: чи дорівнює нулю, чи має кінцеве значення третя  $\left( \frac{\partial^3 p}{\partial v^3} \right)_T^{кр.}$  і наступні похідні?

#### 4.10. Теплоємність твердих тіл

За класичними формулами

$$C_p = \frac{dH}{dT}; \quad C_v = \frac{dU}{dT}, \quad (4.307)$$

і враховуючи те, що для твердих тіл  $C_p \approx C_v$ , розрахунок зводиться до знаходження внутрішньої енергії або ентальпії:

$$C_p \approx C_v = \frac{dH}{dT} \approx \frac{dU}{dT} = f(p, V, T). \quad (4.308)$$

##### 4.10.1. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Пті

За класичною молекулярно-кінетичною теорією розрахунки теплоємності ґрунтуються на законі рівномірного розподілу енергії за ступенями вільностей коливань атомів у вузлах ґратки ідеального кристалу елементу.

Кристалу, що складається з  $N$  атомів, приписують  $3\mathcal{M}$  коливальних ступенів вільностей атомів вузлів кристалічної ґратки, на кожному з яких припадає енергія  $kT$ .

Всього атом кристалу елемента має  $z=3$  коливальних ступенів вільностей і атомність його  $\mathcal{M}=1$ , тоді  $z \cdot \mathcal{M}=3$  коливальних ступенів вільностей. Звідки

$$dU_\mu = 3 \cdot N_A \cdot k dT, \quad (5.309)$$

тоді (за новими даними  $N_A$  і  $k$ ):

$$C_\mu = \frac{dU_\mu}{dT} = 3 \cdot N_A \cdot k = 3 \cdot 6,0220978 \cdot 10^{23} \cdot 1,38064845 \cdot 10^{-23} \left[ \text{моль}^{-1} \right] \left[ \text{Дж} \cdot \text{К}^{-1} \right] =$$

$$= 24,94319998 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \text{const.}$$

З іншого боку  $dU_\mu = 3R_\mu dT$ , експериментально, а потім методами молекулярно-кінетичної теорії доведено, що при середніх і високих температурах (вище кімнатних) масова теплоємність твердого тіла дорівнює приблизно:

$$C_\mu = 3R = \text{const} \quad (4.310)$$

Відповідно мольна теплоємність буде дорівнювати

$$\mu C_\nu = \mu 3R$$

$$C_{\mu V} = 3R_\mu = 3 \cdot 8,3144 \pm 0,0026 = 24,9432 \pm 0,0078 \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \text{const.} \quad (4.311)$$

На відміну від хемічних сполук, хемічні елементи у твердій фазі знаходяться в атомарному стані, навіть у тих випадках, коли в газовій фазі атоми даного елемента утворюють молекулу, наприклад  $\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2$ , тому при розрахунках  $C_{\mu V}$  величину  $R_\mu$  необхідно ділити не на молекулярну, а на атомну масу. На кожному ступіні вільностей коливального руху (потенціальної та коливальної частин) атомів кристалу елемента у ізохорній мольній теплоємності припадає величина, яка чисельно дорівнює універсальній газовій сталій  $R_\mu$ .

**Закон Дюлонга і Пті (1819р.):** при кімнатних температурах для елементів з атомною масою, що більша за атомну масу калію, добуток теплоємності на атомну масу є величина стала.

**Зауваги до означених співвідношень:**

- 1) у дійсності  $C_{\mu V}(T) = \text{const}$  це є лише границя, до якої прагне теплоємність речовини

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{\mu V} \rightarrow 3 \cdot R_\mu = 3 \cdot N_A \cdot k; \quad (4.312)$$

- 2) ці значення теплоємностей кристалів елементів добре узгоджуються з експериментальними даними для багатьох твердих тіл від кімнатних до достатньо високих температур, але закон носить наближений характер;

3) закон Дюлонга і Пті виконується для деяких речовин з атомністю  $N = 1, 2, 3$ , наприклад:

$$\begin{array}{ll} N = 1 & \text{Me} \\ N = 2 & \text{NaCl} \\ N = 3 & \text{PbCl}_2; \end{array}$$

- 4) закон Дюлонга і Пті не працює для твердих тіл, в яких відбуваються фазові перетворення: перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу, з феромагнетика у парамагнетик, із напівпровідника у звичайний провідник; у точках фазових переходів теплоємність і коефіцієнт термічного розширення проходять через гострий максимум;
- 5) для деяких простих речовин (елементів, наприклад для алмазу і бору) і складних речовин спостерігається значне відхилення від закону Дюлонга і Пті при кімнатних і високих температурах ( $C_{mV} \approx 7,33$  та  $11,73$  Дж/(моль·К) для алмазу та бору відповідно);
- 6) закон не враховує залежність теплоємності від температури;
- 7) при низьких температурах теплоємності твердих тіл мають значно менші значення, ніж  $25$  Дж/(моль·К), при  $T \rightarrow 0\text{K}$  закон Дюлонга і Пті перестає працювати, особливо при  $T \leq \theta$ , де  $\theta$  – характеристична температура Дебая:

$$\theta = \frac{\hbar \nu_{\max}}{k}, \quad (4.313)$$

де  $\nu_{\max}$  – максимально можлива частота власних коливань атомів (йонів) твердого тіла.

Відхилення від закону тим суттєві, чим ближче  $T$  до  $T_0 = 0\text{K}$ . Характеристичні температури Дебая  $\theta$  [К] для більшості елементів лежать в межах  $100\text{--}400\text{K}$  (для Be  $\theta = 1160\text{K}$ , для алмазу  $\theta = 1860$  (1850)К, а для молекулярних кристалів  $\theta \approx 10\text{K}$  – це аномально низькі величини). За різними джерелами інформації  $\theta$  лежать в межах:

Hg	$\theta = (60 - 90)\text{K}$	W	$\theta = 310$ (270)К
K	$\theta = 100\text{K}$	Cu	$\theta = 315$ (339)К
Na	$\theta = 150$ (160)К	Ni	$\theta = 370\text{K}$
Au	$\theta = 170\text{K}$	Al	$\theta = 390\text{K}$
Sn (сіра)	$\theta = (212)\text{K}$	Fe	$\theta = 420$ (467)К
Ge	$\theta = 290$ (366)К	Si	$\theta = (658)\text{K}$
	Ag	$\theta = 215$ (225)К	
	AgBr	$\theta = (150)\text{K}$	
	NaCl	$\theta = (320)\text{K}$	

(без дужок і в дужках приведені дані з різних джерел інформації).

- 8) закон Дюлонга і Пті не враховує електронну теплоємність, що пов'язана з рухом вільних електронів, так що сумарна теплоємність твердих тіл складається із коливальної та електронної складових:

$$C = C_K(T^3) + C_e(T). \quad (4.314)$$



### 5.10.2. Квантова теорія Дебая

1. А. Айнштайн (1907р.) розглянув кристал елементу як сукупність атомних лінійних осциляторів, які коливаються з однаковою власною частотою і володіють середньою енергією, яка розраховується за формулою Планка:

$$\bar{E} = \frac{\hbar\nu}{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right) - 1} = \frac{\hbar\nu}{\exp(x) - 1} < kT, \quad (4.315)$$

де  $\hbar$  – універсальна стала Планка ( $\hbar = 6,626176(50) \cdot 10^{-34}$  [Дж·с];

$k$  – стала Больцмана ( $k = 1,380648(45) \cdot 10^{-23}$  [Дж/К];

$T$  – абсолютна температура, [К];

$\nu$  – частота коливань атомів у кристалічній ґратці [ $s^{-1}$ ];

$x = \frac{\hbar\nu}{kT}$  (безрозмірна величина);

$\bar{E}$  [Дж].

Для простих тіл із слабкими міжатомними зв'язками (Ag, Cu) решіткові коливання мають низькі частоти, які повністю збуджені вже при кімнатних температурах. У спектрах інших тіл (наприклад, алмаз, графіт) є високі частоти, які при кімнатних температурах збуджені не повністю.

Але виявилось, що допущення А. Айнштейна про атомні лінійні осцилятори, які коливаються з однаковою частотою, є грубим наближенням. Теплоємність твердих тіл залежить від температури не лише при низьких, але й високих температурах.

2. Більш точну залежність теплоємності від температури дала теорія П. Дебая. Дебай розглянув атом кристалу елементу як гармонійний осцилятор, який коливається в діапазоні частот ( $\nu, \nu+d\nu$ ) з максимальною характеристичною частотою  $\nu_{\max}$ . Кристал розглянуто як суцільне середовище – тривимірний пружний континуум (утворення, яке володіє властивостями неперервності), в якому розповсюджуються пружні хвилі, а коливання атомів взаємопов'язані. Тут формула Планка застосована не для окремих коливань частинок, а для всього континууму. Система коливань континууму співставлена з системою квазічастинок, що рухаються, – фононів. Приписавши кожному фонону енергію  $E_0$  і, знаючи густину станів у спектрі частот, Дебай знайшов внутрішню енергію кристалу (принаймні ту частину, що залежить від температури):

$$dU_{\mu} = \bar{E}_0 dz = \frac{\hbar\nu}{\exp\frac{\hbar\nu}{kT} - 1} dz, \quad (4.316)$$

де  $dz$  – число станів в діапазоні частот ( $\nu, \nu + d\nu$ ).

Дебай апроксимував параболічною функцією частотні спектри твердих тіл, обіравши її на  $\nu_{\max}$  (максимально можлива частота, яка залежить від природи тіла):

$$dz = 9N \left( \frac{v^2}{v_{\max}^3} \right) dv; \quad (4.317)$$

$$du_{\mu} = \frac{\hbar v}{\exp \frac{\hbar v}{kT} - 1} \cdot 9N \left( \frac{v^2}{v_{\max}^3} \right) dv. \quad (4.318)$$

Тоді, після інтегрування

$$u_{\mu} = \frac{9N}{v_{\max}^3} \int_0^{v_{\max}} \frac{\hbar v^3}{\exp \left( \frac{\hbar v}{kT} \right) - 1} dv. \quad (4.319)$$

Позначимо  $\frac{\hbar v}{kT} = x$  і приведемо (4.319) до вигляду:

$$u_{\mu} = 9NkT \left( \frac{kT}{\hbar v_{\max}} \right)^3 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}. \quad (4.320)$$

Продиференціюємо  $U_{\mu}$  за  $T$ :

$$c_{\mu V} = \left( \frac{\partial U_{\mu}}{\partial T} \right)_V = 3R_{\mu} \left[ 12 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3 \left( \frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta}{T} \right) - 1} \right]. \quad (4.321)$$

Вираз у квадратних дужках носить назву функції Дебая:

$$D \left( \frac{T}{\theta} \right) = 12 \left( \frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3 \left( \frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta}{T} \right) - 1}. \quad (4.322)$$

Тоді

$$\left. \begin{aligned} c_V &= 3R D \left( \frac{T}{\theta} \right) \\ c_{\mu V} &= 3R_{\mu} D \left( \frac{T}{\theta} \right). \end{aligned} \right\} \quad (4.323)$$

Проведемо аналіз рівняння (5.323):

**1)** при  $T \gg \theta$   $T \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow 0$ , то, розкладаючи функцію  $\exp(x)$  у ряд Макларена

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + R_n(x) \quad (4.324)$$

і, обмежувачись двома членами цього ряду, отримаємо, що

$$\lim_{T/\theta \rightarrow \infty} D \left( \frac{T}{\theta} \right) \rightarrow 1,$$

тобто рівняння (4.323) вироджується в рівняння Дюлонга і Пті (4.311), яке у цьому випадку є граничним для рівняння Дебая: при  $T \rightarrow \infty$   $C_{\mu V}(T) = 3R_{\mu} = \text{const}$ , тобто рівняння Дебая (як і Дюлонга і Пті) не описує точно теплоємну поведінку твердого тіла в залежності від температури при високих температурах, але, разом з тим, рівняння (4.323) добре

узгоджується з експериментальними даними. Залежність зведеної атомної теплоємності  $C_V/R$  твердих тіл від зведеної температури  $T/\Theta$  приведена на рис. 4.11. Як видно з рис. 4.11, при високих зведених температурах крива асимптотично прагне  $C_V/R \rightarrow 3$ , що відповідає закону Дюлонга і Пті та теорії Айнштейна;

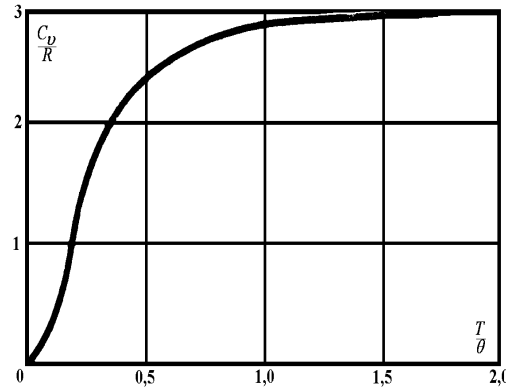


Рис. 4.11. Залежність атомарної теплоємності від температури

2) при  $T \ll \theta$   $T \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow \infty$ , розкладаючи інтеграл (4.321) на частини або розглядаючи підінтегральний вираз як ряд з безкінечною кількістю членів і визначаючи суму цього ряду, вираз (4.321) набуде вигляду:

$$\text{або} \quad \left. \begin{aligned} c_V &= \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 233,782 R \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \\ c_{\mu V} &= \frac{12\pi^4}{5} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 = 1943,756 R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \end{aligned} \right\} \quad (4.325)$$

тобто (на відміну від рівняння Дюлонга і Пті  $C_V(T) = 3R = \text{const}$ ,  $C_{\mu V}(T) = 3R_{\mu} = \text{const}$ )  $C_V \sim f(T^3)$ , що добре узгоджується з експериментальними даними;

3) у проміжку  $T \ll \theta \dots T \gg \theta$  коливальна частина в  $C_V$  однакова для всіх кристалічних і аморфних тіл, і теплоємність визначається розподілом частот у спектрах твердих тіл, тобто індивідуальними їх властивостями;

4) рівняння Дебая правдиве для кристалів елементів і простих тіл, але для складних тіл (наприклад, для анізотропних кристалів) воно не працює;

5) при температурах дуже близьких до абсолютного нуля послаблюється коливальна частина теплоємності і з'являються нові складові.

$$\text{Так при} \quad T \ll \theta \left(\frac{\hbar\theta}{E_{\phi}}\right)^{\frac{1}{2}}, \quad (4.326)$$

де  $E_\Phi$  – енергія Фермі. Основний внесок у  $C_{\mu V}$  вносять електрони провідності

$$C_{\mu V}^e = 3R_\mu \left( \frac{\kappa T}{2E^*} \right) = \gamma T, \quad (4.327)$$

де  $E^*$  – енергія збудження електронів відповідного рівня в інтервалі  $0 \dots \kappa T$ , які обмінюються цією енергією з атомами (йонами) у вузлах ґратки

за законом  $C_{\mu V}^e \approx f(T) \gg C_{\mu V}^{КОЛ} \approx f\left(\frac{T}{\theta}\right)^3$  при  $0 \dots \theta \left(\frac{\kappa\theta}{E_\Phi}\right)^{\frac{1}{2}}$ . (4.328)

Таким чином:

$$C_{\mu V} = C_{\mu V}^{КОЛ} + C_{\mu V}^e = 3R_\mu D\left(\frac{T}{\theta}\right) + \gamma T = \frac{12\pi}{5} R_\mu \left(\frac{T}{\theta}\right)^3 + \frac{3}{2} R_\mu \frac{\kappa T}{E^*}. \quad (4.329)$$

Для феритів при  $T \ll \frac{\theta^2}{\theta_K}$  (де  $\theta_K$  – температура фазового переходу II роду – температура Кюрі) у  $C_{\mu V}$  починають вносити свою частку спінові хвилі – це так звана магنونна частина теплоємності;

6) рівняння Дебая не описує залежність теплоємності від температури для тіл з фазовим переходом другого роду в момент самого фазового переходу, бо, наприклад, в момент переходу He (I) → He (II), переходу феромагнетика у парамагнетик або антиферомагнетик, полярної фази сегнетоелектрика у неполярну, алотропних видозмін, аморфних полімерів зі стану скла до високоеластичного стану або плавлення кристалічних полімерів, теплоємність змінюється стрибком;

7) для полімерів рівняння, що описують залежність теплоємності від температури, мають вигляд:

при $T \geq 73 \text{ К}$	$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{K_t};$
при $T < 10-15 \text{ К}$	$C_v \approx \alpha T^3;$
при $T = 50-150 \text{ К}$	$C_v \sim f(T)$ або $C_v \sim f(\sqrt{T});$
при $T = -50 \dots +200^\circ\text{С}$	$C_v \sim f(T);$

8) для приблизної оцінки теплоємності твердих хемічних сполук використовують правило Коппа-Неймана, у відповідності з яким мольна теплоємність твердої хемічної сполуки дорівнює сумі атомних теплоємностей елементів, атоми яких входять у склад молекули даної сполуки.

#### ★ 4.10.3. Теплоємність шарових структур

Теорія Дебая описує тривимірний континуум (гомодинамічні структури), для яких характерна ізотропія силових сталих. **Тарасов В. В.** використав підхід Дебая до двовимірного і одновимірного континуумів,

(гетеродинамічних структур), для яких характерна анізотропія силових сталих. При цьому тривимірний континуум розглядався як граничний для двовимірного.

#### 4.10.3.1. Структура невзаємодіючих шарів

Для густини станів Тарасов В.В. взяв інші формули, ніж П. Дебай:

$$dz = 6N \left( \frac{v}{v_{\max}^2} \right) dv; \quad (4.330)$$

$$dU_{\mu} = \overline{E_0} dz = \frac{\hbar v}{\exp \frac{\hbar v}{kT} - 1} 6N \left( \frac{v}{v_{\max}^2} \right) dv. \quad (4.331)$$

Проінтегруємо (4.331), враховуючи  $\theta = \frac{\hbar v_{\max}}{k}$  і  $x = \frac{\hbar v}{kT}$ , отримаємо:

$$U = \frac{6N}{v_{\max}^2} \int_0^{v_{\max}} \frac{\hbar v^2 dv}{\exp \frac{\hbar v}{kT} - 1} = 6NkT \left( \frac{kT}{\hbar v_{\max}} \right)^2 \int_0^{X_{\max}} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} = \quad (4.332)$$

$$= 6R_{\mu} T \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{X_{\max}} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1},$$

де  $\theta$  – характеристична температура двовимірного континууму.

Продиференціюємо  $U_{\mu}$  по  $T$ , враховуючи  $\theta = \frac{\hbar v_{\max}}{k}$ , отримаємо:

$$C_{\mu V} = \left( \frac{\partial U_{\mu}}{\partial T} \right)_V = 3R_{\mu} \left[ 6 \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{T/\theta} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2(T/\theta)}{\exp(T/\theta) - 1} \right]. \quad (4.333)$$

Вираз у квадратних дужках:

$$Ta_2 \left( \frac{T}{\theta} \right) = 6 \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{T/\theta} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2(T/\theta)}{\exp(T/\theta) - 1}$$

називають функцією Тарасова для двовимірного континууму, тоді (4.333) набуде вигляду:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} Ta_2 \left( \frac{T}{\theta} \right). \quad (4.334)$$

Аналіз цього рівняння приводить до того, що

1) при  $T \gg \theta$   $T \rightarrow \infty$ ,  $x \rightarrow 0$ , то, розкладаючи  $\exp(x)$  (4.333) у ряд Макларена і обмежуючись двома членами цього ряду, отримаємо, що

$Ta_2 \left( \frac{T}{\theta} \right) \rightarrow 1$ , тобто рівняння (4.334) при високих температурах набуде

вигляду рівняння Дюлонга і Пті:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} = \text{const};$$

2) при  $T \ll \theta$ ,  $T \rightarrow 0$ ,  $x \rightarrow \infty$ , розкладаючи інтеграл (4.333) по частинах або представляючи підінтегральний вираз як ряд з безкінечною кількістю членів і визначаючи суму цього ряду, отримаємо:

$$c_{\mu V} = \frac{6\pi^3}{4} R_{\mu} \left( \frac{T}{\theta} \right)^2 = 386,697 \left( \frac{T}{\theta} \right)^2, \quad (5.335)$$

тобто  $C_{\mu V} \sim f(T^2)$ , а не як  $C_{\mu V} \sim f(T^3)$  за П. Дебаєм.

#### 4.10.3.2. Структура із взаємодіючими шарами

Частотний спектр для цих структур В.В. Тарасов розділив на дві частини:

- 1) коливання двовимірного континууму, що займає ділянку високочастотного спектру ( $\nu_{\max} \dots \nu_1$ );
- 2) коливання системи взаємозв'язаних між собою двовимірних континуумів, яка коливається за законами тривимірного континууму і що займає ділянку низькочастотного спектру ( $\nu_1 \dots 0$ ).

У цих двох ділянках частотного спектру щільність станів буде:

$$\text{для двовимірного континууму } dz_1 = 6N_1 \left( \frac{\nu_1}{\nu_{\max}^2} \right) d\nu; \quad (4.336)$$

$$\text{для тривимірного континууму } dz_2 = 9N_2 \left( \frac{\nu_1}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu; \quad (4.337)$$

разом

$$dz = \frac{6N_1}{\nu_{\max}^2 - \nu_1^2} \nu d\nu + \frac{9N_2}{\nu_1^3} \nu^2 d\nu, \quad (4.338)$$

де  $3N_1 + 3N_2 = 3N$ . При цьому

$$3N_1 = 3N \left[ 1 - \left( \frac{\nu_1}{\nu_{\max}} \right)^2 \right]$$

$$3N_2 = 3N \left( \frac{\nu_1}{\nu_{\max}} \right)^2.$$

Введемо означення:

$$\left. \begin{aligned} \theta_2 &= \frac{\hbar \nu_{\max}}{k} \\ \theta_3 &= \frac{\hbar \nu_1}{k} \\ x &= \frac{\hbar \nu}{kT} \end{aligned} \right\}, \quad (4.339)$$

де  $\theta_2$  і  $\theta_3$  – характеристичні температури відповідно для двовимірного континуума і системи взаємопов'язаних між собою двовимірних континуумів, яка коливається за законами тривимірного континуума.

З урахуванням (4.339) співвідношення (4.338) набуде вигляду:

$$dz = 3N \left( \frac{T}{\theta_2} \right)^2 \left[ 2x dx + 3x^2 dx \left( \frac{T}{\theta_3} \right) \right]. \quad (4.340)$$

Тоді

$$dU_\mu = 3R_\mu T \left( \frac{T}{\theta_2} \right)^2 \frac{2x^2 dx + 3x^3 dx \left( \frac{T}{\theta_3} \right)}{\exp(x) - 1}. \quad (5.341)$$

Після інтегрування (4.341) набуде вигляду:

$$\begin{aligned} U_\mu &= 6R_\mu T \left( \frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_{\theta_3/T}^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} + 9R_\mu \left( \frac{T^4}{\theta_2^2 \cdot \theta_3} \right) \cdot \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \\ &= 6R_\mu T \left( \frac{T}{\theta_2} \right)^2 \left\{ \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} \right\} + 9R_\mu \left( \frac{T^4}{\theta_2^2 \cdot \theta_3} \right) \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} \quad (4.342) \end{aligned}$$

Продиференціюємо  $U_\mu$  за  $T$ :

$$\begin{aligned} C_{\mu V} = \left( \frac{\partial U_\mu}{\partial T} \right)_V &= 3R_\mu \left\{ \left[ 6 \left( \frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left( \frac{\theta_2}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta_2}{T} \right) - 1} \right] - \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[ 6 \left( \frac{T}{\theta_3} \right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left( \frac{\theta_3}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta_3}{T} \right) - 1} \right] + \right. \\ &\quad \left. - \left( \frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[ 6 \left( \frac{T}{\theta_3} \right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left( \frac{\theta_3}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta_3}{T} \right) - 1} \right] + \right\} \quad (4.343) \end{aligned}$$

Позначимо вирази у квадратних дужках так:

$$\begin{aligned} 4Ta_2 \left( \frac{T}{\theta_2} \right) &= 6 \left( \frac{T}{\theta_2} \right)^2 \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left( \frac{\theta_2}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta_2}{T} \right) - 1}; \\ Ta_2 \left( \frac{T}{\theta_3} \right) &= 6 \left( \frac{T}{\theta_3} \right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2 \left( \frac{\theta_3}{T} \right)}{\exp \left( \frac{\theta_3}{T} \right) - 1}; \end{aligned}$$

$$Ta_3\left(\frac{T}{\theta_3}\right) = 12\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1},$$

тоді отримаємо вираз (4.343) у вигляді:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} \left\{ Ta_2\left(\frac{T}{\theta_2}\right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \left[ Ta_2\left(\frac{T}{\theta_3}\right) - Ta_3\left(\frac{T}{\theta_3}\right) \right] \right\}. \quad (4.344)$$

Аналіз (4.344) приводить до таких результатів:

- 1) при  $T \gg \theta_{2,3}$  вираз (4.344), що міститься у фігурних дужках, прагне до 1, то  $C_{\mu V} = 3R_{\mu}$  (формула Дюлонга і Пті);
- 2) при  $T \ll \theta_{2,3}$  вираз (4.344) переходить у формулу Дебая:

$$C_{\mu V} = 233,782R_{\mu} \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \cdot \left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 = 1943,756R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta_{2,3}}\right)^3, \quad (4.345)$$

де  $\theta_{2,3} = \theta_2^{2/3} \cdot \theta_3^{1/3}$  – зведена температура Дебая.

При низьких температурах для таких структур зростає роль низькочастотних коливань, а високочастотні коливання майже не збуджуються, у результаті чого шарова структура при низьких температурах поводить себе більш гомодинамічно, що і відбивається у формулі (4.345), яка правдива при  $T \ll \theta_{2,3}$ . При великій різниці характеристичних температур  $\theta_2$  і  $\theta_3$  за ділянкою температур  $\theta_{2,3} \gg T$  з боку більш високих температур спостерігається відхилення  $C_{\mu V} \sim f(T^3)$  до  $C_{\mu V} \sim f(T^2)$ , бо вираз (4.344) прагне до мінімуму.

Як бачимо, для шарових структур введено дві характеристичні температури Дебая  $\theta_2 = \theta_{\perp}$  і  $\theta_3 = \theta_{\parallel}$ , які характеризують коливання у напрямку гексагональної вісі і у напрямку перпендикулярної до неї відповідно. Так, знайдемо, що для шарових структур графітів:

$$\theta_2 = \theta_{\perp} = 2100 - 2500 \text{ К};$$

$$\theta_3 = \theta_{\parallel} = 600 - 900 \text{ К},$$

що підтвердили експериментальні дані для графітів:

Магнуса	$\theta_{\perp} = 2280 \text{ К};$	$\theta_{\parallel} = 760 \text{ К};$
---------	------------------------------------	---------------------------------------

Герні	$\theta_{\perp} = 2100 \text{ К};$	$\theta_{\parallel} = 614 \text{ К};$
-------	------------------------------------	---------------------------------------

Крамхансла і Брукса	$\theta_{\perp} = 2500 \text{ К};$	$\theta_{\parallel} = 900 \text{ К}.$
---------------------	------------------------------------	---------------------------------------