

УДК 544; 541.1(075.8)

Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин

## Фізична хемія: 1. Хемічна термодинаміка (курс лекцій): 5. Теоретичні основи та прикладні аспекти теплоємності

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,  
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

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. Теплоємність газів. 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.

Методична розробка призначена для підготовки спеціалістів зі спеціальності «Хемія» в університетах класичного типу. Літ. джерел 209.

**Ключові слова:** фізична хемія, теплоємність, рівняння Майєра, ідеальний газ.

*Методична розробка постуила до редакції 2.09.2009; прийнята до друку 2.10.2009.*

### 5.1. Теплоємність. Означення

#### 5.1.1. Методи обчислення кількості тепла

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

##### 1) внутрішньої енергії $u$

$$\delta q = du + p dv; \quad (5.1)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{v_1}^{v_2} p dv \quad (5.2)$$

##### 2) ентальпії $h$

$$\delta q = dh - v dp; \quad (5.3)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{p_1}^{p_2} v dp \quad (5.4)$$

##### 3) ентропії $s$

$$\delta q = T ds; \quad (5.5)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{s_1}^{s_2} T ds. \quad (5.6)$$

Кількість тепла можна представити відповідною площиною на  $T$ - $s$  діаграмі (рис. 5.1).

Так як  $T \geq 0$ , то з (5.5), (5.6) 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) теплоємності.

#### 5.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності

**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 теллороду (флогістону (від гр. phlogistós- горючий, займистий), в уявленні хеміків XVIII ст. гіпотетичне начало горючості. Згідно вчення про

флогістон (засновник Г.Е. Шталь), всі займісті речовини (дерево, оліва) 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.) – 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 теплоємності.**

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:

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T}. \quad (5.7)$$

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  $dT$ :

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} \text{ [Дж / К]}, \quad (5.8)$$

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

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

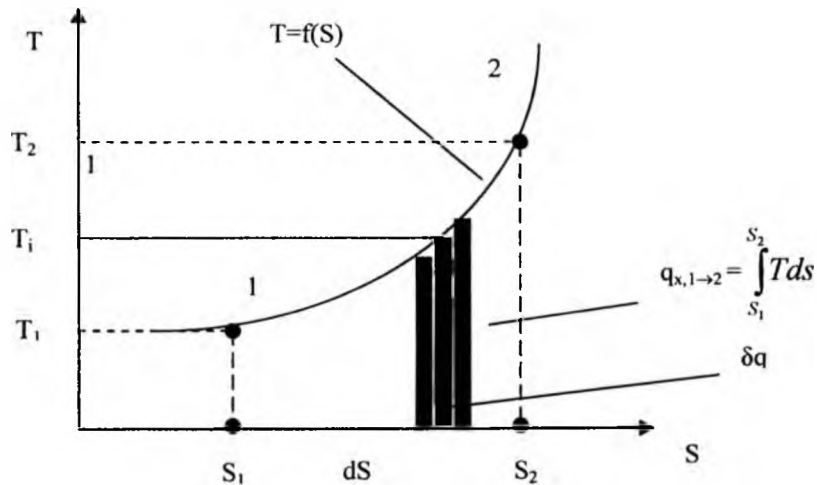


Рис. 5.1. Кількість тепла за T-s діаграмою.

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 (5.8) випливає, що
  - { при  $\delta Q_t > 0$ , то  $C_t \rightarrow +\infty$
  - { при  $\delta Q_t < 0$ , то  $C_t \rightarrow -\infty$ ;
- при  $\delta Q = 0, Q = 0$  і оборотного 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 адиабатний процес оборотний, то  $Q = Q_{\text{вн}} = 0, Q_\Sigma = 0$ , тоді й  $C_s = C_q = 0$ ; якщо адиабатний процес необоротний, то  $Q = 0$ , а  $Q_{\text{вн}} \neq 0$ , тоді й  $Q_\Sigma \neq 0$ .

Для інших процесів:

- якщо
  - {  $\delta Q_x > 0, dT > 0$ , або
  - {  $\delta Q_x < 0, dT < 0$ , то теплоємність  $C_x > 0$ ;
- а якщо
  - {  $\delta Q_x > 0, dT < 0$ , або
  - {  $\delta Q_x < 0, dT > 0$ , то теплоємність  $C_x < 0$ .

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** (віднесено до 1 кг речовини)

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{m dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж} / \text{Кг} \cdot \text{К}] \quad (5.9)$$

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** (віднесено до  $1 \text{ м}^3$  речовини)

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V dT} \quad [\text{Дж} / \text{м}^3 \cdot \text{К}], \quad (5.10)$$

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

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V_n dT} = \frac{\delta q_x}{dT} \quad [\text{Дж} / \text{м}_n^3 \cdot \text{К}]; \quad (5.11)$$

3. **Мольну** (віднесено до 1 моля речовини)

$$C_{\mu x} = \frac{\delta Q_x}{n dT} = \frac{\delta q_{\mu x}}{dT} \quad [\text{Дж} / \text{моль} \cdot \text{К}], \quad (5.12)$$

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 мольною  $C_{\mu x}$  теплоємностями, взявши за ядро масову теплоємність  $C_x$ . Тобто, необхідно знайти множники в рівнянні:

$$C_x = \{?\} \cdot C'_x = \{?\} \cdot C_{\mu x} \quad (5.13)$$

Запишемо розмірності цих величин:

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

Розмірності тотожні, якщо (згідно (5.13)):

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

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

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

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

Тоді рівняння (5.13) набуває вигляду:

$$c_x = v \cdot c'_x = \left( \frac{c_x}{\rho} \right) = \frac{1}{\mu} c_{\mu x} \quad (5.14)$$

5.1.3. **Обчислення кількості тепла за істинною і середньою теплоємностями**

Означення істинної теплоємності використовується для обчислення кількості тепла. З (5.9) випливає, що

$$\delta q_x = c_x dT. \quad (5.15)$$

Для кінцевого процесу  $x$  сумарна кількість тепла дорівнює:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT, \quad (5.16)$$

де  $t$  – температура за шкалою Цельсія.

Якщо  $c_x$  не залежить від температури (рис.5.2), то площа  $F(t_1,1,2,t_2)$  чисельно дорівнює кількості тепла процесу  $x$ :

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_x (t_2 - t_1). \quad (5.17)$$

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

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  $c_x = f(t)$ .

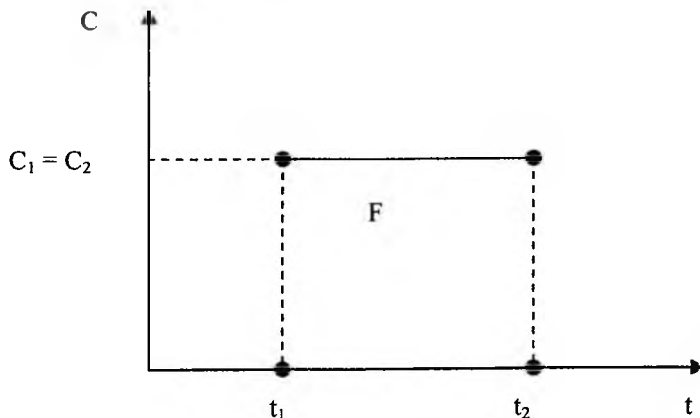


Рис. 5.2. Залежність теплоємності від температури при  $c(t) = \text{const}$ .

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

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^k, \quad (5.18)$$

$$\text{або } c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^{-k}, \quad (5.19)$$

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:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2; \quad (5.20)$$

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}; \quad (5.21)$$

або іноді і першого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t. \quad (5.22)$$

Для (5.22)  $b_0$  і  $b_1$  можна визначити графічно (рис.5.3).

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

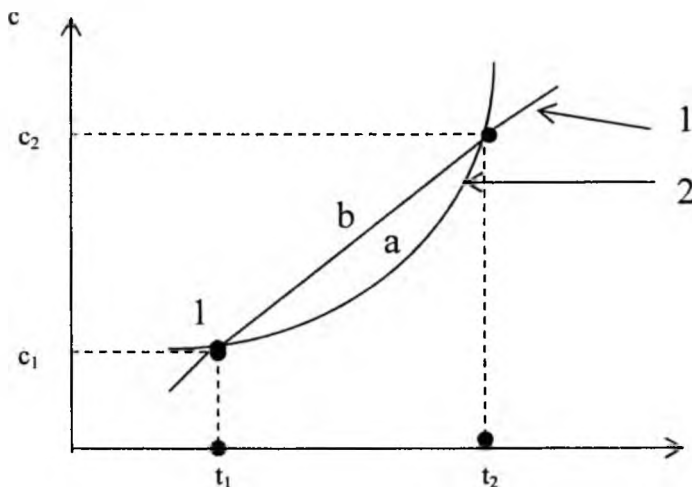


Рис. 5.3. Залежність теплоємності від температури при  $c = \text{var} \neq \text{const}$ :

1 – лінійна залежність; 2 – нелінійна залежність.

з (5.20)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2) dT = n \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^3 - t_1^3) \right]. \quad (5.23)$$

з (5.21)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}) dT = n \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + b_{11} \left( \frac{t_2 - t_1}{t_1 t_2} \right) \right]. \quad (5.22)$$

з (5.22)

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t) dT = n \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) \right] \quad (5.24)$$

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. 5.3):

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1}. \quad (5.25)$$

Вираз (5.25) характеризує в загальному вигляді зв'язок між середньою та істинною теплоємностями. Тоді,

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (5.26)$$

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 (5.16), (5.25), (5.26):

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,0 \rightarrow 2} - q_{x,0 \rightarrow 1}}{t_2 - t_1} = \frac{c_{mx} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{mx} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - c_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \quad (5.27)$$

Таким чином, рівняння (5.27) дозволяє за табличними даними розрахувати значення середньої теплоємності для будь-якого інтервалу

температур. Тоді, з (5.26) витікає розрахунок тепла за допомогою середньої теплоємності:

$$q_{x, 1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1; \quad (5.28)$$

якщо  $p = \text{const}$

$$q_{p, 1 \rightarrow 2} = C_{mp} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mp} \Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1, \quad (5.29)$$

якщо  $v = \text{const}$

$$q_{v, 1 \rightarrow 2} = C_{mv} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mv} \Big|_0^{t_1} t_1 = u_2 - u_1. \quad (5.30)$$

Якщо реперна (характеристична) температура  $t_0 = 298\text{K}$  (точно 298,15K), 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 а (для води  $t_a = 0,01^\circ\text{C}$ ), то

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

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

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

$$C_x = \frac{d[C_{mx} \Big|_{t_a}^{t_2} (t_2 - t_a)]}{dt}. \quad (5.31)$$

За емпіричними розрахунок даними середню теплоємність розраховують за формулою:

$$C_{mt} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} C_p dT;$$

а) за інтерполяційним рівнянням

$$C_p = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3$$

$$C_{mp} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{1}{t_2 - t_1} \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3) dt =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3}(t_2^3 - t_1^3) + \frac{b_{111}}{4}(t_2^4 - t_1^4) \right] =$$

$$= \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ b_0(t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2}(t_2 - t_1)(t_2 + t_1) + \frac{b_{11}}{3}(t_2 - t_1)(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) \right] =$$

$$= b_0 + \frac{b_1}{2}(t_1 + t_2) + \frac{b_{11}}{3}(t_1^2 + t_1 t_2 + t_2^2) + \frac{b_{111}}{4}(t_1 + t_2)(t_1^2 + t_2^2);$$

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  $C_x = b_0 + b_1 t$

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

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  $q_{x, 1 \rightarrow 2} > q_{x, 3 \rightarrow 4}$ .

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

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей показано на рис.5.3 в координатах  $c-t$  [тут площа

$$F(t_1, 1, a, 2, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT = q_{x, 1 \rightarrow 2} \approx F(t_1, 1, b, 2, t_2) =$$

$$= c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) ], \text{ а на рис. 5.5 в координатах } q-t.$$

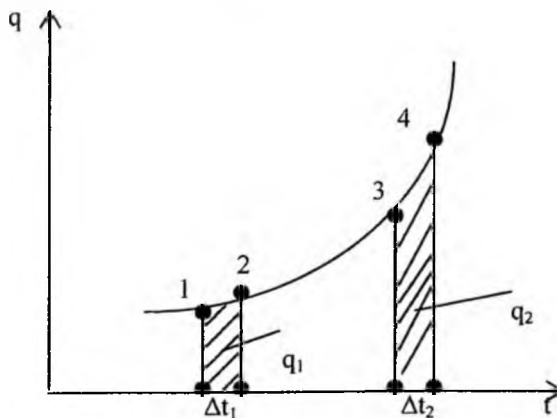


Рис. 5.4. Залежність кількості тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу.

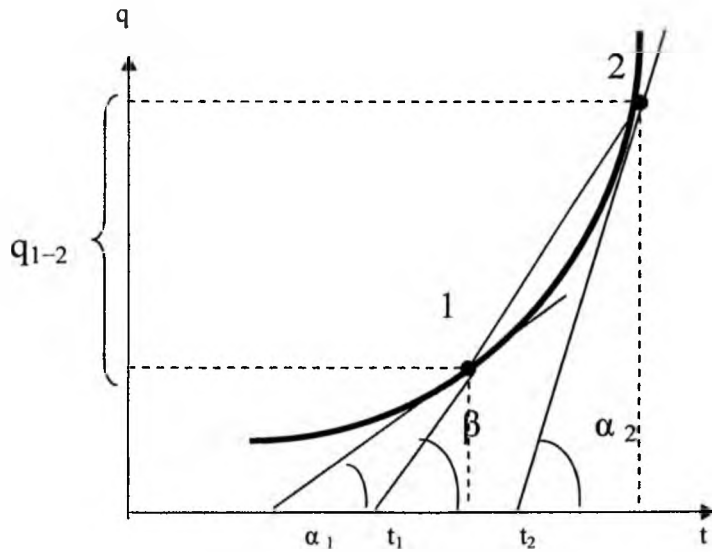


Рис. 5.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах  $q-t$ .

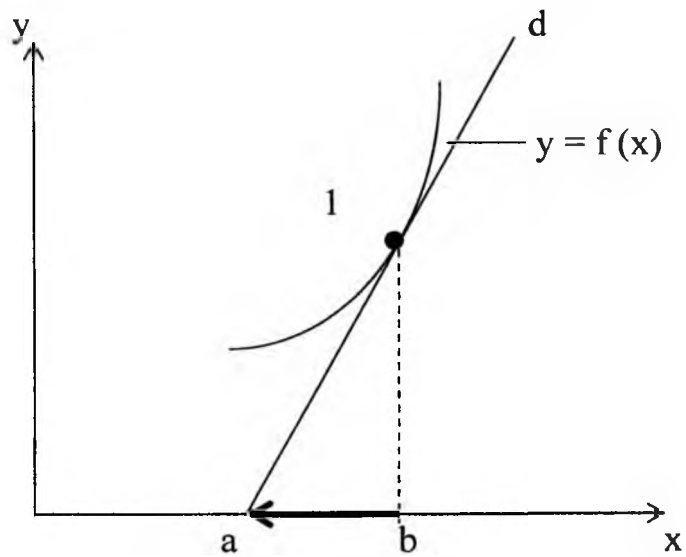


Рис. 5.6. Визначення піддотичної до кривої  $y = f(x)$  в точці 1:  $ad$  – дотична,  $ba$  – під дотична.

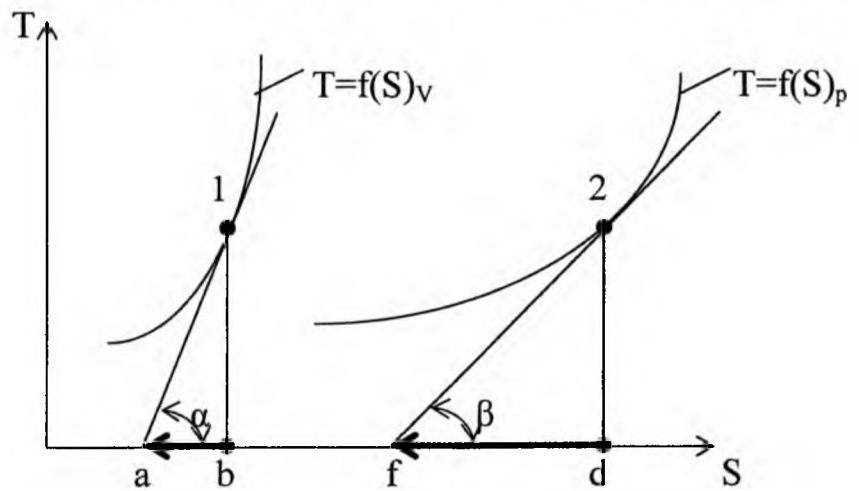


Рис. 5.7. Геометричні образи ізохорної ( $|ba|$ ) та ізобарної ( $|df|$ ) теплоємностей.

У зв'язку із нелінійною залежністю  $C = f(t)$  крива  $q = g(t)$  не є прямою лінією, то середня теплоємність на рис. 5.5 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.

## 5.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра

### 5.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей

Визначимо геометричний образ теплоємності в T-S координатах. З математичного аналізу відомо, що піддотичною до кривої  $y = f(x)$  в точці I є направлений відрізок **ba** (рис.5.6), абсолютна величина якого дорівнює відношенню значення функції до її першої похідної в цій точці:

$$|\overline{ba}| = \left| \frac{y(x_1)}{y'(x_1)} \right| = \frac{y(x_1)}{y'(x_1)}$$

Це визначення прикладемо до T-s діаграми процесів  $v = \text{const}$  і  $p = \text{const}$  (рис.5.7).

З рис. 5.7 видно, що піддотична **ba** до кривої  $T=f(S)_V$  для ізохорного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

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

а піддотична **df** до кривої  $T=f(S)_P$  для ізобарного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

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

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. 5.7):

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

Так як  $C_P > C_V$ , то  $T/C_P < T/C_V$ , тоді й  $\text{tg } \beta < \text{tg } \alpha$ , 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  $\text{tg } \alpha = T/C_t \rightarrow 0$ ,  $\alpha \rightarrow 0 \dots^\circ$ ; для адіабатного процесу ( $q = 0$ )  $C_s \rightarrow 0$ , тоді  $\text{tg } \alpha = T/C_s \rightarrow \infty$ ,  $\alpha \rightarrow 90 \dots^\circ$ .

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.

## 5.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

### 5.2.2.1. 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

$$\delta q = du + p dv \quad (5.32)$$

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

$$\delta q_V = du \quad (5.33)$$

і далі

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

Для ідеального газу

$$c_V = \frac{du}{dT} \quad (5.34)$$

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

$$\delta q_V = c_V dT = du; \quad (5.35)$$

$$du = c_V dT; \quad (5.36)$$

б) із другої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta q = dh - v dp \quad (5.37)$$

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

$$\delta q_P = dh$$

і далі

$$\frac{\delta q_P}{dT} = c_P = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P \quad (5.38)$$

Для ідеального газу

$$c_P = \frac{dh}{dT}$$

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

$$\delta q_P = c_P dT = dh; \quad (5.39)$$

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

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

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

$$h = u + pv \quad (5.41)$$

$$dh = du + d(pv) \quad (5.42)$$

Продиференціюємо рівняння (5.42) за температурою:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT} \quad (5.43)$$

Для ідеального газу

$$\frac{dh}{dT} = c_P, \quad \frac{du}{dT} = c_V, \quad \text{а з рівняння Карно-Клапейрона } pv = RT \text{ (де } R \text{ – питома газова стала),}$$

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

тоді  $c_p = c_v + R$ , або

$$c_p - c_v = R. \quad (5.44)$$

Співвідношення (5.44) називається *рівнянням Майєра* (1842р.)

Рівняння (5.44) отримано для масових теплоємностей і  $m=1\text{кг}$ . Для  $m$  кг газу (5.44) має вигляд:

$$mc_p - mc_v = mR \\ c_p - c_v = mR. \quad (5.45)$$

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

а) для **об'ємних теплоємностей**, виходячи з того, що  $c_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ ,  $c_v \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ ,  $R \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right]$ , 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 (5.44) необхідно помножити на  $\rho$  або  $1/v$ :

$$\rho \cdot c_p - \rho \cdot c_v = \rho R;$$

$$c \cdot c_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = c'_p \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right];$$

$$c \cdot c_v \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{кг} \cdot \text{К}} \right] \cdot \left[ \frac{\text{кг}}{\text{м}^3} \right] = c'_v \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right];$$

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

$c \cdot R \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{м}^3 \cdot \text{К}} \right]$ , то

$$c'_p - c'_v = \rho R, \quad (5.46)$$

або

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

$$c'_p - c'_v = \frac{1}{v} R, \quad (5.47)$$

де  $c'_p$ ,  $c'_v$  – об'ємні ізобарна та ізохорна теплоємності відповідно.

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

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

Розмірність  $[\text{кг}/\text{моль}]$  відповідає молярній масі  $\mu$ , тоді рівняння (5.44) необхідно помножити на  $\mu$ :

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

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

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

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

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R_{\mu} \quad (5.48)$$

**3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.**

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

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

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

$$R_M = \frac{pdV_{\mu}}{dT} = \left[ \frac{H \cdot \text{м}^3}{\text{м}^2 \cdot \text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \left[ \frac{H \cdot \text{м}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] = \left[ \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right] \text{ чисельно дорівнює } \delta L_p [\text{Дж}].$$

Врахуємо, що  $C_{\text{MV}} = \frac{dU_{\mu}}{dT}$ , а для 1 моля і

$dT=1\text{К}$   $C_{\text{MV}}$  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:

$$C_p = \delta Q_p = dU + \delta L_p; \quad (5.49)$$

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

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

то ізохорна теплоємність  $C_v = \delta Q_v = dU. \quad (5.50)$

З аналізу рівнянь (5.49) і (5.50) 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  $dT=1\text{К}$ ) 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  $dT=1\text{К}$ ), 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 ізентропи – показником оборотної адіабати

$$pV^k = \text{const}. \quad (5.51)$$



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

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

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^\kappa; \quad (5.52)$$

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

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \kappa - 1. \quad (5.53)$$

Так як  $C_p > C_v$ , то  $\kappa > 1$ :

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}; \quad (5.54)$$

З рівняння (5.54), в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише  $C_v$ , яка збільшується із зростанням температури, випливає, що значення  $\kappa$  зменшується із зростанням температури.

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_p}}. \quad (5.55)$$

З (5.54), (5.55) випливає, що

$$C_v = \frac{R}{\kappa - 1}; \quad (5.56)$$

$$C_p = \frac{\kappa}{\kappa - 1} R. \quad (5.57)$$

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

$$\delta Q = dU + pdV = C_v dT + \frac{VpdV}{V} = C_v dT + RT \frac{dV}{V}. \quad (5.58)$$

Для адиабатного процесу  $\delta Q = 0$  і рівняння (5.58) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = 0. \quad (5.59)$$

Після інтегрування рівняння (5.59) при умові, що  $C_v = \text{const}$ :

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = -\frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad (5.60)$$

Отримаємо

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (5.61)$$

$$\text{З (5.56)} \frac{R}{C_v} = \kappa - 1, \text{ то } \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}, \quad (5.62)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2}\right)^{\kappa-1}. \quad (5.63)$$

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

$$\delta Q = dH - Vdp = C_p dT - \frac{pVdp}{p} = C_p dT - RT \frac{dp}{p}. \quad (5.64)$$

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

$$\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_p} \cdot \frac{dp}{p} = 0. \quad (5.65)$$

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

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad (5.66)$$

$$\text{Отримаємо: } \ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (5.67)$$

$$\text{З (4.57)} \frac{R}{C_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa}$$

$$\text{то } \ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (5.68)$$

звідки

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1}\right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (5.69)$$

### 6. Рівняння Лезандра. Термодинамічна та ефективна робота

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV; \quad (5.70)$$

$$\delta Q = dH - Vdp, \quad (5.71)$$

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

$$dU = -pdV; \quad (5.72)$$

$$dH = Vdp. \quad (5.73)$$

$$\text{Так як } C_v = \frac{dU}{dT}; C_p = \frac{dH}{dT}, \quad (5.74)$$

то

$$\kappa = \frac{C_p}{C_v} = \frac{dH}{dU} = -\frac{Vdp}{pdV}. \quad (5.75)$$

З рівняння (5.75) отримаємо рівняння

$$\kappa pdV + Vdp = 0. \quad (5.76)$$

Відомо, що

$$d(pV) = pdV + Vdp. \quad (5.77)$$

З (5.77) витікає

$$Vdp = d(pV) - pdV. \quad (5.78)$$

Внесемо (5.78) в (5.76), отримаємо:

$$\kappa pdV + d(pV) - pdV = 0; \quad (5.79)$$

$$d(pV) + pdV(\kappa - 1) = 0; \quad (5.80)$$

$$pdV = -\frac{d(pV)}{\kappa - 1} \Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_1^2 \frac{d(pV)}{1 - \kappa}. \quad (5.81)$$

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

$$L_{X,1 \rightarrow 2} = -\frac{1}{1 - \kappa} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (5.82)$$

Рівняння (5.77) запишемо так:

$$pdV = d(pV) - Vdp. \quad (5.83)$$

Внесемо (5.83) в (5.76):

$$\kappa [d(pV) - Vdp] + Vdp = 0; \quad (5.84)$$

$$\kappa d(pV) - (\kappa - 1)Vdp = 0; \quad (5.85)$$

$$Vdp = \frac{k}{k-1} d(pV) \Rightarrow$$

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

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі:

$$L_{n,1 \rightarrow 2} = L_{ef,1 \rightarrow 2} = \frac{k}{k-1} (p_1 V_1 - p_2 V_2) \quad (5.86)$$

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  $k$  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:

$$C_v = b_{0v} + b_1 T; \quad (5.87)$$

$$C_p = b_{0p} + b_1 T. \quad (5.88)$$

І нехай при цьому

$$\frac{b_{0p}}{b_{0v}} = \kappa' - 1 \quad (5.89)$$

коефіцієнт, який залежить від температури;

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa'(T) = \frac{b_{0p} + b_1 T}{b_{0v} + b_1 T} - \text{коефіцієнт адіабати};$$

$$R = b_{0p} - b_{0v} = b_{0v}(\kappa' - 1). \quad (5.91)$$

Звідки

$$\frac{R}{C_v} = \frac{b_{0v}(\kappa' - 1)}{b_{0v} + b_1 T} = \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T}. \quad (5.92)$$

У рівняння адіабати (5.59) підставимо вираз (5.92), отримаємо:

$$\frac{dT}{T} + \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T} \frac{dV}{V} = 0; \quad (5.93)$$

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

$$\frac{dT}{T} + \frac{b_1}{b_{0v}} dT + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (5.94)$$

Після інтегрування отримаємо вираз:

$$\ln T + \frac{b_1}{b_{0v}} T + (\kappa' - 1) \ln V = const'; \quad (5.95)$$

$$\ln T + \ln \exp\left(\frac{b_1}{b_{0v}} T\right) + \ln V^{\kappa' - 1} = const'; \quad (5.96)$$

$$\ln(T \cdot \exp\left(\frac{b_1}{b_{0v}} T\right) \cdot V^{\kappa' - 1}) = \ln const'; \quad (5.97)$$

$$T \cdot V^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left(\frac{b_1 T}{b_{0v}}\right) = const. \quad (5.98)$$

Звідки

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa' - 1} \cdot \exp\left[\frac{b_1}{b_{0v}} (T_2 - T_1)\right]. \quad (5.99)$$

Так як  $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$ , то з рівняння (5.98)

отримаємо

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\kappa'} \exp\left[\frac{b_1}{b_{0v} R} (p_2 V_2 - p_1 V_1)\right]. \quad (5.100)$$

### 5.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу

Для неідеального газу

$$u = f(T, v); \quad (5.101)$$

$$h = \varphi(T, p); \quad (5.102)$$

$$C = \psi(x, T, N, p, v, \text{властивостей газу}). \quad (5.103)$$

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

$$c = c_\kappa(\Delta T) + c_n(\Delta V \text{ або } \Delta p), \quad (5.104)$$

де  $c_\kappa$  – 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:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv. \quad (5.105)$$

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

$$dq_x = du + pdv = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T dv + pdv. \quad (5.106)$$

Теплоємність в процесі:

$$c_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{pdv}{dT}. \quad (5.107)$$

При  $v=const$  рівняння (5.107) набуде вигляду:

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v. \quad (5.108)$$

При  $p=const$  рівняння (5.107) набуде вигляду:

$$c_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{pdv}{dT}. \quad (5.109)$$

Виходячи з того, що

$$c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T}\right)_v, \text{ а при } p = const \quad R = \frac{pdv}{dT}, \quad (5.110)$$

вираз (5.109) набуде вигляду рівняння Майєра для неідеального газу:

$$C_p - C_v = R + \left(\frac{\partial u}{\partial v}\right)_T \frac{dv}{dT}, \quad (5.111)$$

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

$$C_p - C_v > R. \quad (5.112)$$

#### 2. Повний диференціал ентальпії:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5.113)$$

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - v dp, \quad (5.114)$$

витає

$$dq_x = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T dp - v dp. \quad (5.115)$$

Теплоємність в термодинамічному процесі:

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{v dp}{dT}. \quad (5.116)$$

При  $p = \text{const}$  рівняння (5.116) набуває вигляду:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P. \quad (5.117)$$

При  $v = \text{const}$  рівняння (5.116) набуває вигляду:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{v dp}{dT}. \quad (5.118)$$

Виходячи з того, що

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T}\right)_P = C_p, \quad (5.119)$$

вираз (5.118) набуде вигляду

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p}\right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{v dp}{dT}. \quad (5.120)$$

3. Якщо  $p = \text{const}$ ,  $m = 1 \text{ кг}$ ,  $dT = 1 \text{ К}$ , то рівняння (5.111) еквівалентне:

$$\delta Q_p = dU(\Delta T) + dU(\Delta V_{\text{чудп}}) + \delta L(\Delta V) + \delta L^*, \quad (5.121)$$

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  $V = \text{const}$ ,  $m = 1 \text{ кг}$ ,  $dT = 1 \text{ К}$ :

$$\delta Q_v = dU(\Delta T). \quad (5.122)$$

Порівняння рівнянь (5.121) і (5.122) 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

$$\left(p + \frac{a}{V}\right)(V - b) = RT; \quad (5.123)$$

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - b}; \quad (5.124)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_u = -\frac{a}{C_v V^2} < 0. \quad (5.125)$$

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:

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s, \quad (5.126)$$

а коефіцієнт ізотермної стискуваності:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.127)$$

Так як  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s < 0$ ;  $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$ , то  $K_s, K_T > 0$ . (5.128)

У рівняння адіабати

$$dT + \frac{\kappa - 1}{\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_p} dV = 0 \quad (5.129)$$

підставимо вираз

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (5.130)$$

отримаємо

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0; \quad (5.131)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0. \quad (5.132)$$

Продиференціюємо рівняння (5.132) за  $dV$  при  $S = \text{const}$ , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0. \quad (5.133)$$

$$\text{Звідки} \quad \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left[ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (5.134)$$

За допомогою рівняння

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (5.135)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1. \quad (5.136)$$

Представимо (5.136) у вигляді:

$$\left[ \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.137)$$

і підставимо вираз (5.137) в рівняння (5.134), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.138)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa}; \quad (5.139)$$

$$-\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (5.140)$$

Враховуючи рівняння (5.126) і (5.127), отримаємо:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{1}{\kappa} \quad (5.141)$$

Звідки

$$K_S = \frac{1}{\kappa} K_T = \frac{C_V}{C_P} K_T \quad (5.142)$$

**5.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу**

З рівняння

$$\delta q = du + d'l \quad (5.143)$$

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

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + l_{n,1 \rightarrow 2} \quad (5.144)$$

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

$$u_2 - u_1 = c_v(T_2 - T_1), \quad (5.145)$$

то робота в політропному процесі

$$l_{n,1 \rightarrow 2} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) \quad (5.146)$$

Тоді (5.144) перетвориться у вираз:

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = c_v(T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \left( \frac{R}{n-1} - c_v \right) (T_1 - T_2) \quad (5.147)$$

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

Врахуємо в (5.147) такі співвідношення:

$$C_p - C_v = R; \quad k = \frac{C_p}{C_v} \text{ – показник ізентропи}$$

(оборотньої адіабати), коли  $K(T) = \text{const}$  (випадок  $C_v$  сталої теплоємності) і можливість інтегрування рівняння  $pv^k = \text{const}$ .

Тоді

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = C_v \left( \frac{C_p - n}{n-1} \right) (T_1 - T_2) = C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1) \quad (5.148)$$

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

$$C_n = \frac{q_{n,1 \rightarrow 2}}{T_2 - T_1} = \frac{C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} = C_v \left( \frac{n-k}{n-1} \right) \quad (5.149)$$

$$C_n = C_v \frac{n-k}{n-1}, \quad (5.150)$$

де  $n$  – показник політропи  $pv^n = \text{const}$ ;

$k$  – показник адіабати  $pv^k = \text{const}$ .

Як видно з (5.150) величина теплоємності ідеального газу, залежить від показників політропи ( $-\infty < n < \infty$ ) та адіабати для даного газу і заданого інтервалу температур.

Проаналізуємо отримане співвідношення (5.150) для обчислення політропної теплоємності ідеального газу:

1) для групи політропних процесів розширення рівняння (5.150) представимо у вигляді:

$$C_n = C_v \frac{1-k}{1-\frac{1}{n}}, \quad (5.151)$$

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

$$C_n = C_v \quad (5.152)$$

З рівняння  $pv^n = \text{const}$ , після перетворення  $\sqrt[n]{pv^n} = \sqrt[n]{\text{const}}$ , отримаємо

$\frac{1}{n} \ln pv^n = \frac{1}{n} \ln \text{const}$ ; при  $n \rightarrow \pm\infty$   $\frac{1}{n} \rightarrow 0$ ,  $p^0 = 1$ , маємо ізохору  $v = \text{const}$ .

$$3 \quad pv = RT \Rightarrow \frac{p}{T} = \frac{R}{v} = \text{const}, \quad \frac{p}{T} = \text{const} \quad (5.153)$$

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 (5.150) при  $n = 0$ ,  $C_n = C_v \cdot k$ , а

коефіцієнт Пуассона  $k = \frac{C_p}{C_v}$ , то

$$C_n = C_p \quad (5.154)$$

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

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

г) при  $0 < n < 1$ ,  $C_n > C_p$ ; (5.155)

г) при  $n < 1$ ,  $C_n > C_v$  (5.156)

(I група політропних процесів розширення зображена на рис.5.8);

д) при  $n = 1$  знаменник рівняння (5.150) ( $n-1$ ) = 0,

$$\text{то } C_n = C_T \rightarrow \pm\infty, \quad pv^1 = pv = \text{const}, \quad T = \text{const} \quad (5.157)$$

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:

$$C_n = \frac{\delta q_n}{dT} > 0, \text{ то } C_n < 0 \quad (5.158)$$

є) при  $n = k$ ,  $C_n = C_s = 0$ . (5.159)

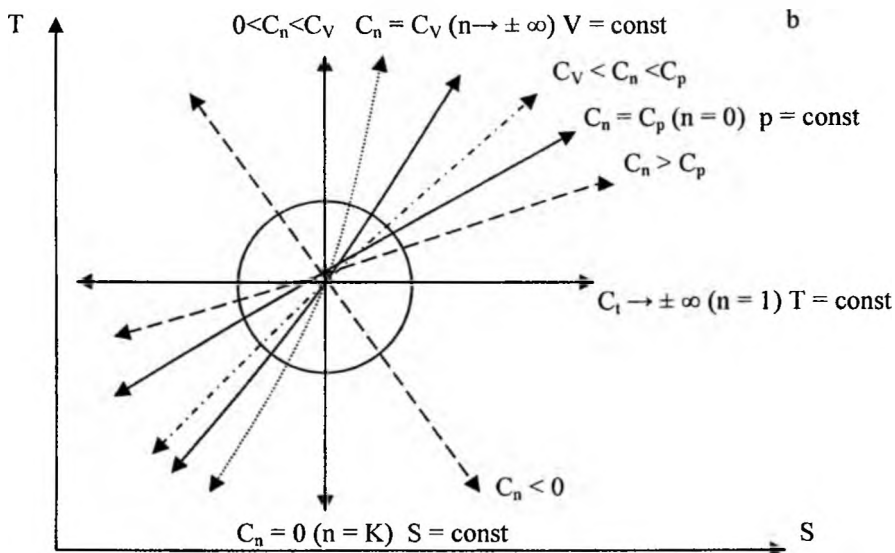
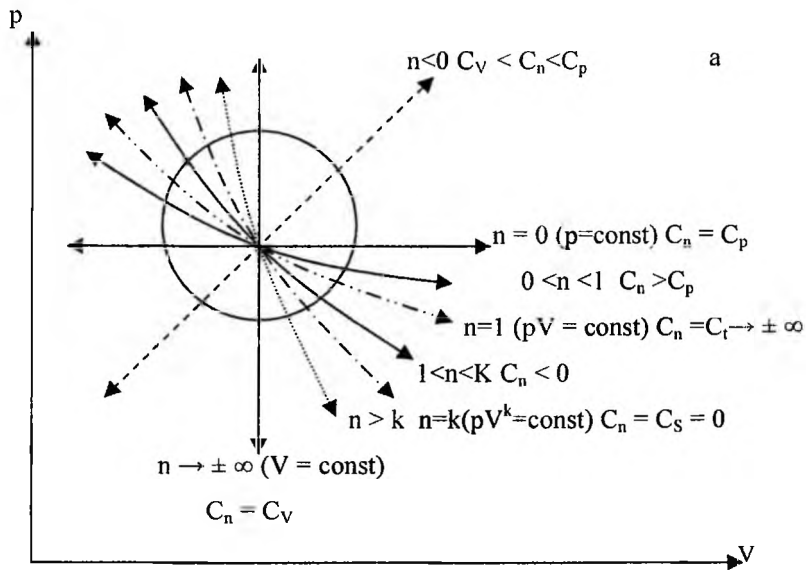


Рис. 5.8. Політропні процеси, які зображені в p-v (а) і T-s (б) координатах.

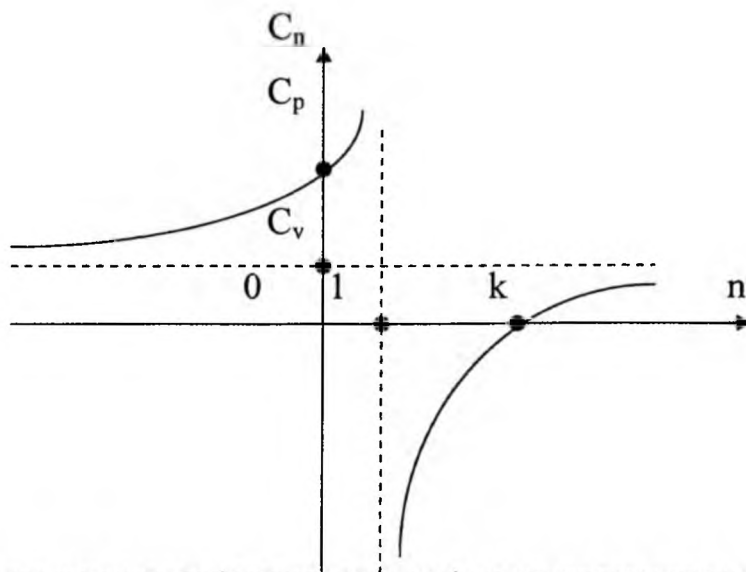


Рис. 5.9. Залежність теплоємності політропного процесу від величини показника політропи.

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

$$\text{ж) при } n > k, 0 < C_n < C_v \quad (5.160)$$

(III група політропних процесів розширення);

$$\text{з) далі } n \rightarrow \pm\infty, C_n = C_v \text{ і т.і.} \quad (5.161)$$

Далі попередній зміст повторюється для груп політропних процесів стискання (рис.5.8).

Залежність теплоємності політропного процесу  $C_n$  від величини показника політропи  $n$  зображена на рис.5.9.

Тут  $-\infty < n < 1, C_n \geq 0$ ;

$$k < n < \infty; \quad (5.162)$$

$$1 < n < k, C_n \leq 0.$$

### 5.5. Диференціальні рівняння теплоємності

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємності

$$\delta Q_x = TdS; C_x = \frac{\delta Q_x}{dT}, \quad (5.163)$$

запишемо, що

$$C_x = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (5.164)$$

Різниця між ізобарною та ізохорною теплоємностями суттєва

для ідеального газу  $c_p - c_v = R$

для реального газу  $c_p - c_v > R$

#### 1. Для ізобарної теплоємності ( $p = const$ )

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (5.165)$$

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

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (5.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + pdV) + Vdp, \quad (5.167)$$

отримаємо

$$dH = TdS + Vdp; \quad (5.168)$$

для  $p = const$

$$dH = TdS = \delta Q_p; \quad (5.169)$$

Звідки

$$C_p = \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (5.170)$$

#### 2. Для ізохорної теплоємності ( $V = const$ )

$$C_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (5.171)$$

$$\delta Q = dU + pdV; \quad TdS = dU + pdV; \quad (5.172)$$

для  $V = const$

$$TdS = dU = \delta Q_v; \quad (5.173)$$

$$C_v = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (5.174)$$

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

$$\left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.175)$$

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

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

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

$$dz = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (5.177)$$

Для випадку, коли  $z = const$ ,  $dz = 0$ :

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0. \quad (5.178)$$

Звідки

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z = 0 \quad (5.179)$$

або

$$\left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_z \left( \frac{\partial x}{\partial z} \right)_y = -1. \quad (5.180)$$

Тут, вираз (5.180) 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 (5.180) має вигляд:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_v \left( \frac{\partial T}{\partial v} \right)_p \left( \frac{\partial v}{\partial p} \right)_T = -1; \quad (5.181)$$

б) для величин  $z=p$ ,  $x=S$ ,  $y=T$  ( $p = \varphi(S, T)$ ) рівняння (5.180) має вигляд:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left( \frac{\partial T}{\partial S} \right)_p \left( \frac{\partial S}{\partial p} \right)_T = -1; \quad (5.182)$$

в) для величин  $z=H$ ,  $x=T$ ,  $y=U$  ( $H = \psi(T, U)$ ) рівняння (5.180) має вигляд:

$$\left( \frac{\partial H}{\partial U} \right)_T \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_H \left( \frac{\partial T}{\partial H} \right)_U = -1 \text{ і таке решта.} \quad (5.183)$$

Диференціюючи (5.177) за  $x$  при умові сталого певного параметру стану  $\xi$ , отримаємо:

$$\left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_\xi = \left( \frac{\partial z}{\partial x} \right)_y + \left( \frac{\partial z}{\partial y} \right)_x \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)_\xi; \quad (5.184)$$

5. Повернемося до рівняння (5.175), щоб, використовуючи (5.184), перейти від  $\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p$

$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v$ , враховуючи, що  $z=U$ ,  $x=T$ ,  $y=V$ ,  $\xi=p$ :

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_p = \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_v + \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (5.185)$$

З рівняння

$$dU = \delta Q - pdV \text{ і далі} \quad (5.186)$$

$$dU = TdS - pdV, \quad (5.187)$$

диференціюючи рівняння (5.187) за  $V$ , отримаємо

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T - p \quad (5.188)$$

і, підставляючи з рівняння Максвелла

$$\text{вираз (5.62)} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.189)$$

в рівняння (5.188), отримаємо

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (5.190)$$

і, підставляючи (5.190) в (5.185) і враховуючи вираз (5.174), 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 (5.191) в (5.175) і враховуючи вираз (5.170), отримуємо  $c = f(p, V)$ :

$$C_P - C_V = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.192)$$

За допомогою рівняння (4.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.193)$$

рівняння (5.193) підставимо в (5.192), тоді отримаємо:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.194)$$

За допомогою (5.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.195)$$

рівняння (5.195) підставимо в (5.192), тоді отримаємо:

$$C_P - C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (5.196)$$

## 6. Рівняння

$$C_P = \frac{\partial Q_P}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P \quad (5.197)$$

перетворимо таким чином

$$C_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.198)$$

У (5.198) внесемо рівняння Максвелла (5.51)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \quad \text{у вигляді} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \quad (5.199)$$

отримаємо

$$C_P = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.200)$$

## 7. Рівняння

$$C_V = \frac{\partial Q_V}{\partial T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V \quad (5.201)$$

перетворимо таким чином

$$C_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.202)$$

У (5.202) внесемо рівняння Максвелла (5.55)

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V \quad \text{у вигляді} \quad \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \quad (5.203)$$

отримаємо:

$$C_V = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (5.204)$$

8. Отримаємо співвідношення  $\frac{C_P}{C_V}$ ,

використовуючи рівняння (5.200) і (5.204):

$$\frac{C_P}{C_V} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = - \frac{\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial V}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} \quad (5.205)$$

Так як  $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S = 1$ , використовуючи рівняння (5.181)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (5.206)$$

у вигляді

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.207)$$

отримаємо (5.205) в такому вигляді

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (5.208)$$

З рівняння (5.208) випливає, що коефіцієнт адиабати  $k$  та співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей дорівнює співвідношенню ізотермного (5.127) та адиабатного (5.126) коефіцієнтів стискування:

$$k = k = \frac{C_P}{C_V} = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{-1 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-1 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{K_T}{K_S} \quad (5.209)$$

що співпадає з (5.141).

## 5.6. 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 (5.73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = v - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (5.210)$$

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

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p - T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p - \left( \frac{\partial T}{\partial p} \right)_p \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (5.211)$$

Відомо, що порядок диференціювання не впливає на обчислення змішаної похідної

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[ \frac{\partial}{\partial p} \left( \frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T \quad (5.212)$$

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

можемо записати для неідеального газу

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \quad (5.213)$$

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 (5.213) витікає, що

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0 \quad (5.214)$$

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 (5.213) так:

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

$$\left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \quad (5.215)$$

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = -T \left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left( \frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \quad (5.216)$$

Для ідеального газу, так як  $\left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$ ,

$\left( \frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$ , то рівняння (5.216) перетвориться у:

$$\left( \frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (5.217)$$

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 (5.66)

$$\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - p \quad (5.218)$$

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

$$\left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V + \left( \frac{\partial T}{\partial T} \right)_V \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V - \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.219)$$

і далі

$$\left( \frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T} \right)_V = \left[ \frac{\partial}{\partial T} \left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \right]_V = \left[ \frac{\partial}{\partial V} \left( \frac{\partial U}{\partial T} \right)_V \right]_T \quad (5.220)$$

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

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \quad (5.221)$$

Для ідеального газу:

$$\left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}, \quad \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = 0, \quad (5.222)$$

$$\text{тому} \quad \left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (5.223)$$

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 (5.221) так:

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.224)$$

$$\left( \frac{\partial V}{\partial V} \right)_T \left( \frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T, \quad (5.225)$$

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_T = T \left( \frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (5.226)$$

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 (5.226) перетвориться у:

$$\left( \frac{\partial C_v}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (5.227)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

**5.7. зв'язок теплоємности з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії**

1. Якщо  $S = S(T, V)$

$$dS = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V dT + \left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T dV \quad (5.228)$$

З рівняння

$$\delta Q_v = C_v dT = T dS_v \quad (5.229)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (5.228)

$$\left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = \frac{C_v}{T} \quad (5.230)$$

Рівняння (5.230) характеризує зміну ентропії при ізохорній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену

рівняння (5.228)  $\left( \frac{\partial S}{\partial V} \right)_T$  використаємо

співвідношення (5.180) для частинних похідних:



$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (5.231)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (5.232)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = -\left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (5.233)$$

Вираз (5.233) підставимо у (5.232), дістанемо

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (5.234)$$

Рівняння (5.234) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів  $p$ ,  $v$ ,  $T$ .

Підставимо у рівняння (5.228) вирази (5.230) і (5.234), отримаємо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad (5.235)$$

що відбиває залежність  $S=S(T, V)$ .

2. Якщо  $S=S(T, p)$ , то

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (5.236)$$

З рівняння

$$\delta Q_p = C_p dT = T dS_p \quad (5.237)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (5.236)

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{C_p}{T}. \quad (5.238)$$

Рівняння (5.238) характеризує зміну ентропії при ізобарній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (5.236)  $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$  використаємо

співвідношення (5.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_P = -1. \quad (5.239)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P. \quad (5.240)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P. \quad (5.241)$$

Вираз (5.241) підставимо у (5.240), одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_P \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P. \quad (5.242)$$

Рівняння (5.242) характеризує зміну ентропії при ізотермному розширенні або стискуванні при певному співвідношенні основних параметрів  $p$ ,  $v$ ,  $T$ .

Підставимо у рівняння (5.236) вирази (5.238) і (5.242), отримаємо

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P dp, \quad (5.243)$$

що відбиває залежність  $S=S(T, p)$ .

3. Якщо  $S=S(p, V)$

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P dV. \quad (5.244)$$

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

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V; \quad (5.245)$$

Аналогічно

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

звідки

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_P = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P; \quad (5.246)$$

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

$$dS = \frac{C_V}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P dV. \quad (5.247)$$

що відбиває залежність  $S=S(p, V)$ .

(далі буде)

### Використані джерела інформації

1. Агафонова Е.И., Карпенко П.Г., Рябина Л.В. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1985. – 167с.
2. Адамсон А. Физическая химия поверхностей / Пер. с англ. И.Г. Абидора; под ред. З.М. Зорина и В.М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568с.: ил. (307 рис.). – Табл. 39. – Библиогр.: в конце гл. (всего 1741 назв.). – Упражнения: в конце гл. – Предмет. указ.: с. 553-564.
3. Акоюн А.А. Химическая термодинамика: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1963. – 527 с.: ил. (164 рис.). – Предмет. указ.: с. 523-527.
4. Андреев А.Ф. Температура // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.416.
5. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: Учебник. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1984. – 520 с.: ил. (113 рис.). – Табл. 46. – Библиогр.: с. 511-512 (66 назв.). – Предмет. указ.: с. 513-518.

6. **Афонский С.И.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Совет. наука, 1954. – 268с.
7. **Ахматов А.С.** Молекулярная физика граничного трения. – М.: Физматгиз, 1963. – 472 с.: ил. (рис. 347). – Табл. 13. – Библиогр.: с. 448-458 (481 назв.). – Прилож.: с. 459-463 (табл. IV). – Имен. указ.: с. 464-468. – Предмет указ.: с. 468-472.
8. **Ахметов Б.В., Новиченко Ю.П., Чапурин В.И.** Физическая и коллоидная химия. – Л.: Химия, 1986. – 320с.: ил. (101 рис.). – Табл. 5. – Библиогр.: с. 305 (18 назв.). – Упраж. после гл. – Предмет. указ.: с. 307-315.
9. **Багоцкий В.С.** Основы электрохимии. – М.: Высш. шк., 1988.
10. **Базаров И.П.** Термодинамика. – М.: Высш. шк., 1976. – 447с.
11. **Базаров И.П.** Термодинамика. – М.: Физматгиз, 1991.
12. **Балезин С.А., Парфенов Г.С.** Основы физической и коллоидной химии. – М.: Просвещение, 1964. – 456с.
13. **Баталин Г.И.** Сборник примеров и задач по физической химии: Учеб. пособие. – К.: Изд-во КДУ, 1960. – 548 с.: ил. (133 рис.). – Табл. 51. – Прилож.: с. 471-539 (15 табл.). – Ответы: с. 540-546.
14. **Білий О.В., Біла Л.М.** Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1981. – 128с.
15. **Біофізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, Л.П. Яворська, Д.Д. Луцевич та ін.** – Вінниця: Нова книга, 2007. – 600с.: ил. (162 рис.). – Табл. 35. – Контр. Запит. і задачі в кінці гл. – Бібліогр.: с. 598-599 (29 назв.). – Предм. Показчик: с. 590-597. – Авт. Показчик законів. – с. 576-589. – ISBN 978-966-382-024-8.
16. **Бобрівник Л.Д., Руденко В.М., Лезенко Г.О.** Органічна хімія: Підручник. – Київ-Ірпінь: Перун, 2005. – 544 с. – ISBN 966-569-132-5.
17. **Болдырев А.И.** Демонстрационные опыты по физической и коллоидной химии: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1976. – 256 с.: ил. (72 рис.).
18. **Болдырев А.И.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1974. – 504с.: ил. (210 рис.). – Табл. 94. – Библиогр.: с. 495-496 (54 назв.). – Предмет. указ.: с. 497-500.
19. **Болдырев А.И.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1983. – 408с.
20. **Боресков Г.К.** Гетерогенный катализ. – М.: , 1986.
21. **Браун М., Доллимор Д., Галвей А.** Реакции твердых тел / Пер. с англ. В.Б. Охотникова, А.П. Чупахина; под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1983. – 360 с.: ил. (22 рис.). – Табл. 17. – Выводы: с. 313-318. – Библиогр.: с. 319-349 (1294 назв.). – Предмет. указ.: с. 350-354.
22. **Булатов Н.К., Лундин Л.Б.** Термодинамика необратимых физико-химических процессов. – М.: Химия, 1984. – 336с.
23. **Булгакова Т.И.** Реакции в твердых фазах. – М.: Изд-во Москов. ун-та, 1972. – 55 с.: ил. (30 рис.). – Табл. 6. – Библиогр.: с. 51 (7 назв.).
24. **Бурдун Г.Д.** Джоуль, единица энергии и работы // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
25. **Васильев В.П.** Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: 1982.
26. **Галинкер И.С., Медведев П.И.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 1972. – 304с.
27. **Галинкер В.С., Хоцяновский О.И.** Лекционные опыты и демонстрационные материалы по физической и коллоидной химии. – К.: Киев. Ун-т, 1965. – 116 с.: ил. (37 рис.). – Табл. 12. – Библиогр.: с. 112 (29 назв.).
28. **Галяс В.Л., Колотницький А.Г.** Фізична і колоїдна хімія. – Львів: Стрийська міська друкарня, 2004. – 272 с.
29. **Гамеева О.С.** Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1966. – 276 с.: ил.
30. **Гамеева О.С.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1977. – 328с.
31. **Гетман Ф., Даниельс Ф.** Основы физической химии: Учеб. пособие / Пер с англ. «Outlines of theoretical chemistry» Б.Веселовского, Л.Ченцовой, Л.Шварцмана, Л.Шамовского; под ред. А.Капустинского. – М.-Л.: Госнаучтеххимиздат, 1941. – 628 с.: ил. (170 рис.). – Табл. 82. – Х. Коллоиды: с. 188-224. – Библиогр.: после гл. (132 назв.). – Задачи: после гл. – Прилож.: с. 593-617 (Физ. и мат. формулы). – Имен. Указ.: с. 616-620. – Предмет указ.: с. 620-627. – Символы, сокращ.: с. 627.
32. **Гиббс Д.В.** Термодинамика. Статистическая механика. – М.: Наука, 1982. – 584с.
33. **Гинодман Л.М.** Криометрия // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1979. – Т. 11. – 544 с.: ил. (10 л.). – с. 543-544.
34. **Глазгов В.М.** Основы физической химии. – М.: Высш. шк., 1981. – 456с.
35. **Глазгов В.М., Павлова Л.М.** Химическая термодинамика и фазовые равновесия. – М.: Металлургия, 1988. – 560с.

36. Глінка М.Л. Загальна хімія / Пер. з рос. М.М. Матійка. – 5-те вид. – К.: Вища шк., 1982. – 608 с.: іл. (173 рис.). – Табл. 40. – Бібліогр.: с. 592 (30 назв.). – Імен. покажчик: с. 593-594. – Предмет покажчик: с. 594-608.
37. Голиков Г.А. Руководство по физической химии: Учебное пособие. – М.: Высш. шк., 1988. – 384 с.: ил. 89 рис., 6 табл. – Вопросы для повтор.: в конце гл. – Заключ.: с. 364-365. – Библиогр.: с. 366 (14 назв.). – Прилож.: с. 367- (2 табл.). – Предмет. указ. 368-378. – ISBN 5-06-001332-4.
38. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. – Вінниця: Нова книга, 2007. – 496с.: іл. (93 рис.). – Табл. 26. – Бібліогр.: с. 486 (18 назв.). – Предмет. покажчик: с. 477-485. – Додаток: с. 473-476 (5 табл.). – ISBN 978-966-382-056-9.
39. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Основы физической химии. – М.: Изд-во МГУ, 1993. – 335 с.
40. Горшков В.И., Кузнецов И.А. Физическая химия. – М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. – 264с.
41. Гречанюк В.І. Фізична хімія і хімія силікатів: Підручник. – К.: Кондор, 2006. – 434 с.: іл. (123 рис.). – Табл. 17. – Бібліогр.: с. 423-424 (37 назв.). – Предмет. покажчик: с. 425-431. – ISBN 966-8251-90-3.
42. Гурский И.П. Элементарная физика с примерами решения задач: Учеб. пособие. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М.: Наука, 1976. – 464 с.: ил. (443 рис.).
43. Гуцуляк Б.М., Мельник О.Д. Фізична та колоїдна хімія. Міжнародні фізико-хімічні одиниці та величини: Навчальний посібник. – Івано-Франківськ: Факел, 2000. – 212с.
44. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А. Введение в электрохимическую кинетику. – М., 1983.
45. Даниэльс Ф, Олберти Р. Физическая химия / Пер с англ. «Physical chemistry» под ред. К.В. Топчиевой. – М.: Мир, 1978. – 647 с.: ил. (168 рис.). Табл. 68. – Библиогр.: в конце гл. – Прилож.: с. 626-630. – Предмет. указ.: с. 631-638.
46. Дельман Б. Кинетика гетерогенных реакций / Пер. с фр. Н.М. Бажина, Э.Г. Малыгина, В.М. Бердникова; под ред. В.В. Болдырева. – М.: Мир, 1972. – 556 с.: ил. (229 рис.). – Табл. 39. – Выводы: после гл. – Библиогр.: после гл. (363 назв.). – Прилож.: с. 459-521. – Список обозн.: с. 534-545.
47. Денисов Э.Т. Кинетика гомогенных химических реакций: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1978. – 368 с.: ил. (31 рис.). – Табл. 88. – Приложение: с. 323-345. – Библиогр.: с. 346-357 (310 назв.). – Предмет. указ.: с. 358-362.
48. Денисов Э.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М., 1988.
49. Денисов Э.Т., Саркисов О.М., Лихтенштейн Г.И. Химическая кинетика. – М.: 2000.
50. Джоуль Джеймс Прескотт // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
51. Джоуля-Ленца закон // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212.
52. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1978. – 296с.
53. Евстратова К.И., Купина Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1990. – 487с.
54. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики в газах и растворах. – М.: Изд-во МГУ, 1971. – 384с.
55. Еремин Е.Н. Основы химической термодинамики. – М.: Высш. шк., 1974. – 324с.
56. Еремин Е.Н. Основы химической кинетики: Учеб. пособие. – Изд. 2-е, доп. – М.: Высш. шк., 1976. – 376 с.: ил. (105 рис.). – Табл. 45. – Библиогр.: с. 371 (30 назв.).
57. Ерлыкина М.Е. Равновесие химическое // БСЭ. – Т.21. – 1975. – С.326.
58. Жуховицкий А.А., Шварцман Л.А. Краткий курс физической химии. – М.: Металлургия, 1979. – 368с.
59. Жуховецкий А.А., Шварцман Л.А. Физическая химия. – М.: Металлургия, 1976. – 544 с.: ил. (127 рис.). – Табл. 18. – Библиогр.: с. 540-541 (39 назв.). – Указ. Определений: с. 542-543.
60. Задачи по физической химии: Учеб. пособие / В.В. Яремин, С.И. Каргов, И.А. Успенская, Н.Е. Кузьменко, В.В. Лунин. – М.: Экзамен, 2003. – 319 с.: ил. (29 рис.). – Табл. 78. – Приложения: с. 260-272 (20 табл.); с. 273-280 (мат. минимум); с. 281-290 (Основные физ.-мат. форм.). – Ответы к задач.: с. 291-315. – Библиогр.: с. 316-318 (49 назв.). – ISBN 5-94692-155-X.
61. Зайцев О.С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции: Учеб. пособие. – М.: Химия, 1990. – 352 с.: ил. (108 рис.). – Табл. 79. – Библиогр.: с. 8 (4 назв.). – ISBN 5-72-45-0193-7.
62. Захарченко В.Н. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии: Учеб. пособ. – М.: Просвещение, 1978. – 175 с.: ил. (128 рис.). – Табл. 29. – Библиогр.: с. 173 (17 назв.). – Приложения: с. 168-169 (3 табл.). – Ответы к задач.: с. 170-172. – Кол. Химия: с. 146-167.
63. Зимон А.Д., Лещенко Н.Ф. Физическая химия: Учебник. – М.: Химия, 2000. – 320с.: ил. (78 рис.). – Табл. 7. – Словарь-указатель основных терминов: с. 307-316. – Библиогр.: с. 317 (11 назв.). – ISBN 5-7245-1090-1.
64. Зубарев Д.Н. Равновесие термодинамическое // БСЭ. – Т.21. – 1975. – С.325 – 326.
65. Зубарев Д.Н. Термодинамика неравновесных процессов // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.482 – 483.
66. Зубарев Д.Н. Энтальпия // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – Т. 30. – с. 199.

67. Зубарев Д.Н., Карапетьянц М.Х. Энтропия БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1978. – Т. 30. – с. 203-205.
68. Измайлов Н.А. Электрохимия растворов. – М.: Химия, 1976.
69. Каданер Л.И. Фізична і колоїдна хемія. – 2е вид., перероб і доп. – К.: Вища шк., 1983. – 288 с.: іл. (110 рис.). – Табл. 4. – Додатки: с. 282-283 (2 табл.).
70. Казанская А.С., Скоблю В.А. Расчеты химических равновесий: Сборник примеров и задач. – М.: Высш. шк., 1974. – 288 с.
71. Камерлинг-Оннес Хейке // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1973. – Т. 11. – с. 270.
72. Карапетьянц М.Х. Примеры и задачи по химической термодинамике. – Изд. 4-е, исп. – Учеб. пособие. – М.: Химия, 1974. – 302 с.: ил. (62 рис.). – Табл. 26. – Ответы на задачи: с. 271-284. – Приложения: с. 285-301 (18 табл.).
73. Карапетьянц М.Х. Термодинамика химическая // БСЭ. – Т.25. – С.484.
74. Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. – Изд. 3-е, перераб. и доп. – М.: Химия, 1975. – 584с.: ил. (192 рис.). – Табл. 40. – 159 примеров. – Библиогр.: с. 522-536 (262 назв.). – Прилож.: с. 537-569 (6 табл.). – Предмет. указ.: с. 570-582.
75. Карапетьянц М.Х. Энтропия // БСЭ. – Т.30. – 1978. – С.203 -205.
76. Касаточкин В.И., Пасынский А.Г. Физическая и коллоидная химия. – М.: Медгиз, 1960. – 292с.
77. Киперман С.Л. Основы химической кинетики в гетерогенном катализе. – М.: 1979.
78. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М. – Л.: Химия, 1975. – 630с.
79. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1959. – 596 с.: ил. (195 рис.). – Табл. 70. – Библиогр.: с. 570-574 (150 назв.). – Предмет. указ.: с. 580-595. – Прилож.: с. 575-579.
80. Киреев В.А. Краткий курс физической химии. – изд. 5-е. – М.: Химия, 1978. – 624с.
81. Киреев В.А. Курс физической химии. – М. – Л.: Госхимиздат, 1951. – 704с.
82. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Госхимиздат, 1955. – 832с.
83. Киреев В.А. Курс физической химии. – М.: Химия, 1975. – 776с.
84. Киреев В.А. Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. – Изд. 2-е, испр., доп. – М.: Химия, 1975. – 536 с.: ил.: 43 рис., 164 табл. – Библиогр.: после гл. и прилож. (1324 назв.). – Прилож.: с. 509-528 (24 табл.). – Предмет. указ.: с. 529-535.
85. Кириченко В.І. Загальна хімія: Навч. посіб. – К.: Вища шк., 2005. – 640 с.: іл. (83 рис.). – Табл. 80. – Задачі та вправи: після гл. – Бібліогр.: с. 635 (22 назви). – ISBN 966-642-182-8.
86. Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А. Физическая химия и химия кремния. 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Промстройиздат, 1957. – 264 с.: ил. (102 рис.). – Табл. 26. – Дисперсные системы: с. 160-193.
87. Клюковский Г.И., Мануйлов Л.А., Чичагова Ю.Л. Физическая и коллоидная химия, химия кремния. – М.: Высш. шк., 1979. – 336с.
88. Кнорре Д.Г., Крылова Л.Ф., Музыкантов В.С. Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1981. – 328с.
89. Коган В.Б. Гетерогенные равновесия. – Л.: Химия, 1968. – 431 с.
90. Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. – 2-е вид., доп. і випр. – К.: Центр учбової ліри, 2009. – 312 с.: іл. (117 рис.). – Табл. 35. – Бібліогр.: с. 299 (7 назв.). – Додатки: с. 300-301 (3 табл.). – Предмет. покажчик: с. 302-307. – ISBN 978-966-364-921-4; ISBN 978-966-7417-98-5.
91. Костенко Г.М. Технічна термодинаміка /Під ред. А.І. Рудницького. – К.: Держтехвидав, 1958. – 420с.
92. Костерев Ф.М., Кушнырев В.И. Теоретические основы теплотехники. – М.: Энергия, 1978. – 360с.
93. Краснов К.С. Физическая химия. – В 2-х ч. – 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1995. – 512 с. (Ч 1); 332 с. (Ч 2).
94. Красовский И.В., Вайль Е.И., Безуглый В.Д. Физическая и коллоидная химия. – К.: Вища шк., 1983. – 296с.
95. Краткий курс физической химии / С.М. Кочергин, Г.А. Добреньков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С.М. Кочергина, С.Н. Кондратьева. – М.: Высш. шк., 1968. – 280с.
96. Краткий курс физической химии / С.М. Кочергин, Г.А. Добреньков, В.Н. Никулин и др. / Под ред. С.Н. Кондратьева. – 2-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1978. – 312с.: ил (96 рис.). – Табл. 9. – Библиогр.: с. 309 (17 назв.).
97. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. К.П. Мищенко, А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. – Л.: Химия, 1983. – 231с.
98. Крестов Г.А. Термодинамика ионных процессов в растворах. – Л.: 1973.
99. Крестовников А.Н., Вигдорович В.Н. Химическая термодинамика. – М.: Metallurgia, 1973. – 256с.
100. Кубо Р. Термодинамика. – М.: Мир, 1970.
101. Кудрявцев А.А. Составление химических уравнений. – М.: Высш. шк., 1968. – 360с.
102. Кудряшев И.В., Каретников Г.С. Сборник примеров и задач по физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 527 с.

103. Кузнецов В.В. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1964. – 387 с.
104. Кузнецова О.В. Клаузиус Рудольф Юлиус Эммануэль // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1973. – Т. 12. – с. 285-286.
105. Кульман А.Г. Общая химия: Учеб. пособие. – М.: Сельхозлитиздат, 1961. – 568 с.: ил. (144 рис.). – Табл. 74. – Прилож.: с. 551-556 (9 табл.). – Предмет. указ.: с. 557-567.
106. Куриленко О.Д. Фізична хімія: Учбовий посібник. – К.: Держтехвидав, 1962. – 400 с.: іл. (142 рис.). – Табл. 22. – Додатки: с. 378-385 (5 табл.). – Бібліогр.: с. 386-387 (44 назв.). – Предмет. покаж.: с. 388-394.
107. Курс физической химии. – В 2-х т /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1963. – Т. 1; 1966. – Т. 2.
108. Курс физической химии: в 2-х т. /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия. – Т.1. – 1970. – 502с.; Т.2. – 1973. – 623с.
109. Курс физической химии: в 2-х т. /Под ред. Я. И. Герасимова. – М.: Химия, 1973. – Т.1,2.
110. Курський М.Д., Кучеренко С.М. Біомембранологія. – К.: Вища шк., 1993. – 260с.
111. Курта С.А. Будова речовини: Навч.-метод. посібник. – Івано-Франківськ-Калуш: Прикарп. нац. ун-т ім. В. Стефаника, 2007. - ? с. – ISBN 978-640-203-8.
112. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями / Пер. с англ. В.П. Вендило; под ред. Ю.В. Филиппова. – М.: Мир, 1972. – 444 с.: ил. (101 рис.). – Табл. 11. – Библиогр.: с. 440-442 (114 назв.). – Прилож.: с. 438-439.
113. Лариков Л.Н., Юрченко Ю.Ф. Структура и свойства металлов и сплавов. Тепловые свойства металлов и сплавов: Справочник. – К.: Наукова думка, 1985. – 438 с.: ил.: 76 рис., 982 табл. – Прилож.: с. 399-413 (10 табл. + мат. фор.). – Предмет. указ.: с. 431-437. – Библиогр.: с. 414-430 (317 назв.).
114. Ластухін Ю.О., Воронов С.А. Органічна хімія: Підручник. – 2-ге вид., перероб., допов. – Львів: Центр Європи, 2001. – 864 с. – ISBN 966-7022-19-6.
115. Лебідь В.І. Фізична хімія: Підручник. – Харків: Фоліо, 2005. – 480с.: іл. (125 рис.). – Табл. 18. – Контрол. запит.: після гл. – Предмет. покаж.: с. 470-477. – Бібліогр.: с. 478- (21 назва). – ISBN 966-03-2751-X.
116. Леонтович М.А. Введение в термодинамику. – М.: Физматгиз, 1961.
117. Липатников В.Е., Козаков К.М. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975.– 200с.
118. Ліпатніков В.Є., Козаков К.М. Фізична і колоїдна хімія. – К.: Вища шк., 1983.-198с.
119. Лопаткин А.А. Внутренняя энергия // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1971. – Т. 5. – с. 167.
120. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1980. – 224с.
121. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1988. – 288с.
122. Луцевич Д.Д. Довідник з хімії: Навч. видання. – 2-е вид. / За ред. Б.С. Зіменковського. – Львів: НВФ «Українські технології», 2005. – 420 с.: іл. (221 рис.). – Табл. 199. – Бібліогр.: с. 410-411 (28 назв.). – ISBN 966-666-077-6.
123. Люпис К. Химическая термодинамика материалов / Пер. с англ. под ред. Н.А.Ватолина и А.Я.Стомахина. – М.: Металлургия, 1989. – 503 с.
124. Малахова А.Я. Физическая и коллоидная химия. – Минск: Высшейшая шк., 1981. – 304 с.
125. Малюшицький І.П. Фізична і колоїдна хімія: колоїдна хімія.– К.: Радянська школа, 1964.– 184с.
126. Медицинская химия: Учебник / В.А. Калибачук, Л.И. Грищенко, В.И. Галинская и др. / Под ред. В.А. Калибачук. – К.: Медицина, 2008. – 400 с.: ил. (67 рис.). – Табл. 29. – 6. Физикохимия поверхностных явлений...: с. 217-251; 7. Физикохимия дисперсных систем: с. 252-317; 8. Физикохимия биополимеров и их растворов: с. 318-341. – Библиогр.: с. 393 (15 назв.). – Предмет. указ.: с. 394-399. – Вопросы и задания для самоконтроля: в конце гл. – ISBN 978-966-8144-90-5.
127. Мелвин – Хьюз Э.А. Физическая химия. В 2-х кн. /Пер. с англ. Е.Н. Еремина, О.М. Полторака, Ю.В. Филиппова. – М.: Инлитиздат, 1962. – Кн. 1. – 520с. – Кн. 2. – 624 с.
128. Мельничук Д.О., Вовкотруб М.П., Шатурський Я.П., Бухтіяров Б.К., Якубович Т.М., Мельникова Н.М. Органічна хімія в питаннях. – К.: Арістей, 2006. – 248 с. – ISBN 966-381-009-2.
129. Менковский М.А., Шварцман Л.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Химия, 1981.– 296с.
130. Миронович Л.М., Мардашко О.О. Медична хімія: Навч. посібник. – К.: Каравела, 2008. – 165 с.: іл. (36 рис.). – Табл. 16. – 4. Фізико-хімія поверхневих явищ: с. 104-154. – Бібліогр.: с. 155 (6 назв.). – Додатки: с. 156-162. – ISBN 966-8019-69-5.
131. Михалічко Б.М. Курс загальної хімії. Теоретичні основи: Навч. посіб. – К.: Знання, 2009. – 548 с.: іл. (255 рис.). – 24 табл. – Бібліогр.: с. 511 (21 назва). – Додатки: с. 512-542 (12 табл.). – Предмет. покажчик: с. 543-548. – ISBN 978-966-346-712-2.
132. Мишин В.П. Растворы // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АМН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1984. – Т. 22. – 544 с.: ил. (9 л.). – с. 8-10.

133. **Мищенко К.П., Полтарацкий Г.М.** Вопросы термодинамики и строения водных и неводных растворов электролитов. – Л.: 1976.
134. **Мороз А.С., Ковальова А.Г.** Фізична та колоїдна хімія. – Львів: Світ, 1994. – 278с.
135. **Мякишев Г.Я.** Потенциалы термодинамические // БСЭ. – Т.20. – 1975. – С.430.
136. **Накамура А., Цуцун М.** Принципы и применение гомогенного катализа. – М.: 1983.
137. **Нижник В.В., Нижник Т.Ю.** Фізична хімія полімерів: Підручник. – К.: Фітосоціоцентр, 2009. – 424 с.: іл. ( рис. 344). – Табл. 15. – Бібліогр.: після гл. (94 назви). – Додаток: 18 світлин. – ISBN 978-966-306-149-2.
138. **Николаев Л.А.** Теоретическая химия: Учеб. пособие. – М.: Высш. шк., 1984. – 400 с.: ил. (55 рис.). – Табл. 30. – Библиогр.: после гл. (98 назв.). – Предмет. указ.: с. 397-399.
139. **Николаев Л.А., Тулупов В.А.** Физическая химия. – М.: Высш. шк., 1967. – 523с.
140. **Основные сведения по физической и коллоидной химии //Теплоэнергетика и теплотехника: Общие вопросы. Справочник в 4-х кн. /Под ред. В.А. Григорьева, В.М. Зорина. – Кн. 1. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – С. 239 – 276.**
141. **Остафійчук Б.К., Яцура М.М., Гамарник А.М.** Механіка. Молекулярна фізика. Термодинаміка. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2006. – 308 с.: іл. (192 рис.). – Табл. 31. – Задачі: с. 108. – Бібліогр.: с. 303 (13 назв). – Додаток: с. 300-302. – ISBN 966-8207-50-5 (Ч 1. Механіка).
142. **Панченков Г.М., Лебедев В.** Химическая кинетика и катализ. – М.: 1985.
143. **Пасынский А.Г.** Гидратация // Большая медицинская энциклопедия. – В 30-ти том. [АН СССР] / Гл. ред. Б.В. Петровский. – 3-е изд. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 5. – XVI. – 568 с.: ил. (9 л.). – с. 365-366.
144. **Патон А.** Энергетика и кинетика биохимических процессов / Пер. с англ. З.Ф. Богаутдинова. – М.: Мир, 1968. – 160 с.: ил. (29 рис.). – Упраж.: после гл. – Библиогр.: с. 138 (15 назв.). – Прилож.: с. 139-157.
145. **Петров А.А., Бальян Х.В., Трошенко А.Т.** Органическая химия: Учебник. – 4-е изд., доп., перераб. – М.: Высш. шк., 1981 – 592 с.
146. **Полторацк О.М.** Термодинамика в физической химии. – М.: Высш. шк., 1991. – 320с.
147. **Похмурский В.И.** Коррозионная усталость металлов. – М.: Металлургия, 1985. – 207 с.: ил. (105 рис.). – Табл. 23. – Библиогр.: с. 198-204 (237 назв.).
148. **Практикум по физической и коллоидной химии / Е.В. Бугреева, К.И. Евстратова, Н.А. Купина и др.; под ред. К.И. Евстратовой. - М.: Высш. шк., 1990. – 255с.**
149. **Равич – Щербо М.И., Новиков В.В.** Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш. шк., 1975. – 256с.: ил. (115 рис.). – Табл. 44. – Библиогр.: с. 245 (17 назв.). – Предмет. указ.: с. 246-251.
150. **Реньо (Regnault) Анри Виктор // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1975. – Т. 22. – с. 31.**
151. **Рожанский И.Д.** Томсон, лорд Кельвин // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 26. – с. 68.
152. **Русанов А.И.** Фазовые равновесия и поверхностные явления. – Л.: Химия, 1967. – 388с.
153. **Свідзинський А.В.** Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83с.: іл. (20 рис.). – ISBN 966-7294-76-5.
154. **Семиохин И.А.** Физическая химия. – М.: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
155. **Смородинський Я.А.** Температура. – М.: Наука, 1987. – 190 с.
156. **Сіренко Г.О., Свідерський В.П.** Фазові переходи та фазові діаграми реальних газів. – К.: Укр. видав. спілка, 2001. – 62с.
157. **Складанюк Р.В., Тарас Т.М., Малахова І.В.** Приклади та задачі з фізичної хімії: Хімічна кінетика. Електрохімія: Навч. посібник. – Івано-Франківськ: ВДВ ЦІТ Прикарп. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2006. – 123 с.: іл. (9 рис.), 37 табл. – Бібліогр.: с. 115 (16 назв.). – Додаток: с. 116-123 (8 табл.). – ISBN 966-640-166-5.
158. **Слободяник М.С., Гордієнко О.В., Корнілов М.Ю. та ін.** Хімія: Навч. посібник. – К.: Либідь, 2003. – 352 с. – ISBN 966-06-285-5.
159. **Смирнова Н.А.** Методы статистической термодинамики в физической химии. – М.: Высш. шк., 1982. – 456 с.
160. **Соловьев Ю.И.** Очерки по истории физической химии. – М.: Наука, 1964. – 343с.
161. **Справочник по элементарной химии / А.Т. Пилипенко, В.Я. Починок, И.П. Серета, Ф.Д. Шевченко / Под ред. А.Т. Пилипенко. – К.: Наук. думка, 1985. – 560 с.: ил. (68 рис.). – Табл. 12. – Примеры решения типов. задач: с. 509-513. – Задачи для самостоят. решения: с. 513-515. – Конкурс. задачи: с. 515-520. – Прилож.: с. 521-546 (10 табл.). Библиогр.: с. 547 (25 назв.). – Предмет. указ.: с. 549-555.**
162. **Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г.** Химическая термодинамика органических соединений /Пер. с англ. В.А. Левицкого, В.М. Сахарова. – М.: Мир, 1971. – 807с.: ил. (53 рис.). – Табл. 995. – Прилож.: с. 719-749 (12 табл.). – Библиогр.: с. 750-793 (1656 назв.). – Указ. соед.: с. 794-801. – Предмет указ.: 802-807.

163. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Иванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. – У 2-х ч. – К.: Педагогічна преса, 2000. – 784 с. – ISBN 955-7320-13-8.
164. Стромберг А.Г., Лельчук Х.А., Картушинская А.И. Сборник задач по химической термодинамике. – М.: Высш. шк., 1985. – 192 с.
165. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учеб. пособие / Под ред. А.Г.Стромберга. – М.: Высш. шк., 1973. – 480 с.: ил. (114 рис.). – Табл. 2. – Библиогр.: с. 467 (12 назв.). – Предмет. указ.: с. 468-477.
166. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия: Учебник / Под ред. А.Г. Стромберга. – 3-е изд., исправ. и доп. – М.: Высш. шк., 1999. – 528 с.: ил. (151 рис.). – Библиогр.: с. 511-515 (176 назв.). – Предмет. указ.: с. 516-522. – Приложение: с. 489-510. – ISBN 5-06-003627-8.
167. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия. – Изд. 2-е, перераб. / Под ред. А. Г. Стромберга. – М.: Высш. шк., 1988. – 496с.
168. Тепло- и массообмен. Теплотехнический эксперимент: Справочник / Е.В. Аметистов, В.А. Григорьев, Б.Т. Емцев и др.; Под общей редакцией В.А. Григорьева и В.М. Зорина. – М.: Энергоиздат, 1982. – 512с.
169. Теплофизические измерения и приборы / Е.С. Платунов, С.Е. Буравой, В.В. Куренин и др.; под общ. ред. Е.С. Платунова. – Л.: Машиностроение, 1986. – 256с.
170. Термодинамическая система // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.484.
171. Термодинамическое состояние // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.485.
172. Товбин М.В. Физическая химия.- К.: Вища шк., 1975.-488с.
173. Томсона эффект в ферромагнетиках // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 26. – с. 68.
174. Томсона эффект термоэлектричный // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1977. – Т. 262. – с. 68.
175. Уильямс В., Уильямс Х. Физическая химия для биологов. – М.: Мир, 1976. – 600с.
176. Уэйлес С. Фазовые равновесия в химической технологии: в 2-х томах /Пер. с англ. А.В. Беспалова, А.П. Жукова, В.В. Паукова. – М.: Мир, 1989. – Т. 1. – 304с. – Т. 2. – 664с.
177. Фялков Ю.Я., Житомирский А.Н., Тарасенко Ю.А. Физическая химия неводных растворов. – Л.: Химия, 1973. – 376с.
178. Физика твердого тела / И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Никитенко и др. / Под ред. И.К. Верещагина. – М.: Высш. шк., 2001. – 237 с.
179. Ферми Э. Термодинамика. – Х.: Изд-во Харьк. ун-та, 1969.
180. Физическая химия /А.А. Пашенко, А.А. Мясников, Е.А. Мясникова и др.; под ред. А.А. Пашенко. – М.: Высш. шк., 1986. – 368с.
181. Физическая химия / Под ред. Никольского Б.П. – Л.: Химия, 1987. – 880с.
182. Физическая химия / И.Н. Годнев, К.С. Краснов, Н.К. Воробьев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 1982. – 687с.
183. Физическая химия. В 2-х кн. – Изд. 3-е, испр. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К.С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. –Кн. 1. Строение вещества. Термодинамика. – 512с.: ил. (160 рис.). – Табл. 22. – Прилож.: с. 495-496 (1 табл.). – Предмет. указ.: с. 497-505. – Библиогр.: с. 303-304 (кн. 2): 24 назв. (кн. 1). – ISBN 5-06-004025-9 (кн. 1); ISBN 5-06-004027-5.
184. Физическая химия. В 2-х кн. – Изд. 3-е, испр. / К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др. / Под ред. К. С. Краснова. – М.: Высш. шк., 2001. –Кн. 2. Электрохимия. Химическая кинетика и катализ. – 319с.: ил. (62 рис.). – Табл. 9. – Библиогр.: с. 303-304 (12 назв.). – Прилож.: с. 305-311 (3 табл.). – Предмет. указ.: с. 312-315. – ISBN 5-06-004027-5.
185. Физическая химия. В 2-х томах /Я.И. Герасимов и др. – М. – Л.: Химия, 1970 – 1973.
186. Физическая химия в вопросах и ответах / Под общ. ред. Топиновой, Н.Ф. Федорович. – М.: Изд-во МГУ, 1981. – 264с.
187. Физическая химия. Современные проблемы. Ежегодник /Под ред. Я.М. Колотыркина. – М.: Химия, 1982. – 248с., 1983. – 224с., 1985. – 264с., 1986. – 264с., 1987. – 264с., 1988. – 248с.
188. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.А. Никольского. – Л.: Химия, 1984. – 368с.
189. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство / Под ред. Б.А. Никольского. – Л.: Химия, 1987. – 880с.
190. Фізична і колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грищан та ін. – Х.: Прапор, вид-во Укр.ФА, 1999. – 368 с.: іл. (137 рис.). – Табл. 8. – Бібліогр.: с. 358 (25 назв.). – Предмет. покажчик: с. 359-363. – Контроль. питання і задачі: після гл. – ISBN 5-7766-0765-5; ISBN 966-615-021-2.
191. Фізична та колоїдна хімія. Збірник задач: Навч. посібник / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грищан та ін. / За ред. В.І. Калачного. – Х.: НФАУ; Золоті сторінки, 2001. – 208 с.: іл. (22 рис.). – Додатки: с. 195-203 (11 табл.). – Відповіді до задач: с.181-194.– ISBN 966-615-074-3, ISBN 966-95981-1-7.

192. **Фізична та колоїдна хімія.** – Вип. III. – Метод. вказівки до проведення лаб.-практ. занять студ. агробіол. / Уклад. Я.П. Меженний. – К.: Урожай, 1964. – 146с. – Додатки: с. 138-144 (10 табл.).
193. **Фролов Ю.Г., Белик В.В.** Физическая химия. – М.: Химия, 1993. – 464 с.
194. **Хейвуд Р.** Термодинамика равновесных процессов / Пер. с англ. В.Ф.Пастушенко; под ред. Ю.А. Чизмаджева. – М.: Мир, 1983. – 492 с.
195. **Цветкова Л.Б.** Фізична хімія: Теорія і задачі: Навч. посіб. – Львів: Магнолія-2006, 2008. – 415 с.: іл.: (34 рис.). – Табл. 45. – Розв'язання типових задач: після гл. – Задачі для самоконтролю: після гл. – Додатки: с. 396-412 (17 табл.). – Бібліогр.: 413 (20 назв). – ISBN 978-966-2025-40-8.
196. **Цветкова Л.Б., Романюк О.П.** Неорганічна та органічна хімія: Навч. посіб. Ч. II. – Львів: Магнолія-2006, 2007. – 358 с. – ISBN 976-966-2025-00-6.
197. **Чанг Р.** Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662с.
198. **Шаревская Д.И.** Температурные шкалы // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.418.
199. **Яковлев И.А.** Джоуля-Томсона эффект // БСЭ. – М.: Сов. энциклопедия, 1972. – Т. 8. – с. 212-213.
200. **Яковлев А.Г.** Практикум по физической и коллоидной химии. – М.: Высш. шк., 1967. – 127с.
201. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія процесів. – К.: ВЦ «Київ. ун-т», 1999. – 143с.
202. **Яцимирський В.К.** Фізична хімія рівноважних систем. – К.: НОК ВО, 1992. – 112 с.
203. **Эдсолл Дж., Гатфренд Х.** Биотермодинамика. – М.: Мир, 1986. – 296с.
204. **Эйринг Г., Лин С.Г., Лин С.М.** Основы химической кинетики / Пер. с англ. Е.Л. Розенберга; под ред. А.М. Бродского. – М.: Мир, 1983. – 528 с.: ил. (111 рис.). – Табл. 50. – Библиогр.: после гл. (543 назв.). – Прилож.: с. 490-521. – Предмет. указ.: 522-524.
205. **Элиашберг Г.М.** Термодинамика // БСЭ. – Т.25. – 1976. – С.481-482.
206. **Эммануэль Н.И., Кнорре Г.Д.** Курс химической кинетики. – М.: Высш. шк., 1984. – 463 с.
207. **Эткинс П.** Физическая химия. В 2-х томах /Пер. с англ. под ред. К.П. Бутина. – М.: Мир, 1980. – Т.1. – 582с. – Т. 2. – 584с.
208. **Zhorov Yu.M.** Thermodynamics of Chemical Processes: Petrochemical Synthesis, Processing of Petroleum, Coal and Natural Gas. – М.: Mir Publishers, 1987. – 520 p.: il. (40 fig.). – Tabl. 118. – Appendix: p. 386-499 (23 tabl.). – References 72: p. 500-502. – Name Index: p. 503-505. – Subject Index: p. 506-517.

**Сіренко Г.О.** – доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Базюк Л.В.** – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

**Кузишин О.В.** – викладач кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.

#### **Рецензент**

**Мідак Л.Я.** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.