

**Геннадій Сіренко
Владислав Свідерський
Марія Складанюк**

**ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ
РЕЧОВИН: ТЕПЛОФІЗИЧНІ МЕТОДИ
ТА
ВЛАСТИВОСТІ
МЕТАЛІВ ТА СТОПІВ**

**Геннадій Сіренко
Владислав Свідерський
Марія Складанюк**

**Фізичні методи дослідження речовин:
Ч.I. Теплофізичні методи та
властивості металів та сплавів**

Івано-Франківськ

2020

УДК 536.2; 536.63; 544.333; 544.022.5; 539.2164 544.77

ББК 22.37

С 40

Рекомендовано до друку Вченою Радою Факультету природничих наук ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника» протокол №3 від 19.11. 2020р.

А в т о р и:

Сіренко Геннадій Олександрович, заслужений діяч науки і техніки України, академік Академії технологічних наук України, доктор технічних наук, професор (м. Івано-Франківськ).

Свідерський Владислав Петрович, кандидат технічних наук, доцент (м. Хмельницький).

Складанюк Марія Богданівна, кандидат фізико-математичних наук, доцент (м. Івано-Франківськ).

Р е ц е н з е н т и:

Миронюк І.Ф., доктор хімічних наук, професор, (м. Івано-Франківськ);

Засна Ю.П., кандидат фізико-математичних наук, доцент, (м. Хмельницький).

С 40 Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Складанюк М.Б. Фізичні методи дослідження речовин: Ч.І. Теплофізичні методи та властивості металів та стопів: монографічний підручник (спеціальний курс лекцій. – 2-ге вид. випр., доп.) / за ред. Г.О. Сіренка – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2020, 230 с. – Літ. 467. – Форм. 479. – Рис. 120. – Табл. 24 – 100 прим.

ISBN 978-966-8969-71-3

У монографічному підручнику приведений спеціальний курс лекцій. За літературними джерелами інформації та результатами власних (авторів) теоретичних та експериментальних досліджень подано: теоретичні основи і результати дослідження теплофізичних властивостей металів та стопів, проаналізовано методами кореляційного і регресійного аналізів та обґрунтовані залежності коефіцієнтів теплоємності та теплопровідності, зміни ентальпії, коефіцієнта лінійного теплового розширення від температури, порядкового номера первня Періодичної системи та радіуса атома металів.

Монографічний підручник (як спеціальний курс лекцій) адресується студентам, аспірантам та викладачам вищої школи за спеціальностями: хімія, хімічна технологія, фізика, матеріалознавство, тощо.

УДК 536.2; 536.63; 544.333; 544.022.5; 539.2164 544.77

ББК 22.37

Всі права застережені

All rights reserved

ISBN

© Сіренко Г.О.

© Свідерський В.П.

© Складанюк М.Б., 2020

ЗМІСТ

ВСТУП.....	6
РОЗДІЛ 1. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОЄМНОСТІ.....	8
1.1. Теплоємність. Означення.....	8
1.1.1. Методи обчислення кількості енергії у формі тепла..	8
1.1.2. Загальне означення теплоємності. Істинна і питома теплоємності.....	8
1.1.3. Обчислення кількості енергії у формі тепла за істинною і середньою теплоємностями.....	12
1.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей.....	16
1.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра.....	18
1.2.1. Геометричні образи ізохорної та ізобарної теплоємностей.....	18
1.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей.....	19
1.2.2.1. Рівняння Майєра для ідеального газу.....	19
1.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу.....	27
1.3. Зв'язок теплоємності з коефіцієнтом стискуваності газу.....	29
1.4. Теплоємність під час оборотного політропного процесу ідеального газу.....	31
1.5. Диференціальні рівняння теплоємності.....	35
1.6. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей від тиску та об'єму.....	40
1.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії.....	43
1.8. Залежність теплоємності газів від температури.....	46
1.8.1. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури.....	46
1.8.2. Залежність теплоємності від атомності газів і температури.....	46
1.9. Теплоємність рідин.....	57
1.10. Теплоємність твердих тіл.....	61
1.10.1. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Пті.....	62
1.10.2. Квантова теорія Дебая.....	64
1.10.3. Теплоємність шарових структур.....	68
1.10.3.1. Структура невзаємодіючих шарів.....	68
1.10.3.2. Структура із взаємодіючими шарами.....	69
1.11. Залежність коефіцієнта теплоємності металів та сплавів від	

температури.....	72
1.11.1. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за низьких температур ($T \leq 200\text{K}$).....	76
1.11.2. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за високих температур у межах від 200 до 2860K.....	83
1.11.3. Залежність коефіцієнта теплоємності стопів від температури.....	89
1.11.4. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури (регресійна аналіза).....	90
1.11.5. Залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза).....	103
Висновки до розділу 1.....	104
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕПЛОПРОВІДНОСТІ.....	106
2.1. Температурне поле.....	106
2.2. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності.....	110
2.3. Особливості передачі енергії у формі тепла теплопровідністю в діелектриках.....	114
2.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів та стопів від температури.....	116
2.4.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за низьких температур ($T \leq 100\text{ K}$).....	116
2.4.2. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за високих температур у межах від 50-100 до 300-2500 K.....	123
2.4.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності стопів від температури.....	125
2.4.4 Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури (регресійна аналіза).....	129
2.4.5. Залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома металу та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза).....	130
Висновки до розділу 2.....	138
РОЗДІЛ 3. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЕНТАЛЬПІ.....	140
3.1. Основні означення.....	140

3.2. Загальні зауваги.....	144
3.3. Залежність зміни ентальпії металів та стопів від температури.....	145
3.3.1. Залежність зміни ентальпії металів від температури.....	145
3.3.2. Залежність ентальпії від температури (регресійна аналіза).....	149
3.3.3. Залежність ентальпії від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза).....	149
Висновки до розділу 3	156
РОЗДІЛ 4. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ ТА РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ЛІНІЙНОГО КОЕФІЦІЄНТА ТЕПЛОВОГО РОЗШИРЕННЯ	157
4.1. Основні означення. Теорії теплового розширення твердих тіл.....	
4.1.1. Теорія двоатомної моделі.....	157
4.1.2. Феноменологічна теорія.....	159
4.2. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів та стопів від температури.....	162
4.2.1. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів від температури.....	162
4.2.2. Температурна залежність коефіцієнтів теплового розширення металів, виміряних паралельно та перпендикулярно до головної вісі кристалу.....	173
4.2.3. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів від температури.....	176
4.2.4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури (регресійна аналіза).....	184
4.2.5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза).....	184
4.2.6. Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів.....	192
Висновки до розділу 4	195
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ	196

ВСТУП

Для виготовлення машин, апаратів та приладів тощо застосовують переважно металеві матеріали, до яких належать метали та їх стопи (сплави), які контактують з металами чи неметалами.

Одним з найважливіших характеристик їх виготовлення, зберігання, застосування та експлуатації у різних галузях промисловости є теплофізичні властивості. Знання про ці характеристики дозволяють обґрунтовано вибрати межі застосування та оптимальні температурні інтервали експлуатації виробів із таких матеріалів.

У теплофізиці маємо значну кількість коефіцієнтів, які часто є носіями власних імен. Коефіцієнт [лат. со (com, cum) – сумісно, разом + efficiens (efficietus) – виконуючий, виробляючий] – числовий множник при буквенному вираженні величини, відомий множник за певного ступеня невідомого або сталий множник при змінній величині у рівняннях. Коефіцієнти часто є величинами безрозмірними. У певних випадках коефіцієнтами називають характеристики явищ та процесів, властивостей або комплексу властивостей, або комплексу властивостей матеріалів, при цьому коефіцієнти можуть мати самостійне значення і не входити у рівняння, що описують ці явища та процеси.

Відомо [24, 50, 51, 55, 67, 74, 83, 91, 94-96, 103, 111, 112, 125, 126, 128, 131, 158, 163, 165, 206, 232], що ентальпія (H), питома теплоємність (C_p), коефіцієнт теплопровідності (λ) та лінійний та об'ємний коефіцієнти теплового розширення (α) залежать від температури (T), тиску (p) тощо. Але на сьогодні відсутні: ретельний аналіз цих залежностей для металів та стопів, не приведені у доступних літературних джерелах інформації апроксимаційні функції та не виявлений кореляційний зв'язок між ентальпією, теплоємністю, коефіцієнтом теплопровідності, лінійним коефіцієнтом теплового розширення та температурою, порядковим номером і радіусом атома первня Періодичної таблиці первнів, що утруднює обґрунтований вибір спряженої металевої поверхні для зразків твердої колоїдної системи на основі полімерів, наприклад, для контактної динамічної пари тертя та зношуванням «полімерний композит-метал».

Мета цієї частини роботи є дослідження залежності зміни ентальпії, питомої теплоємності, коефіцієнта теплопровідності та лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури для металів і стопів та пошуку кореляційних зв'язків і апроксимаційних математичних моделей між цими величинами та температурою, радіусом і порядковим номером атомів металів Періодичної системи первнів.

Теоретична частина монографії виконана і написана Г.О. Сіренком та В.П. Свідерським у 1972-2000 роках у Хмельницькому технологічному

інституті (тепер Хмельницький національний університет), а розрахункова частина роботи виконана Г.О. Сіренком, М.Б. Складанюк та Л.В. Базюк у 2004-2014 роках у Прикарпатському національному університеті імені Василя Стефаника. Результати досліджень, що викладені у монографічному підручнику знайшли відбиток у докторській дисертації Г.О. Сіренко (1997) та кандидатських дисертаціях В.П. Свідерського (1981), М.Б. Складанюк (2015), Л.В. Базюк (2014) (науковий керівник обох кандидатських дисертацій професор Г.О. Сіренко).

Внесок авторів у створенні монографічного підручника рівноцінний.

РОЗДІЛ 1

Теоретичні основи та результати дослідження теплоємности

1.1. Теплоємність. Означення

1.1.1. Методи обчислення кількості енергії у формі тепла

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

1) внутрішньої енергії u

$$\delta q = du + p dv ; \quad (1.1)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + \int_{V_1}^{V_2} p dv \quad (1.2)$$

2) ентальпії h

$$\delta q = dh - v dp; \quad (1.3)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) - \int_{P_1}^{P_2} v dp \quad (1.4)$$

3) ентропії s

$$\delta q = T ds; \quad (1.5)$$

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{S_1}^{S_2} T ds . \quad (1.6)$$

Кількість енергії у формі тепла можна представити відповідною площиною на T - s діаграмі (рис. 2.1).

Так як $T \geq 0$, то з (2.5), (2.6) випливає, що процес збільшення ентропії ($ds > 0$) відповідає підведенню енергії у формі тепла до робочого тіла від зовнішнього середовища ($\delta q > 0$; $q > 0$), а процес зменшення ентропії ($ds < 0$) відповідає відведенню енергії у формі тепла від робочого тіла у зовнішнє середовище ($\delta q < 0$; $q < 0$).

4) теплоємности.

1.1.2. Загальне означення теплоємности. Істинна і питома теплоємности

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

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

Термін «теплоємність» лінгвістично несе в собі відбиток застарілих уявлень про природу тепла і теплопередачу – теорії теплороду [(флогістону (від гр. *phlogistós*- горючий, займистий), в уявленні хеміків XVIII ст. гіпотетичне

начало горючості]. Згідно вчення флогістону (засновник Г.Е. Шталь), всі займисті речовини (дерево, олива) та метали (Cu, Fe, Pb, Sn) складаються з флогістону, який виділяється при згорянні або відпалі, і золи. Вчення про флогістон зіграло позитивну роль у узагальненні реакцій окиснення. Вчення було зруйноване працями А. Лавуаз'є в кінці XVIII ст.) – 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 ΔQ в цьому процесі, що передається тілу або відводиться від нього, і викликає при цьому певну зміну температури, до відповідної зміни температури:

$$C = \frac{\delta Q}{dT} \quad (1.7)$$

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

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

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

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{dT} \left[\text{Дж} / \text{K} \right], \quad (1.8)$$

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

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

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:

за $T = \text{const}$, $dT = 0$ з (1.8) випливає, що

за $\delta Q_t > 0$, то $C_t \rightarrow +\infty$

за $\delta Q_t < 0$, то $C_t \rightarrow -\infty$;

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

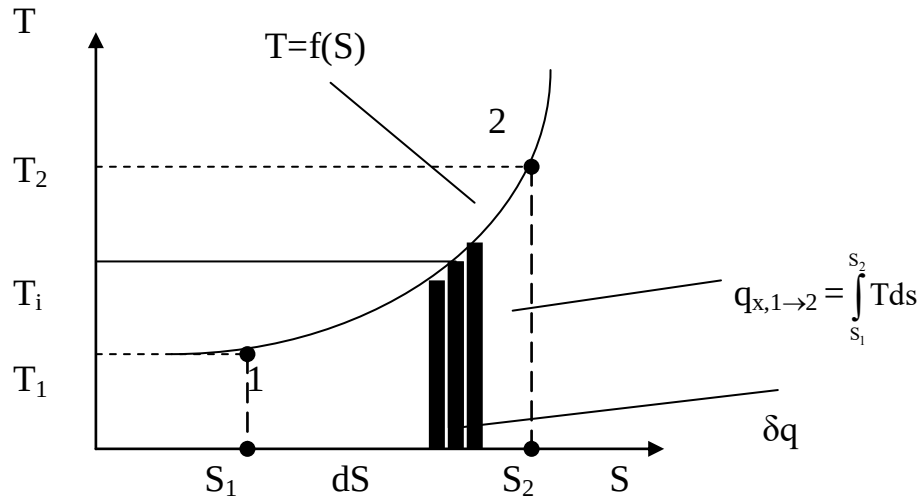


Рис.2.1. Кількість тепла за T-s діаграмою.

Для термодинамічного процесу

$$Q_{\Sigma} = Q + Q_{\text{вн.}},$$

де Q_{Σ} – сумарне тепло;

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

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

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

Для інших процесів:

якщо

$$\delta Q_x > 0, dT > 0, \text{ або}$$

$$\delta Q_x < 0, dT < 0, \text{ то теплоємність } C_x > 0;$$

а якщо

$$\delta Q_x > 0, dT < 0, \text{ або}$$

$$\delta Q_x < 0, dT > 0, \text{ то теплоємність } C_x < 0.$$

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 (віднесену до 1 кг речовини):

$$C_x = \frac{\delta Q_x}{m dT} = \frac{\delta q_x}{dT} [\text{Дж} / \text{Кг} \cdot \text{К}], \quad (1.9)$$

де m – маса речовини.

Фізичний смисл масової теплоємності визначимо за умови, 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 (віднесену до 1 м^3 речовини):

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V dT} \left[\text{Дж/м}^3 \cdot \text{К} \right], \quad (1.10)$$

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

$$C'_x = \frac{\delta Q_x}{V_n dT} = \frac{\delta q'_x}{dT} \left[\text{Дж/м}_n^3 \cdot \text{К} \right]; \quad (1.11)$$

3. Мольну (віднесену до 1 моль речовини):

$$C_{\mu x} = \frac{\delta Q_x}{n dT} = \frac{\delta q_{\mu x}}{dT} \left[\text{Дж/моль} \cdot \text{К} \right], \quad (1.12)$$

де n – кількість моль.

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:

$$C_x = \{ ? \} \cdot C'_x = \{ ? \} \cdot C_{\mu x} \quad (1.13)$$

Запишемо розмірності цих величин:

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

Розмірності тотожні, якщо (згідно (1.13)):

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

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

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

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

Тоді рівняння (1.13) набуває вигляду:

$$c_x = v \cdot c'_x = \left(\frac{c'_x}{\rho} \right) = \frac{1}{\mu} c_{\mu x}. \quad (1.14)$$

1.1.3.Обчислення кількості енергії у формі тепла за істинною і середньою теплоємностями

Означення істинної теплоємності використовується для обчислення кількості енергії у формі тепла. З (1.9) випливає, що

$$\delta q_x = c_x dT. \quad (1.15)$$

Для кінцевого процесу x сумарна кількість енергії у формі тепла дорівнює:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT, \quad (1.16)$$

де t – температура за шкалою Цельсія.

Якщо c_x не залежить від температури (рис.1.2), то площа $F(t_1,1,2,t_2)$ чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла процесу x:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_x (t_2 - t_1). \quad (1.17)$$

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

Якщо c_x залежить від температури (рис. 1.3), 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, щоби обчислити цей інтеграл, необхідно мати аналітичний вираз $c_x = f(t)$.

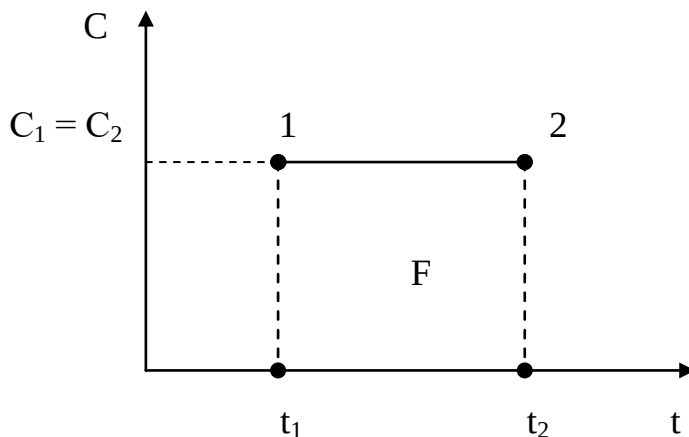


Рис.1.2. Залежність теплоємності від температури за $c(t) = \text{const}$.

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

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2 + b_{111} t^3 + \dots + b_{1\dots 1} t^k, \quad (1.18)$$

$$\text{або} \quad c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2} + b_{111} t^{-3} + \dots + b_{1\dots 1} t^{-k}, \quad (1.19)$$

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:

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^2; \quad (1.20)$$

$$c_x = b_0 + b_1 t + b_{11} t^{-2}, \quad (1.21)$$

або іноді і першого порядку:

$$c_x = b_0 + b_1 t. \quad (1.22)$$

Для (1.22) b_0 і b_1 можна визначити графічно (рис.1.3).

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

з (1.20):

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t + b_{11} t^2) dT = n \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) + \frac{b_{11}}{3} (t_2^3 - t_1^3) \right]; \quad (1.23)$$

з (1.21):

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

з (1.22):

$$Q_{x,1 \rightarrow 2} = n \int_{t_1}^{t_2} (b_0 + b_1 t) dT = n \left[b_0 (t_2 - t_1) + \frac{b_1}{2} (t_2^2 - t_1^2) \right]. \quad (1.24)$$

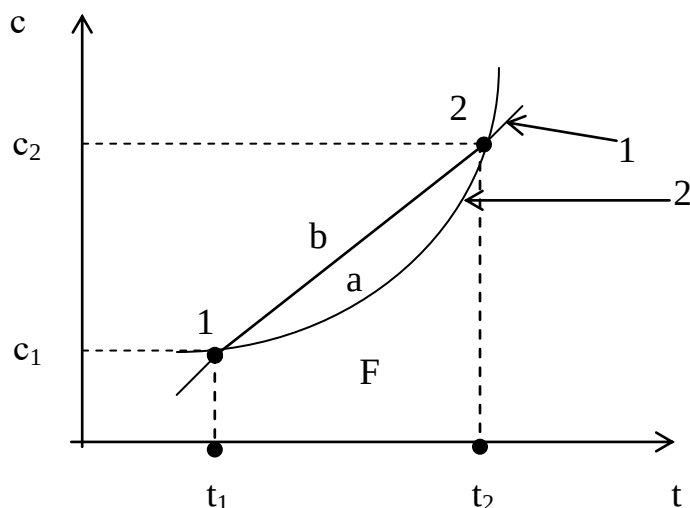


Рис.1.3. Залежність теплоємності від температури за $c = \text{var} \neq \text{const}$:

1 – лінійна залежність; 2 – нелінійна залежність.

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. 1.3):

$$c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1}. \quad (1.25)$$

Вираз (1.25) характеризує в загальному вигляді зв'язок між середньою та істинною теплоємностями. Тоді,

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} \cdot (t_2 - t_1). \quad (1.26)$$

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, під час табулювання необхідно задатися початковою (реперною) точкою, наприклад $t_0 = 0^\circ \text{C}$.

Знайдемо співвідношення істинної і середньої теплоємностей за допомогою рівнянь (1.16), (1.25), (1.26):

$$\begin{aligned} c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} &= \frac{q_{x,1 \rightarrow 2}}{t_2 - t_1} = \frac{\int_{t_1}^{t_2} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{\int_0^{t_2} c_x dT - \int_0^{t_1} c_x dT}{t_2 - t_1} = \frac{q_{x,0 \rightarrow 2} - q_{x,0 \rightarrow 1}}{t_2 - t_1} = \\ &= \frac{c_{mx} \Big|_0^{t_2} (t_2 - t_0) - c_{mx} \Big|_0^{t_1} (t_1 - t_0)}{t_2 - t_1} = \frac{c_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - c_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1}{t_2 - t_1}. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Таким чином, рівняння (1.27) дозволяє за табличними даними розрахувати значення середньої теплоємності для будь-якого інтервалу температур. Тоді, з (1.26) витікає розрахунок енергії у формі тепла за допомогою середньої теплоємності:

$$q_{x,1 \rightarrow 2} = C_{mx} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mx} \Big|_0^{t_1} t_1; \quad (1.28)$$

якщо $p = \text{const}$, то:

$$q_{p,1 \rightarrow 2} = C_{mp} \Big|_0^{t_2} t_2 - C_{mp} \Big|_0^{t_1} t_1 = h_2 - h_1, \quad (1.29)$$

якщо $v = \text{const}$, то:

$$q_{v,1 \rightarrow 2} = C_{mv} \left|_{0}^{t_2} t_2 - C_{mv} \left|_{0}^{t_1} t_1 = u_2 - u_1. \quad (1.30)$$

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

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

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

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

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

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

Для визначення істинної теплоємності за середньою необхідно продиференціювати за температурою:

$$C_x = \frac{d \left[C_{mx} \left|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1) \right]}{dt}. \quad (1.31)$$

За емпіричними даними середню теплоємність розраховують за формулою:

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

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

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

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

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

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

б) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1t + b_{11}t^{-2}$:

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

в) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1t + b_{11}t^2$:

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

г) за інтерполяційним рівнянням $C_x = b_0 + b_1t$:

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

Але обчислення кількості енергії у формі тепла з використанням середньої теплоємності має недоліки, так як кількість тепла і середня теплоємність залежать від інтервалу температур Δt та певної температурної ділянки визначення процесу (рис.1.4):

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

1.1.4. Геометричні образи істинної і середньої теплоємностей

Графічно співвідношення істинної та середньої теплоємностей показано

на рис.1.3 в координатах $c-t$ [тут площа $F(t_1, 1, a, 2, t_2) = \int_{t_1}^{t_2} c_x dT = q_{x, 1 \rightarrow 2} \approx F$

$(t_1, 1, b, 2, t_2) = c_{mx} \Big|_{t_1}^{t_2} (t_2 - t_1)$], а на рис. 1.5 в координатах $q-t$.

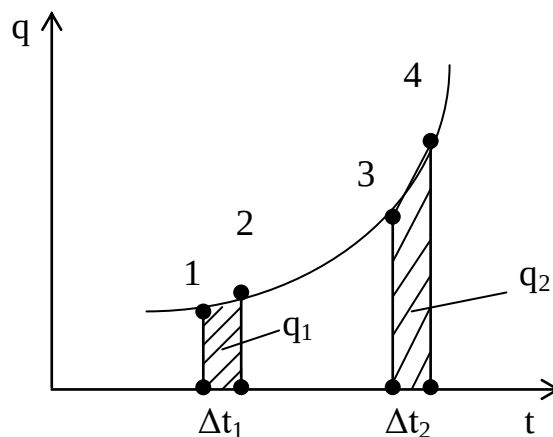


Рис.1.4. Залежність кількості енергії у формі тепла від температурної ділянки та інтервалів температурного визначення процесу.

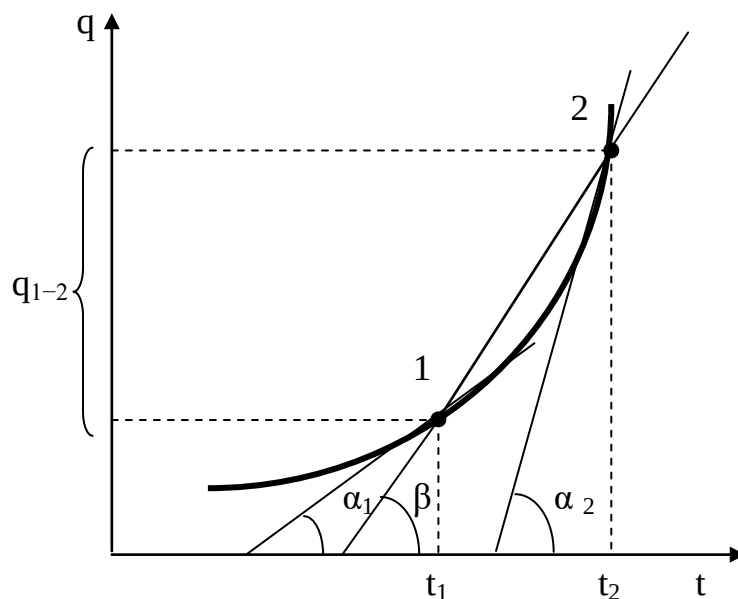


Рис. 1.5. Геометричні образи істинної та середньої теплоємностей в координатах q - t .

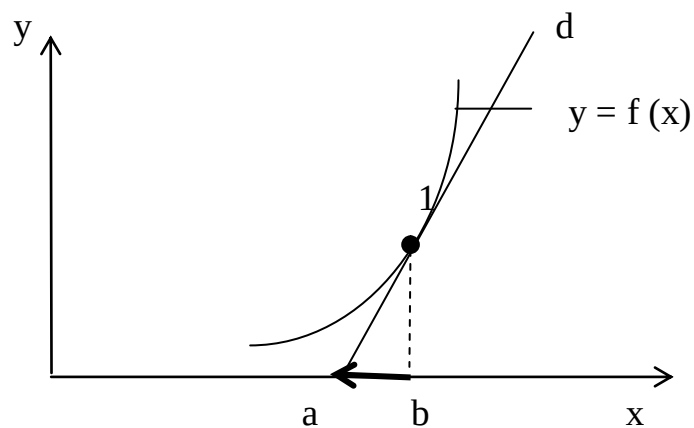


Рис. 1.6. Визначення піддотичної до кривої $y = f(x)$ в точці 1:
ad – дотична, **ba** – піддотична.

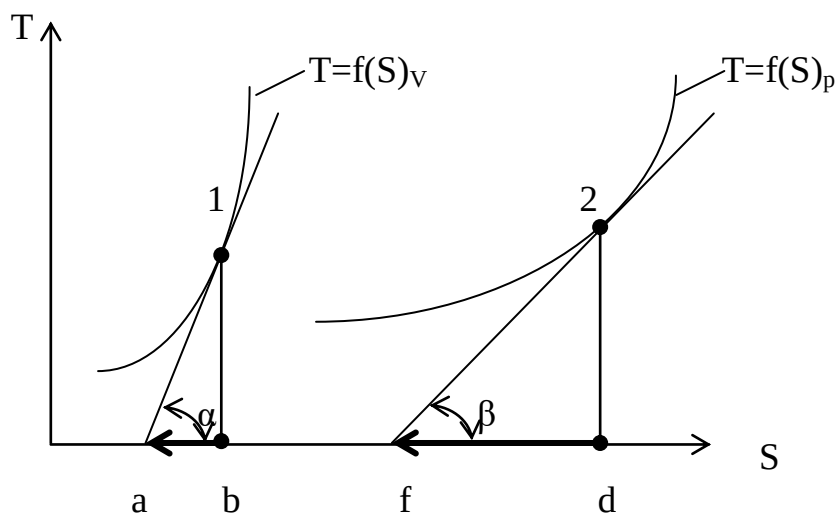


Рис. 1.7. Геометричні образи ізохорної ($|ba|$) та ізобарної ($|df|$) теплоємностей.

У зв'язку із нелінійною залежністю $C = f(t)$ крива $q = g(t)$ не є прямою лінією, то середня теплоємність на рис.1.5 може бути пояснена як $\operatorname{tg} \beta$ між січною, що проходить через точки 1 і 2, та віссю абсцис, а істинні теплоємності при t_1 і t_2 – як $\operatorname{tg} \alpha_1$ і $\operatorname{tg} \alpha_2$ між відповідними дотичними та віссю абсцис.

1.2. Ізобарна та ізохорна теплоємності. Рівняння Майєра

1.2.1. 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 1 є направлений відрізок **ba** (рис. 1.6), абсолютна величина якого дорівнює відношенню значення функції до її першої похідної в цій точці:

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

Це визначення прикладемо до T-s діаграми процесів $v = \text{const}$ і $p = \text{const}$ (рис. 1.7).

З рис. 1.7 видно, що піддотична **ba** до кривої $T=f(S)_v$ для ізохорного процесу за абсолютною величиною дорівнює:

$$\left| \overrightarrow{ba} \right| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v} = \frac{T}{\operatorname{tg} \alpha} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_v = \frac{\delta Q_v}{dT} = C_v,$$

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

$$\left| \overrightarrow{df} \right| = \frac{T}{\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p} = \frac{T}{\operatorname{tg} \beta} = \left(\frac{T \partial S}{\partial T} \right)_p = \frac{\delta Q_p}{dT} = C_p.$$

Таким чином, теплоємність процесу на T-S діаграмі графічно визначається абсолютною величиною піддотичної до лінії процесу. З'ясуємо взаємне розташування на T-S діаграмі ізохори та ізобари, які проходять через точки 2 або 1 відповідно (рис. 1.7):

$$\left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_v = \frac{T}{C_v} = \operatorname{tg} \alpha; \quad \left(\frac{\partial T}{\partial S} \right)_p = \frac{T}{C_p} = \operatorname{tg} \beta;$$

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

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

1.2.2. Зв'язок ізобарної та ізохорної теплоємностей

1.2.2.1. 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:

$$\delta q = du + p dv \quad (1.32)$$

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

$$\delta q_v = du \quad (1.33)$$

і далі:

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

Для ідеального газу:

$$c_v = \frac{du}{dT}. \quad (1.34)$$

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

$$\delta q_v = c_v dT = du; \quad (1.35)$$

$$du = c_v dT; \quad (1.36)$$

б) із другої форми запису першого начала термодинаміки

$$\delta q = dh - v dp \quad (1.37)$$

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

$$\delta q_p = dh$$

і далі:

$$\frac{\delta q_p}{dT} = c_p = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (1.38)$$

Для ідеального газу:

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

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

$$\delta q_p = c_p dT = dh; \quad (1.39)$$

$$dh = c_p dT. \quad (1.40)$$

2. Зв'язок між ізобарною та ізохорною теплоємностями

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

$$h = u + pv; \quad (1.41)$$

$$dh = du + d(pv). \quad (1.42)$$

Продиференціюємо рівняння (1.42) за температурою:

$$\frac{dh}{dT} = \frac{du}{dT} + \frac{d(pv)}{dT}. \quad (1.43)$$

Для ідеального газу:

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

питома газова стала) витікає:

$$\frac{d(pv)}{dT} = R, \quad (1.44)$$

тоді $c_p = c_v + R,$

або $c_p - c_v = R.$

Співвідношення (1.44) називається *рівнянням Майєра* (1842р.).

Рівняння (1.44) отримано для масових теплоємностей і $m=1$ кг. Для m кг газу (1.44) має вигляд:

$$mc_p - mc_v = mR, \\ \text{тобто: } C_p - C_v = mR. \quad (1.45)$$

За допомогою аналізу розмірностей можна знайти форму запису рівняння Майєра (1.44):

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 (2.44) необхідно помножити на ρ або $1/\rho$:

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

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

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

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

$$C'_p - C'_v = \rho R, \quad (1.46)$$

або

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

$$C'_p - C'_v = \frac{1}{\nu} R, \quad (1.47)$$

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

б) для мольних теплоємностей, виходячи з того, що

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

Розмірність $[\text{кг/моль}]$ відповідає молярній масі μ , тоді рівняння (1.44)

необхідно множити на μ :

$$\mu c_p - \mu c_v = \mu R, \text{ де}$$

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

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

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

$$c_{\mu p} - c_{\mu v} = R_\mu \quad (1.48)$$

3. Сформулюємо фізичний зміст рівняння Майєра.

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

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

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

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

$$\delta L_p [\text{Дж}].$$

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

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

$$C_p - C_v = R$$

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

$$C_p \equiv \delta Q_p = dU + \delta L_p; \quad (1.49)$$

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

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

то ізохорна теплоємність:

$$C_v \equiv \delta Q_v = dU. \quad (1.50)$$

З аналізу рівнянь (1.49) і (1.50) випливає висновок, що для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізобарному процесі необхідно підвести δQ_p тепла, яке витрачається на збільшення внутрішньої енергії dU (що відповідає $dT=1\text{К}$) і виконанню роботи розширення δL_p , а для нагріву 1кг ідеального газу на 1К в ізохорному процесі необхідно підвести δQ_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 ізоентропи – показником оборотної адіабати:

$$pV^k = \text{const}. \quad (1.51)$$

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

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

$p_1 V_1^k = p_2 V_2^k = \text{const}$, звідки:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^k; \quad (1.52)$$

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

$$\frac{R}{C_v} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = k - 1. \quad (1.53)$$

Так як $C_p > C_v$, то $k > 1$:

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{R + C_v}{C_v} = 1 + \frac{R}{C_v}. \quad (1.54)$$

З рівняння (1.54), в якому у правій частині для даного газу змінною величиною є лише C_v , яка збільшується із зростанням температури, впливає, що значення k зменшується із зростанням температури:

$$k = \frac{C_p}{C_v} = \frac{C_p}{C_p - R} = \frac{1}{1 - \frac{R}{C_p}}. \quad (1.55)$$

З (1.54), (1.55) впливає, що

$$C_v = \frac{R}{k - 1}; \quad (1.56)$$

$$C_p = \frac{k}{k - 1} R. \quad (2.57)$$

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

$$\delta Q = dU + p dV = C_v dT + \frac{V p dV}{V} = C_v dT + R T \frac{dV}{V}. \quad (1.58)$$

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (1.58) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} + \frac{R}{C_v} \cdot \frac{dV}{V} = 0. \quad (1.59)$$

Після інтегрування рівняння (1.59) за умови, що $C_v = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = - \frac{R}{C_v} \int_{V_1}^{V_2} \frac{dV}{V}; \quad (1.60)$$

отримаємо:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = - \frac{R}{C_v} \ln \frac{V_1}{V_2}. \quad (1.61)$$

З (1.56) маємо:

$$\frac{R}{C_v} = \kappa - 1,$$

то

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}, \quad (1.62)$$

звідки:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{V_1}{V_2} \right)^{\kappa-1}. \quad (1.63)$$

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

$$\delta Q = dH - Vdp = C_p dT - \frac{pVdp}{p} = C_p dT - RT \frac{dp}{p}. \quad (1.64)$$

Для адіабатного процесу $\delta Q = 0$ і рівняння (1.64) набуде форми:

$$\frac{dT}{T} - \frac{R}{C_p} \cdot \frac{dp}{p} = 0. \quad (1.65)$$

Після інтегрування рівняння (1.65) за умови, що $C_p = \text{const}$:

$$\int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T} = \frac{R}{C_p} \int_{p_1}^{p_2} \frac{dp}{p} \quad (1.66)$$

отримаємо:

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \frac{R}{C_p} \ln \frac{p_2}{p_1}. \quad (1.67)$$

З (1.57) маємо:

$$\frac{R}{C_p} = \frac{\kappa - 1}{\kappa},$$

то

$$\ln \frac{T_2}{T_1} = \ln \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}, \quad (1.68)$$

звідки:

$$\frac{T_2}{T_1} = \left(\frac{p_2}{p_1} \right)^{\frac{\kappa-1}{\kappa}}. \quad (1.69)$$

6. Рівняння Лежандра. Термодинамічна та ефективна енергія у формі роботи

Виходячи із рівнянь першого начала термодинаміки:

$$\delta Q = dU + pdV; \quad (1.70)$$

$$\delta Q = dH - Vdp, \quad (1.71)$$

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

$$dU = -pdV; \quad (1.72)$$

$$dH = Vdp. \quad (1.73)$$

Так як $C_V = \frac{dU}{dT}; C_P = \frac{dH}{dT}, \quad (1.74)$

то $\kappa = \frac{C_P}{C_V} = \frac{dH}{dU} = -\frac{Vdp}{pdV}. \quad (1.75)$

З рівняння (1.75) отримаємо рівняння:

$$\kappa pdV + Vdp = 0. \quad (1.76)$$

Відомо, що $d(pV) = pdV + Vdp. \quad (1.77)$

З (1.77) витікає: $Vdp = d(pV) - pdV. \quad (1.78)$

Внесемо (1.78) в (1.76), отримаємо:

$$\kappa pdV + d(pV) - pdV = 0; \quad (1.79)$$

$$d(pV) + pdV(\kappa - 1) = 0; \quad (1.80)$$

$$pdV = -\frac{d(pV)}{\kappa - 1} \Rightarrow \int_{V_1}^{V_2} pdV = \int_1^2 \frac{d(pV)}{1 - \kappa}. \quad (1.81)$$

Термодинамічна робота в кінцевому процесі:

$$L_{x,1 \rightarrow 2} = \frac{1}{1 - \kappa} (p_2 V_2 - p_1 V_1) = \frac{1}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (1.82)$$

Рівняння (1.77) запишемо так:

$$pdV = d(pV) - Vdp. \quad (1.83)$$

Після внесення (1.83) у (1.76), отримаємо:

$$\kappa [d(pV) - Vdp] + Vdp = 0; \quad (1.84)$$

$$\kappa d(pV) - (\kappa - 1)Vdp = 0; \quad (1.85)$$

$$Vdp = \frac{\kappa}{\kappa - 1} d(pV) \Rightarrow -\int_{p_1}^{p_2} Vdp = -\frac{\kappa}{\kappa - 1} \int_1^2 d(pV).$$

Робота переміщення (ефективна робота) в кінцевому процесі може бути розрахована за:

$$L_{n,1 \rightarrow 2} = L_{\text{еф.},1 \rightarrow 2} = \frac{\kappa}{\kappa - 1} (p_1 V_1 - p_2 V_2). \quad (1.86)$$

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

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

Нехай відомі залежності істинної теплоємності газу від температури:

$$C_v = b_{0v} + b_1 T; \quad (1.87)$$

$$C_p = b_{0p} + b_1 T. \quad (1.88)$$

І нехай при цьому:

$$\frac{b_{0p}}{b_{0v}} = \kappa' \quad \text{коефіцієнт, який залежить від температури} \quad (1.89)$$

$$\frac{C_p}{C_v} = \kappa'(T) = \frac{b_{0p} + b_1 T}{b_{0v} + b_1 T} - \text{коефіцієнт адіабати}; \quad (1.90)$$

$$R = b_{0p} - b_{0v} = b_{0v} (\kappa' - 1). \quad (1.91)$$

Звідки:

$$\frac{R}{C_v} = \frac{b_{0v} (\kappa - 1)}{b_{0v} + b_1 T} = \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T}. \quad (1.92)$$

У рівняння адіабати (1.59) підставимо вираз (1.92), отримаємо:

$$\frac{dT}{T} + \frac{\kappa' - 1}{1 + \frac{b_1}{b_{0v}} T} \frac{dV}{V} = 0; \quad (1.93)$$

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

$$\frac{dT}{T} + \frac{b_1}{b_{0v}} dT + (\kappa' - 1) \frac{dV}{V} = 0. \quad (1.94)$$

Після інтегрування, отримаємо вираз:

$$\ln T + \frac{b_1}{b_{0v}} T + (\kappa - 1) \ln V = \text{const}'; \quad (1.95)$$

$$\ln T + \ln \exp \left(\frac{b_1}{b_{0v}} T \right) + \ln V^{\kappa' - 1} = \text{const}'; \quad (1.96)$$

$$\ln \left(T \cdot \exp \left(\frac{b_1}{b_{0v}} T \right) \cdot V^{\kappa' - 1} \right) = \ln \text{const}'; \quad (1.97)$$

$$T \cdot V^{\kappa' - 1} \cdot \exp \left(\frac{b_1 T}{b_{0v}} \right) = \text{const}. \quad (1.98)$$

Звідки

$$\frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa'-1} \cdot \exp \left[\frac{b_1}{b_{0V}} (T_2 - T_1) \right]. \quad (1.99)$$

Так як $\frac{p_1}{p_2} = \frac{V_2}{V_1} \cdot \frac{T_1}{T_2}$, то з рівняння (1.98) отримаємо:

$$\frac{p_1}{p_2} = \left(\frac{V_2}{V_1} \right)^{\kappa} \exp \left[\frac{b_1}{b_{0V} R} (p_2 V_2 - p_1 V_1) \right]. \quad (1.100)$$

1.2.2.2. Рівняння Майєра для неідеального газу

Для неідеального газу

$$u = f(T, v); \quad (1.101)$$

$$h = \varphi(T, p); \quad (1.102)$$

$$C = \psi(x, T, N, p, v, \text{властивостей газу}). \quad (1.103)$$

Для певного процесу x і даного газу (N):

$$c = c_K(\Delta T) + c_n(\Delta V \text{ або } \Delta p), \quad (1.104)$$

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

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

1. Повний диференціал внутрішньої енергії:

$$du = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv. \quad (1.105)$$

Перша форма запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q_x = du + p dv = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v dT + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T dv + p dv. \quad (1.106)$$

Теплоємність в процесі:

$$c_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{p dv}{dT}. \quad (1.107)$$

При $v = \text{const}$ рівняння (1.107) набуде вигляду:

$$c_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v. \quad (1.108)$$

При $p = \text{const}$ рівняння (1.107) набуде вигляду:

$$c_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT} + \frac{pdv}{dT}. \quad (1.109)$$

Виходячи з того, що $c_v = \left(\frac{\partial u}{\partial T} \right)_v$,

$$\text{а за } p = \text{const} \quad R = \frac{pdv}{dT}, \quad (1.110)$$

вираз (1.109) набуде вигляду рівняння Майєра для неідеального газу:

$$C_p - C_v = R + \left(\frac{\partial u}{\partial v} \right)_T \frac{dv}{dT}, \quad (1.111)$$

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

$$C_p - C_v > R. \quad (1.112)$$

2. Повний диференціал ентальпії:

$$dh = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.113)$$

Цікаво, що з другої форми запису першого начала термодинаміки:

$$\delta q = dh - vdp, \quad (1.114)$$

$$\text{витікає} \quad \delta q_x = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p dT + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T dp - vdp. \quad (1.115)$$

Теплоємність у термодинамічному процесі:

$$C_x = \frac{\delta q_x}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (1.116)$$

При $p=\text{const}$ рівняння (1.116) набуває вигляду:

$$C_p = \frac{\delta q_p}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p. \quad (1.117)$$

При $v=\text{const}$ рівняння (1.116) набуває вигляду:

$$C_v = \frac{\delta q_v}{dT} = \left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{vdp}{dT}. \quad (1.118)$$

Виходячи з того, що

$$\left(\frac{\partial h}{\partial T} \right)_p = C_p, \quad (1.119)$$

вираз (1.118) набуде вигляду:

$$C_v = C_p + \left(\frac{\partial h}{\partial p} \right)_T \frac{dp}{dT} - \frac{v dp}{dT} . \quad (1.120)$$

3. Якщо $p=\text{const}$, $m=1\text{кг}$, $dT=1\text{К}$, то рівняння (1.111) еквівалентне рівнянню:

$$\delta Q_p = dU(\Delta T) + dU(\Delta V) + \delta L(\Delta V) + \delta L^* , \quad (1.121)$$

де δL – термодинамічна робота, яка пов'язана зі зміною об'єму;

δL^* – робота, яка 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 $V=\text{const}$, $m=1\text{кг}$, $dT=1\text{К}$:

$$\delta Q_v = dU(\Delta T) . \quad (1.122)$$

Порівняння (1.121) і (1.122) 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 Валса:

$$\left(p + \frac{a}{V} \right) (V - b) = RT : \quad (1.123)$$

$$p = -\frac{a}{V^2} + \frac{RT}{V - b} ; \quad (1.124)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_U = -\frac{a}{C_v V^2} < 0 . \quad (1.125)$$

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

1.3. Зв'язок теплоємности з коефіцієнтом стискуваности газу

Із співвідношенням $\frac{C_p}{C_v}$ пов'язане співвідношення $\frac{K_s}{K_T}$, де коефіцієнт адіабатної стискуваности газу:

$$K_s = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_s , \quad (1.126)$$

а коефіцієнт ізотермної стискуваности газу:

$$K_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T . \quad (1.127)$$

Так як $\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_s < 0; \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T < 0$, то $K_s, K_t > 0$. (1.128)

У рівняння адіабати

$$dT + \frac{\kappa - 1}{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p} dV = 0 \quad (1.129)$$

підставимо вираз

$$dT = \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (1.130)$$

отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV + (\kappa - 1) \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0; \quad (1.131)$$

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV = 0. \quad (1.132)$$

Продиференціюємо рівняння (1.132) за dV при $S=\text{const}$, отримаємо:

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S + \kappa \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p = 0. \quad (1.133)$$

Звідки:
$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = -\frac{1}{\kappa} \left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right]. \quad (1.134)$$

За допомогою рівняння

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1 \quad (1.135)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = -1. \quad (1.136)$$

Представимо (1.136) у вигляді:

$$\left[\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \right] = - \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \quad (1.137)$$

і підставимо вираз (1.137) у рівняння (1.134), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S = \frac{1}{\kappa} \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1.138)$$

Звідки:

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{\kappa}; \quad (1.139)$$

$$\frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T} = \frac{1}{\kappa}. \quad (1.140)$$

Враховуючи рівняння (1.126) і (1.127), отримаємо:

$$\frac{K_S}{K_T} = \frac{1}{\kappa}. \quad (1.141)$$

Звідки:

$$K_S = \frac{1}{\kappa} K_T = \frac{C_V}{C_P} K_T. \quad (1.142)$$

1.4. Теплоємність під час оборотнього політропного процесу ідеального газу

З рівняння

$$\delta q = du + \delta l \quad (1.143)$$

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

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = (u_2 - u_1) + l_{n,1 \rightarrow 2}. \quad (1.144)$$

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

$$u_2 - u_1 = c_v (T_2 - T_1), \quad (1.145)$$

то робота у політропному процесі дорівнює:

$$l_{n,1 \rightarrow 2} = \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2). \quad (1.146)$$

Тоді (1.144) перетвориться у вираз:

$$q_{n,1 \rightarrow 2} = c_v (T_2 - T_1) + \frac{R}{n-1} (T_1 - T_2) = \left(\frac{R}{n-1} - c_v \right) (T_1 - T_2), \quad (1.147)$$

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

Врахуємо в (1.147) такі співвідношення:

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

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

$$\text{Тоді} \quad q_{n,1 \rightarrow 2} = C_v \left(\frac{\frac{C_p}{C_v} - n}{n - 1} \right) (T_1 - T_2) = C_v \left(\frac{n - k}{n - 1} \right) (T_2 - T_1). \quad (1.148)$$

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

$$C_n = \frac{q_{n,1 \rightarrow 2}}{T_2 - T_1} = \frac{C_v \left(\frac{n - k}{n - 1} \right) (T_2 - T_1)}{(T_2 - T_1)} = C_v \left(\frac{n - k}{n - 1} \right), \quad (1.149)$$

$$C_n = C_v \frac{n - k}{n - 1}, \quad (1.150)$$

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

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

Як видно з (1.150) величина теплоємності ідеального газу, залежить від показників політропи $(-\infty < n < \infty)$ та адіабати для певного газу і заданого інтервалу температур.

Проаналізуємо отримане співвідношення (1.150) для обчислення політропної теплоємності ідеального газу:

1) для групи (I) політропних процесів розширення рівняння (1.150) представимо у вигляді:

$$C_n = C_v \frac{1 - \frac{k}{n}}{1 - \frac{1}{n}}, \quad (1.151)$$

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

$$C_n = C_v. \quad (1.152)$$

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

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

З рівняння: $p v = R T \Rightarrow \frac{P}{T} = \frac{R}{v} = \text{const},$

$$\frac{P}{T} = \text{const}. \quad (1.153)$$

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 (2.150) при $n = 0$, $C_n = C_v \cdot k$, а коефіцієнт Пуассона $k = \frac{C_p}{C_v}$, то $C_n = C_p$.

$$(1.154)$$

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

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

г) за $0 < n < 1$, $C_n > C_p$; (1.155)

г) за $n < 1$, $C_n > C_v$ (1.156)

Ця перша (I) група політропних процесів розширення зображена на рис. 1.8;

д) за $n = 1$ знаменник рівняння (1.150) $(n - 1) = 0$,

то $C_n = C_T \rightarrow \pm\infty$, $p v^1 = p v = \text{const}$, $T = \text{const}$. (1.157)

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

е) за $1 < n < k$, $C_n < 0$ (II група політропних процесів розширення); у цих процесах розширення газ виконує роботу, яка перевищує ту кількість енергії у формі 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:

$$C_n = \frac{\delta q_n}{dT} > 0, \text{ то } C_n < 0. \quad (1.158)$$

є) за $n = k$: $C_n = C_s = 0$. (1.159)

$p v^n = p v^k = \text{const}$ – це рівняння адіабати, то для політропного процесу з показником політропи $n = k$ політропна теплоємність дорівнює оборотній адіабатній (ізоентропній) теплоємності;

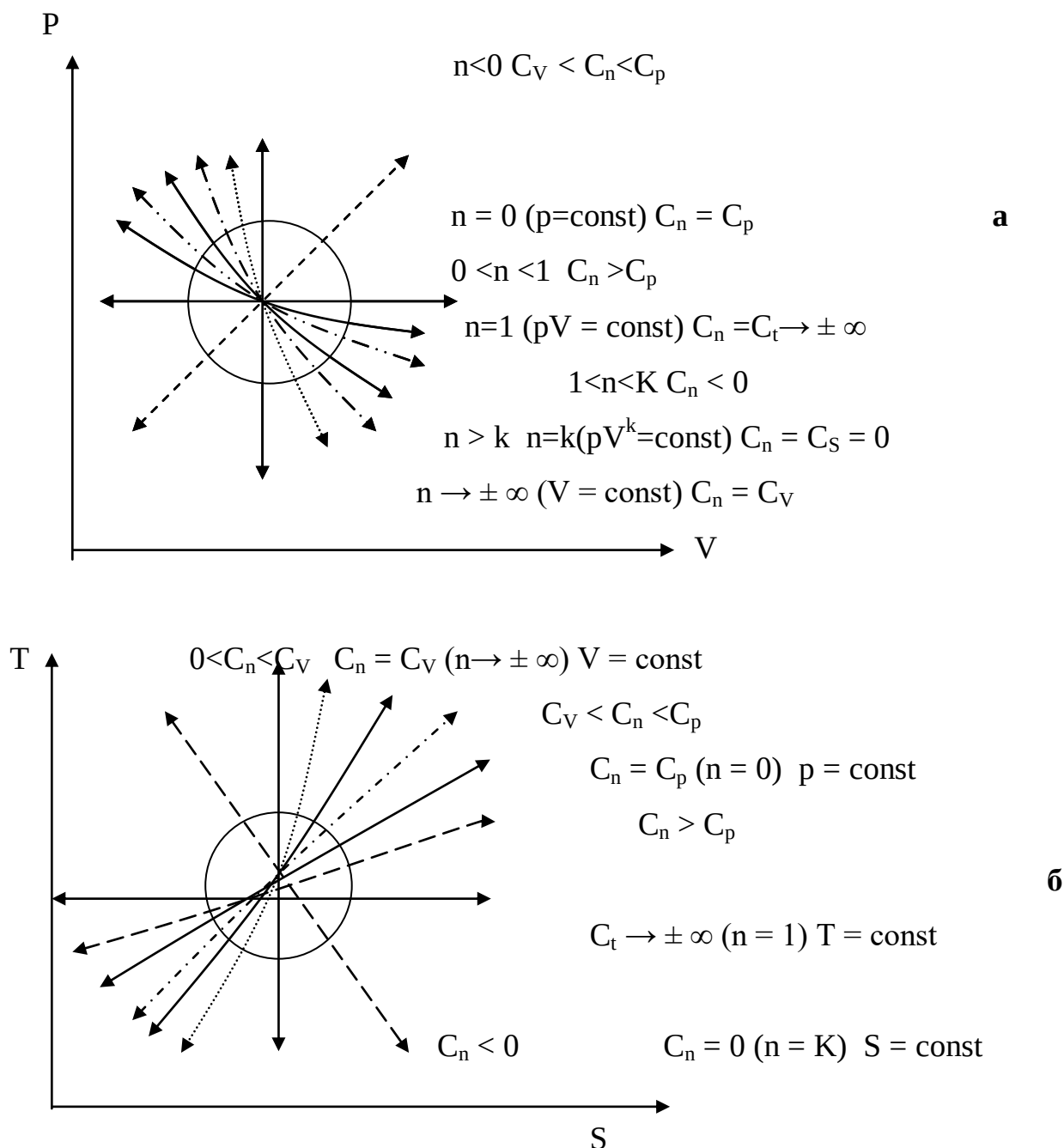


Рис. 1.8. Політропні процеси, які зображені в p - v (а) і T - s (б) координатах.

ж) за $n > k, \quad 0 < C_n < C_V$ (1.160)

(III група політропних процесів розширення);

з) за $n \rightarrow \pm \infty, \quad C_n = C_V$ і т.і. (1.161)

Далі попередній зміст для груп політропних процесів розширення повторюється для груп політропних процесів стискання (рис. 1.8).

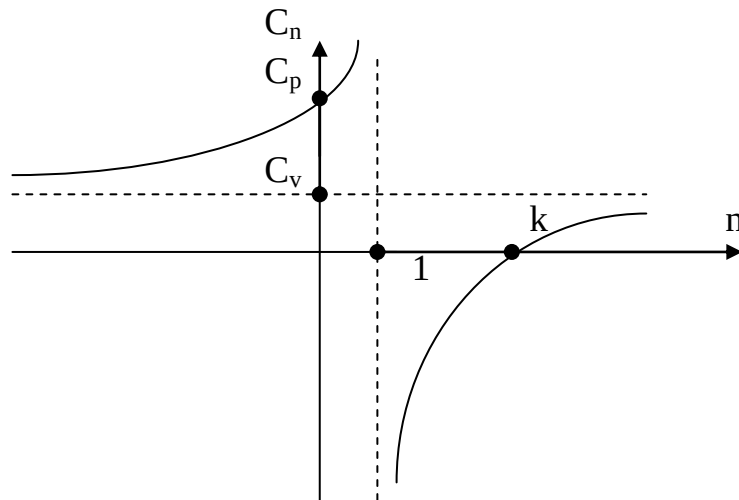


Рис. 1.9. Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n .

Залежність теплоємності політропного процесу C_n від величини показника політропи n зображена на рис.1.9:

якщо $-\infty < n < 1$, то $C_n \geq 0$;

якщо $k < n < \infty$; то $C_n \rightarrow C_v$;

якщо $1 < n < k$, то $C_n \leq 0$. (1.162)

1.5. Диференціальні рівняння теплоємності

Виходячи з другого начала термодинаміки та визначення теплоємності

$$\delta Q_x = T dS; C_x = \frac{\delta Q_x}{dT}, \quad (1.163)$$

запишемо, що

$$C_x = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_x. \quad (1.164)$$

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 ($p = \text{const}$):

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (1.165)$$

Разом з тим, з першого і другого начал термодинаміки та означення ентальпії, запишемо:

$$\delta Q = dU + p dV; \quad T dS = dU + p dV; \quad (1.166)$$

$$H = U + pV; \quad dH = (dU + p dV) + V dp, \quad (1.167)$$

звідки отримаємо

$$dH = T dS + V dp; \quad (1.168)$$

для ізобарних умов і процесів (**p=const**):

$$dH = T dS = \delta Q_p. \quad (1.169)$$

Звідки будемо мати співвідношення

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p. \quad (1.170)$$

2. Для ізохорної теплоємності (**V=const**)

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (1.171)$$

$$\delta Q = dU + p dV; \quad T dS = dU + p dV; \quad (1.172)$$

для ізохорних умов і процесів (**V = const**):

$$T dS = dU = \delta Q_v; \quad (1.173)$$

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_v; \quad (1.174)$$

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

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_p + p \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p. \quad (1.175)$$

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

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_{y,w,\dots} \cdot dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_{x,w,\dots} \cdot dy + \left(\frac{\partial z}{\partial w} \right)_{x,y,\dots} dw + \dots \quad (1.176)$$

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

$$dz = \left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy. \quad (1.177)$$

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

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x} \right)_y dx + \left(\frac{\partial z}{\partial y} \right)_x dy = 0. \quad (1.178)$$

Звідки

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z = 0 \quad (1.179)$$

або

$$\left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_z \left(\frac{\partial x}{\partial z}\right)_y = -1. \quad (1.180)$$

Тут, вираз (1.180) 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 (1.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_v \left(\frac{\partial T}{\partial v}\right)_p \left(\frac{\partial v}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (1.181)$$

б) для величин $z = p$, $x = S$, $y = T$ ($p = \varphi(S, T)$) рівняння (1.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -1; \quad (1.182)$$

в) для величин $z = H$, $x = T$, $y = U$ ($H = \psi(T, U)$) рівняння (1.180) має вигляд:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial U}\right)_T \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_H \left(\frac{\partial T}{\partial H}\right)_U = -1 \text{ і таке решта.} \quad (1.183)$$

Диференціюючи (1.177) по x за умов сталого певного параметру стану ξ , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_\xi = \left(\frac{\partial z}{\partial x}\right)_y + \left(\frac{\partial z}{\partial y}\right)_x \left(\frac{\partial y}{\partial x}\right)_\xi; \quad (1.184)$$

5. Повернемося до рівняння (1.175), щоб, використовуючи (1.184), перейти від $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p$ до $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v$, враховуючи, що $z = U$, $x = T$, $y = V$, $\xi = p$:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_v + \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.185)$$

З рівняння

$$dU = \delta Q - pdV \quad (1.186)$$

і далі:

$$dU = TdS - pdV, \quad (1.187)$$

диференціюючи рівняння (1.187) за V , отримаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T - p \quad (1.188)$$

і, підставляючи з рівняння Максвелла вираз (1.62):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (1.189)$$

у рівняння (1.188), отримаємо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.190)$$

і, підставляючи (1.190) в (1.185) і враховуючи вираз (1.174), знаходимо:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_p = C_v + T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p - p \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.191)$$

Підставляючи (1.191) в (1.175) і враховуючи вираз (1.170), отримуємо $c = f(p, V)$:

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.192)$$

За допомогою рівняння (1.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (1.193)$$

рівняння (1.193) підставимо в (1.192), тоді отримаємо:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V^2 \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1.194)$$

За допомогою (1.181) у вигляді:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T \quad (1.195)$$

рівняння (1.195) підставимо в (1.192), тоді отримаємо:

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p^2 \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T. \quad (1.196)$$

6. Рівняння

$$C_p = \frac{\delta Q_p}{\delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p \quad (1.197)$$

перетворимо таким чином:

$$C_p = T \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.198)$$

У (1.198) внесемо рівняння Максвелла (1.51) $\left(\frac{\partial V}{\partial S} \right)_P = \left(\frac{\partial T}{\partial p} \right)_S$ у вигляді

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_P = \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S, \quad (1.199)$$

отримаємо:

$$C_p = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P. \quad (1.200)$$

7. Рівняння

$$C_v = \frac{\delta Q_v}{\delta T} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (1.201)$$

перетворимо таким чином:

$$C_v = T \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.202)$$

У (1.202) внесемо рівняння Максвелла (1.55) $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S = - \left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V$ у

вигляді:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S, \quad (1.203)$$

тоді отримаємо:

$$C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V. \quad (1.204)$$

8. Отримаємо співвідношення $\frac{C_p}{C_v}$, використовуючи рівняння (1.200) і

(1.204):

$$\frac{C_p}{C_v} = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{-T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_S \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V} = - \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial T} \right)_S \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V}. \quad (1.205)$$

Так як $\left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_S = 1$, то використовуючи рівняння (1.181)

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_P \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = -1 \quad (1.206)$$

у вигляді

$$\frac{\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P}{\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V} = -\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (1.207)$$

отримаємо (1.205) в такому вигляді:

$$\frac{C_P}{C_V} = \left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1.208)$$

З рівняння (1.208) випливає, що коефіцієнт адиабати **k** та співвідношення ізобарної та ізохорної теплоємностей дорівнює співвідношенню ізотермного (1.127) та адиабатного (1.126) коефіцієнтів стискання:

$$k = \frac{C_P}{C_V} = \frac{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T}{-\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_S} = \frac{K_T}{K_S}, \quad (1.209)$$

що співпадає з (1.141).

1.6. 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 (1.73)

$$\left(\frac{\partial H}{\partial p}\right)_T = V - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P \quad (1.210)$$

продиференціюємо по температурі за $p = \text{const}$

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P \cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2}\right)_P. \quad (1.211)$$

Відомо, що порядок диференціювання не впливає на обчислення змішаної похідної:

$$\frac{\partial^2 H}{\partial p \partial T} = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T \right]_p = \left[\frac{\partial}{\partial p} \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \right]_T. \quad (1.212)$$

Враховуючи, що $\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p = C_p$, можемо записати для неідеального газу рівняння:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p. \quad (1.213)$$

Для ідеального газу, що підпорядковано рівнянню Карно-Клапейрона $pV=RT$, перша похідна за $p=\text{const}$ $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$, то друга похідна $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$, тому з рівняння (1.213) витікає, що

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T = 0, \quad (1.214)$$

тобто ізобарна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

2. Залежність C_p від V . $\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T$ за $T = \text{const}$, знаходимо з рівняння (1.213) так:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial C_p}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \\ \left(\frac{\partial p}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T &= -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T; \end{aligned} \quad (1.215)$$

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T. \quad (1.216)$$

Для ідеального газу, так як $\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = \frac{R}{p} = \text{const}$, а $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_p = 0$, то рівняння (1.216) перетвориться у таке:

$$\left(\frac{\partial C_p}{\partial V} \right)_T = 0, \quad (1.217)$$

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 (1.66)

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - p \quad (1.218)$$

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

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V + \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_V \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V - \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \quad (1.219)$$

і далі:

$$\left(\frac{\partial^2 U}{\partial V \partial T}\right)_V = \left[\frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T \right]_V = \left[\frac{\partial}{\partial V} \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \right]_T, \quad (1.220)$$

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

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V. \quad (1.221)$$

Для ідеального газу:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{R}{V} = \text{const}, \quad \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V = 0, \quad (1.222)$$

тому

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T = 0, \quad (1.223)$$

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

4. Залежність C_V від p . $\left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_V$ за $T = \text{const}$, знаходимо з рівняння

(1.221) так:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (1.224)$$

$$\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial C_V}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T, \quad (1.225)$$

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T. \quad (1.226)$$

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 (1.226) перетвориться у таке:

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial p}\right)_T = 0, \quad (1.227)$$

тобто ізохорна теплоємність ідеального газу не залежить від тиску.

1.7. Зв'язок теплоємності з ентропією. Диференціальні рівняння ентропії

1. Якщо $S=S(T, V)$, то:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V dT + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T dV. \quad (1.228)$$

З рівняння

$$\delta Q_V = C_V dT = T dS_V \quad (1.229)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (1.228):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \frac{C_V}{T}. \quad (1.230)$$

Рівняння (1.230) характеризує зміну ентропії під час ізохорній зміни температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (1.228) $\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T$ використаємо співвідношення (1.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_V = -1. \quad (1.231)$$

Звідки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V. \quad (1.232)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_S = - \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V. \quad (1.233)$$

Вираз (1.233) підставимо у (1.232), дістанемо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_T = \left(\frac{\partial p}{\partial S}\right)_V \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V. \quad (1.234)$$

Рівняння (1.234) характеризує зміну ентропії під час ізотермного розширення або стиску газу за певних співвідношень основних параметрів p , v , T .

Підставимо у рівняння (1.228) вирази (1.230) і (1.234), отримаємо

$$dS = \frac{C_V}{T} dT + \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V dV, \quad (1.235)$$

що відбиває залежність $S=S(T, V)$.

2. Якщо $S=S(T, p)$, то:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p dT + \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T dp. \quad (1.236)$$

З рівняння

$$\delta Q_p = C_p dT = T dS_p \quad (1.237)$$

отримаємо вираз для першого члену рівняння (1.236):

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}. \quad (1.238)$$

Рівняння (1.238) характеризує зміну ентропії під час ізобарній зміні температури.

Для знаходження виразу для другого члену рівняння (1.236) $\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T$

використаємо співвідношення (1.180) для частинних похідних:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_S \left(\frac{\partial T}{\partial S}\right)_p = -1. \quad (1.239)$$

Звідки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = - \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p. \quad (1.240)$$

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

$$\left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_S = \left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p. \quad (1.241)$$

Вираз (1.241) підставимо у (1.240), одержимо:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_T = -\left(\frac{\partial V}{\partial S}\right)_p \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p. \quad (1.242)$$

Рівняння (1.242) характеризує зміну ентропії під час ізотермного розширення або стиску газу за певних співвідношень основних параметрів p , v , T .

Підставимо у рівняння (1.236) вирази (1.238) і (1.242), отримаємо:

$$dS = \frac{C_p}{T} dT - \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p dp, \quad (1.243)$$

що відбиває залежність $S = S(T, p)$.

3. Якщо $S = S(p, V)$, то:

$$dS = \left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V dp + \left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p dV. \quad (1.244)$$

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:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial p}\right)_V = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V. \quad (1.245)$$

Аналогічно за $p = \text{const}$:

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

звідки:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial V}\right)_p = \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p; \quad (1.246)$$

Після підстановки (1.245) і (1.246) в (1.244), отримаємо:

$$dS = \frac{C_v}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial p}\right)_V dp + \frac{C_p}{T} \left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_p dV, \quad (1.247)$$

що відбиває залежність $S = S(p, V)$.

1.8. Залежність теплоємності газів від температури

1.8.1. Залежність ізобарної та ізохорної теплоємностей газів від температури

1. Для ізохорної теплоємності неідеального газу запишемо рівняння:

$$C_V = \frac{\delta Q_V}{dT} = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V. \quad (1.248)$$

Для ідеального газу будемо мати:

$$C_V = \frac{dU}{dT} = \left(\frac{TdS}{dT} \right)_V. \quad (1.249)$$

Продиференціюємо рівняння (1.248) по температурі:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial T} \right)_V = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V + \frac{\partial T}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_V + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_V \quad (1.250)$$

2. Для ізобарної теплоємності реального газу запишемо рівняння:

$$C_P = \frac{\delta Q_P}{dT} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (1.251)$$

Для ідеального газу будемо мати:

$$C_P = \frac{dH}{dT} = \left(\frac{TdS}{dT} \right)_P. \quad (1.252)$$

Продиференціюємо рівняння (1.251) по температурі:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial T} \right)_P = \left(\frac{\partial^2 H}{\partial T^2} \right)_P = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_P + \frac{\partial T}{\partial T} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P = T \left(\frac{\partial^2 S}{\partial T^2} \right)_P + \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_P. \quad (1.253)$$

Таким чином, залежності ізохорної та ізобарної теплоємностей від температури зумовлені закономірностями, які визначають величину внутрішньої енергії або ентропії даного робочого тіла під час ізохорного процесу чи величину ентальпії або ентропії під час ізобарного процесу.

1.8.2. Залежність теплоємності від атомності газів і температури

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

$$E = E_{\pi} + E_{\text{вн.}} \quad (1.254)$$

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

$$E_{\text{вн.}} = E_{\text{об.}} + E_{\text{кол.}} + E_{\text{е.}} \quad (1.255)$$

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

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

E_e – енергія збуджених електронів.

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

$$\frac{n'}{n} = \frac{\exp(-E' / kT)}{\exp(-E / kT)} = \exp\left(-\frac{E' - E}{kT}\right). \quad (1.256)$$

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

$$n_i = n_0 \exp(-E_i / kT), \quad (1.257)$$

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

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

$$n_i = g_i n_0 \exp(-E_i / kT). \quad (1.258)$$

Рівняння (1.258) показує, що число молекул, які мають даний енергетичний рівень, тим більше, чим нижчий рівень енергії E_i , а число молекул з високим рівнем енергії зростає із збільшенням температури газу.

Загальне число молекул за всіма енергетичними рівнями становить:

$$N = \sum_{i=0}^n n_i = n_0 \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i / kT) = n_0 \xi, \quad (1.259)$$

$$\text{де } \xi = \sum_{i=0}^n g_i \exp(-E_i / kT) \text{ – сума станів – величина,} \quad (1.260)$$

що характеризує розподіл молекул за різними енергетичними рівнями.

Із урахування експоненціального характеру рівняння (1.260) у квантово-статистичних розрахунках вважається справедливим для окремих складових енергій за рівнянням (1.255) наступні співвідношення:

$$\xi = \xi_{\Pi} \cdot \xi_{ВН} = \xi_{\Pi} \cdot \xi_{ОБ} \cdot \xi_{КОЛ} \cdot \xi_e. \quad (1.261)$$

Відповідно для внутрішньої енергії газу, враховуючи рівняння (1.258), будемо мати:

$$u - u_0 = \sum_{i=1}^n n_i E_i = n_0 \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i / kT), \quad (1.262)$$

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

Враховуючи рівняння (1.258) і (1.259), і маючи на увазі, що для одного моль газу $N_\mu = \frac{R_\mu}{k}$, для надлишкової (зверх нульової) енергії газу, дістанемо:

$$u_\mu = \frac{R_\mu}{k\xi} \sum_{i=1}^n g_i E_i \exp(-E_i / kT) = \frac{R_\mu T^2}{\xi} \sum_{i=1}^n \frac{E_i}{kT^2} g_i \exp(-E_i / kT), \quad (1.263)$$

або остаточно:

$$u_\mu = \frac{R_\mu T^2}{\xi} \cdot \frac{d\xi}{dT} = R_\mu T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi. \quad (1.264)$$

Враховуючи співвідношення (1.261), запишемо:

$$\begin{aligned} u_\mu &= R_\mu T^2 \left[\frac{d}{dT} \ln \xi_\Pi + \frac{d}{dT} \ln \xi_{BH} \right] = \\ &= R_\mu T^2 \left[\frac{d}{dT} \ln \xi_\Pi + \frac{d}{dT} \ln \xi_{OB} + \frac{d}{dT} \ln \xi_{КОЛ} + \frac{d}{dT} \ln \xi_e \right]. \end{aligned} \quad (1.265)$$

Для обчислення внутрішньої енергії за спектроскопічними даними використовують рівняння (1.264). Для енергії внутрішньомолекулярного руху молекул вираз (1.264) набуде вигляду:

1) для обертальної частини:

$$u_{\mu O.} = \frac{R_\mu}{k\xi_{O.}} \sum_{i=1}^n g_{iO.} E_{iO.} \exp(-E_{iO.} / kT) = R_\mu T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{O.}; \quad (1.266)$$

2) для коливальної частини:

$$u_{\mu КОЛ.} = \frac{R_\mu}{k\xi_{КОЛ.}} \sum_{i=1}^n g_{iКОЛ.} E_{iКОЛ.} \exp(-E_{iКОЛ.} / kT) = R_\mu T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{КОЛ.}; \quad (1.267)$$

3) для електронної частини:

$$u_{\mu E.} = \frac{R_\mu}{k\xi_{E.}} \sum_{i=1}^n g_{iE.} E_{iE.} \exp(-E_{iE.} / kT) = R_\mu T^2 \frac{d}{dT} \ln \xi_{E.}. \quad (1.268)$$

Відповідно мольна внутрішня енергія і мольна теплоємність мають складники:

$$u_\mu = u_{\mu n} + u_{\mu вн.} = u_{\mu n} + u_{\mu об.} + u_{\mu кол.} + u_{\mu e.} \quad (1.269)$$

При цьому відповідно до рівняння (5.265) можна записати:

$$c_{\mu V} = c_{\mu V n} + c_{\mu V вн.} = c_{\mu V n} + c_{\mu V об.} + c_{\mu V кол.} + c_{\mu V e.}, \quad (1.270)$$

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

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

$$c_{\mu P} - c_{\mu V} = R_{\mu} = c_{\mu P n} - c_{\mu V n}. \quad (1.271)$$

Для реальних газів нерівність Майєра запишемо так:

$$c_{\mu P} - c_{\mu V} = c_{\mu P n} - c_{\mu V n} > R_{\mu}. \quad (1.272)$$

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

$$c_{\mu P_{\text{вн}}} = c_{\mu V_{\text{вн}}}. \quad (1.273)$$

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

$$\xi_{\Pi} = e \frac{V}{N} \left(\frac{2\pi mkT}{h^2} \right)^{3/2}, \quad (1.274)$$

де V – об'єм газу;

m – маса молекули;

h – стала Планка;

k – стала Больцмана;

N_{μ} – загальне число молекул.

Внесемо (1.274) у вираз (1.264), отримаємо:

$$u_{\mu n} = R_{\mu} T^2 \frac{d}{dT} \left\{ \ln \left[e \frac{V_{\mu}}{N_{\mu}} \left(\frac{2\pi mkT}{h} \right)^{3/2} \right] \right\}, \quad (1.275)$$

де R_{μ} – універсальна газова стала;

V_{μ} – мольний об'єм газу;

N_{μ} – загальне число молекул за всіма енергетичними рівнями.

Після перетворень (1.271) отримаємо:

$$u_{\mu n} = 3/2 R_{\mu} T, \quad (1.276)$$

або в диференціальній формі

$$du_{\mu n} = 3/2 R_{\mu} dT. \quad (1.277).$$

Число ступенів вільностей Z руху молекул газу складає:

1) для **одноатомного газу** ($N=1$)

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

2) для **двоатомного газу** ($N=2$)

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

3) для **триатомного газу** ($N=3$)

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

4) для **багатоатомного газу** N з нелінійними молекулами

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

де Z – сумарне число ступенів вільностей руху молекули;

Z_n – число ступенів вільностей поступального руху;

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

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

N – атомність газу.

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

$$E_{in} = \frac{1}{3} u_{\mu n} = \frac{1}{2} R_{\mu} T. \quad (1.278)$$

Разом з тим

$$du_{\mu} = c_{\mu V} dT. \quad (1.279)$$

Порівняємо (1.277) з (1.279), будемо мати:

$$c_{\mu V} = 3/2 R_{\mu}. \quad (1.280)$$

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

$$Z = Z_n + Z_{об.}$$

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

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

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

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

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

$$u_{\mu} = u_{\mu n} + u_{\mu вн.} = u_{\mu n} + u_{\mu об.} = Z/2 R_{\mu} T; \quad (1.281)$$

відповідна мольна ізохорна теплоємність дорівнює:

$$c_{\mu V} = Z/2 R_{\mu}, \quad (1.282)$$

а відповідна мольна ізобарна теплоємність згідно рівняння Майєра дорівнює:

$$c_{\mu p} = c_{\mu v} + R_{\mu} = Z \frac{R_{\mu}}{2} + R_{\mu} = (Z + 2) \frac{R_{\mu}}{2}, \quad (1.283)$$

тоді:

$$k = \frac{c_{\mu p}}{c_{\mu v}} \frac{(Z + 2) \frac{R_{\mu}}{2}}{Z \cdot \frac{R_{\mu}}{2}} = \frac{Z + 2}{Z}. \quad (1.284)$$

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

На підставі викладеного сформулюємо **закон рівнорозподілення енергій за ступенями вільностей**:

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

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

$$u_{\mu \text{ вн}} = R_{\mu} T^2 \frac{d \ln \xi_{\text{BH}}}{dT} = f(T), \quad (1.285)$$

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

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

енергетичними рівнями;

q_i – статистична вага даного стану.

З урахуванням поступальної частини внутрішньої енергії будемо мати:

$$u_{\mu} = 3/2 \cdot R_{\mu} T + f(T). \quad (1.286)$$

Звідки:

$$c_{\mu v} = 3/2 \cdot R_{\mu} + f'(T), \quad (1.287)$$

тобто, відповідно до квантово-механічної теорії теплоємність ідеальних і неідеальних газів залежить від температури. Характер цієї залежності визначається внутрішньомолекулярними (обертального і коливального) рухами, які у свою чергу, залежать від атомності газів і їх молекулярної структури.

Теорія враховує квантові ефекти в мольній ізохорній теплоємності:

$$C_{\mu V} = Z_1 \frac{R_{\mu}}{2} + \sum_{i=1}^{Z_2} \left(\frac{T_D}{T} \right)^2 R_{\mu} \frac{\exp \frac{T_D}{T}}{\exp \left(\frac{T_D}{T} - 1 \right)^2}, \quad (1.288)$$

Таблиця 1.1

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

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

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

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

У табл.1.1 приведені числа ступенів вільностей квадратичних членів у рівнянні (1.289) і, відповідно, значення мольної ізохорної теплоємності з урахуванням внеску в її величину поступального, обертального і коливального рухів.

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

$$u_{\mu} = q^* \left(\frac{R_{\mu} T}{2} \right). \quad (1.289)$$

Звідки:

$$C_{\mu V} = \frac{du_{\mu}}{dT} = g^* \frac{R_{\mu}}{2}. \quad (1.290)$$

За даними табл.1.1 для розрахунків теплоємності можна прийняти, що в мольній ізохорній теплоємності на кожен ступінь вільностей коливального руху молекул припадає величина, яка чисельно дорівнює R_{μ} (за умови рівного розподілення енергії за ступенями вільностей).

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

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

а) ізохорна мольна теплоємність

$c_{\mu V} = Z \cdot R_{\mu} / 2 = 3/2 R_{\mu} = 3/2 \cdot 8,3144 = 12,4716 = 12,5 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$ (експеримент для He дає $C_{\mu V} = 12,6 \left[\frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} \right]$, що в межах похибки відповідає теорії);

б) ізобарна мольна теплоємність

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

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

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

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

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

а) ізохорна мольна теплоємність

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

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

Врахуємо лише Z_n і $Z_{\text{об.}}$:

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

Різниця між теорією та експериментом сягає:

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

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

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

тобто рівно на R_{μ} , так як би одна ступінь вільності коливального руху була «заморожена» і не вносила своєї частки в мольну ізохорну теплоємність.

б) ізобарна мольна теплоємність:

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

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

Розрахунок без врахування коливальної частини дає:

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

Різниця між теорією та експериментом сягає:

$$\Delta C_{\mu P} = 37,4 - 28,6(28,5) = 8,8(8,9) \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}, \text{ а різниця між теоретичними}$$

розрахунками, що враховують поступальну, обертальну і коливальну частини руху та без останньої сягає:

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

Показник адіабати:

– без врахування коливальної частини:

$$\kappa = \frac{C_{\mu P}}{C_{\mu V}} = \frac{29,1004}{20,786} = 1,40;$$

– з урахуванням коливальної частини:

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

– за експериментальними даними:

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

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

а) ізохорна мольна теплоємність

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

(експеримент для CO_2 $C_{\mu V}=27,7 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$; для H_2S $C_{\mu V} = 26,0$).

Врахуємо лише $Z = Z_n + Z_{об.}$:

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

Різниця між теорією та експериментом сягає:

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

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

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

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

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

(експеримент для CO_2 $c_{\mu P} = 36,0 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$; для SO_2 – $c_{\mu P} = 34,3 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$).

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

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

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

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

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

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

Показник адіабати:

– за молекулярно-кінетичною теорією:

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

– за квантово-механічною теорією:

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

– за експериментальними даними:

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

Аналогічні розрахунки приводять до результатів багатоатомних газів (табл.1.2).

Теоретичні розрахункові дані зведені в табл.1.2, а експериментальні дані – в табл.1.3.

Таким чином, різниця між теоретичними розрахунками та експериментальними даними збільшується при зростанні атомності газу (рис. 1.10).

З рівняння

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

в якому в правій частині для даного газу змінною величиною є лише $C_{\mu V}$, яка збільшується із зростанням температури, впливає, що значення κ зменшується із зростанням температури і, як видно з рис. 1.10, і із зростанням атомності. Ізохорна та ізобарна теплоємності пов'язані з показником адиабати:

$$C_{\mu V} = \frac{R_{\mu}}{\kappa - 1}. \quad (1.291)$$

Для грубих розрахунків і малого інтервалу температур величини теплоємності можна рахувати сталими. У цих випадках ізохорна та ізобарна мольні теплоємності визначаються атомністю газу, тоді для розрахунків можна користуватися приблизними значеннями теплоємностей (табл.1.2).

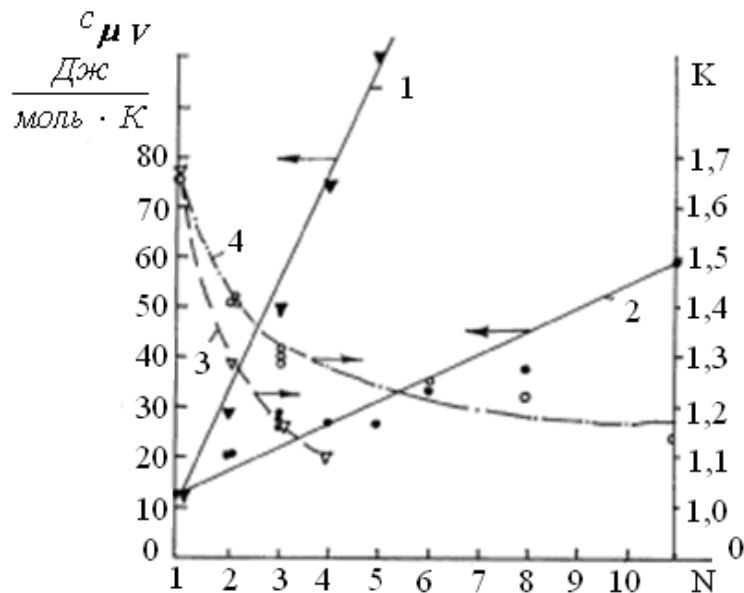


Рис. 1.10. Залежність ізохорної мольної теплоємності (1,2) і показника адиабати (3,4) від атомності газу: 1,3 – за квантово-механічними розрахунками; 2,4 – експериментальні дані.

Ці відмінності теорії та експерименту (те ж саме між розрахунками за квантово-механічною і молекулярно-кінетичною теоріями) пов'язані з тим, що під час розрахунків $C_{\mu V}$, $C_{\mu P}$ необхідно врахувати квантові ефекти. Згідно квантової механіки, будь-яка система (в тому числі і молекули газу), що звершує коливальні рухи, має лише певними дискретними значеннями (рівнями) енергії. Якщо у такій системі енергії теплового руху недостатньо для збудження відповідних коливань певної частоти, то ці коливання не вносять своєї частки в теплоємність і відповідні ступені вільностей виявляються

«замороженими» і енергії їх не вносять своєї частки у мольну ізохорну теплоємність. Тоді до цієї системи закон рівнорозподілу не можна прикласти.

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

1.9. Теплоємність рідин

У зв'язку з тим, що на сьогоднішній день задовільної статистичної теорії рідини не розроблено, теоретичні оцінки величин C_p і C_v не можна зробити навіть наближено. Тому, значення теплоємності рідини визначають експериментально або за допомогою термодинамічних співвідношень за значеннями інших термічних і калоричних властивостей (h , p , v , T – залежностей). Теплоємність рідин мало змінюється із зміною тиску. У табл.1.4 показана залежність теплоємності C_p води від тиску за температури 293 К.

Таблиця 1.2

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

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

Таблиця 1.3

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

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

Таблиця 1.4

Залежність теплоємності C_P води від тиску за температури 293 К

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

Як видно з табл.1.4, під час збільшенні тиску від 0,1 до 100 МПа теплоємність води змінюється лише на 5 %. Теплоємність C_P рідини за тиску p_2 і температури T можна розраховувати за відомою теплоємністю за тиску p_1 та температурою T :

$$C_P(p_2, T) = C_P(p_1, T) + \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T dp. \quad (1.292)$$

Використовуючи рівняння:

$$\left(\frac{\partial C_P}{\partial p} \right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P, \quad (1.293)$$

отримаємо

$$C_P(p_2, T) = C_P(p_1, T) - T \int_{p_1}^{p_2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P dp. \quad (1.294)$$

Теплоємність C_V рідини за тиску p_2 і температури T можна розрахувати за відомою теплоємністю C_V за тиску p_1 і температури T :

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) + \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T dV. \quad (1.295)$$

Використовуючи рівняння:

$$\left(\frac{\partial C_V}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V, \quad (1.296)$$

отримаємо

$$C_V(V_2, T) = C_V(V_1, T) + T \int_{V_1}^{V_2} \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V dV. \quad (1.297)$$

У рівняннях (1.294) і (1.297) похідні $\left(\frac{\partial^2 V}{\partial T^2} \right)_P$ і $\left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V$ визначаються за

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

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

Теплоємність C_p води має мінімум за ~ 293 К, а з наближенням до лінії насичення теплоємність значно зростає.

Різниця між теплоємностями C_p і C_v для рідин відносно невелика (табл. 1.5): $C_p - C_v = \min$. Так як експериментальне визначення C_v рідин є більш складним завданням, ніж C_p , то C_v визначають, використовуючи значення C_p , розрахунками за формулами (1.192), (1.194), (1.196):

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p; \quad (1.298)$$

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2; \quad (1.299)$$

$$C_p - C_v = -T \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2. \quad (1.300)$$

У рівняннях (1.298)–(1.300) похідні термічних величин розраховуються за експериментальними даними за p , V , T – залежностями даної рідини або з рівнянь стану рідини.

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

Зауважимо також, що для точки аномалії густини води (за 277,13К), як і для потрійної точки води (а) ($T_a = 273,16\text{К}$), в яких $\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_p = 0$, згідно рівнянь (1.298) та (1.300), $C_p = C_v$. Для критичної точки правдиве рівняння Планка-Гіббса:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{кр.}} = \left(\frac{dp}{dT}\right)_{V_K}^{\text{кр.}} \quad (1.301)$$

У критичній точці К за рівнянням Гіббса-Планка маємо співвідношення:

$$\left(\frac{dp}{dT}\right)_{\text{кр.}} = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{V_K}^S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{U_K}^S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{H_K}^S = \left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{S_K}^S, \quad (1.302)$$

з якого витікає, що:

- 1) лінія насичення $p_S = f(t)$ плавно переходить в ізохору $V_K = \text{const}$;
- 2) лінії $V_K = \text{const}$, $U_K = \text{const}$, $H_K = \text{const}$ і $S_K = \text{const}$ тотожні

$$p_{V_K}^S = f(T), \quad p_{U_K}^S = \psi(T), \quad p_{H_K}^S = \varphi(T), \quad p_{S_K}^S = \xi(T) \quad (1.303)$$

і мають спільну дотичну;

$$\text{3) у критичній точці К:} \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_{T_K} = 0, \quad (1.304)$$

$$\text{а так як} \quad \left(\frac{\partial C_v}{\partial V}\right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2}\right)_V, \quad (1.305)$$

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

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

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

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

$$\left. \begin{aligned} \left(\frac{\partial^3 p}{\partial T^3} \right)_{V_K} &= 0; \\ \left(\frac{\partial^4 p}{\partial T^4} \right)_{V_K} &= 0, \end{aligned} \right\} , \quad (1.306)$$

тобто точка К правдиво є характеристичною (особливою) точкою.

5) однозначної відповіді немає на питання: чи дорівнює нулю, чи має

кінцеве значення третя $\left(\frac{\partial^3 p}{\partial V^3} \right)_T^{\text{кр.}}$ і наступні похідні?

Таблиця 1.5

Теплоємности C_p і C_v води за атмосферного тиску

T, K	$C_p, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$C_v, \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$	$(C_p - C_v), \frac{\text{кДж}}{\text{кг} \cdot \text{К}}$
273	1,008	1,008	>0,001
283	1,001	1,000	0,001
293	0,999	0,992	0,007
303	0,998	0,984	0,014
313	0,998	0,974	0,024
323	0,999	0,963	0,036
333	0,999	0,951	0,048
343	1,001	0,939	0,062
353	1,002	0,926	0,076
363	1,004	0,913	0,091
373	1,007	0,900	0,107

1.10. Теплоємність твердих тіл

За класичними формулами

$$C_p = \frac{dH}{dT}; \quad C_v = \frac{dU}{dT}, \quad (1.307)$$

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

$$C_p \approx C_v = \frac{dH}{dT} \approx \frac{dU}{dT} = f(p, V, T). \quad (1.308)$$

1.10.1. Молекулярно-кінетична теорія. Закон Дюлонга і Пті

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

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

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

$$dU_\mu = 3 \cdot N_A \cdot k dT, \quad (1.309)$$

тоді (за новими даними N_A і k):

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

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

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

$$C_\mu = 3R = \text{const} \quad (1.310)$$

Відповідно мольна теплоємність буде дорівнювати

$$\mu C_V = \mu \cdot 3R$$

$$C_{\mu V} = 3R_\mu = 3 \cdot 8,3144 \pm 0,0026 = 24,9432 \pm 0,0078 \approx 25 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}} = \text{const.} \quad (1.311)$$

На відміну від хемічних сполук, хемічні первні у твердій фазі знаходяться в атомарному стані, навіть у тих випадках, коли в газовій фазі атоми певного первня утворюють молекулу, наприклад H_2 , N_2 , тому під час розрахунків $C_{\mu V}$ величину R_μ необхідно ділити не на молекулярну, а на атомну масу. На кожному ступіні вільностей коливального руху (потенціальної та коливальної частин) атомів кристалу первня в ізохорній мольній теплоємності припадає величина, яка чисельно дорівнює універсальній газовій сталій R_μ .

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

Зауваги до означених співвідношень:

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

$$\lim_{T \rightarrow \infty} C_{\mu V} \rightarrow 3 \cdot R \mu = 3 \cdot N_A \cdot k ; \quad (1.312)$$

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

3) закон Дюлонга і Пті виконується для деяких речовин з атомністю

$N = 1, 2, 3$, наприклад:

$$N = 1 \text{ Me};$$

$$N = 2 \text{ NaCl};$$

$$N = 3 \text{ PbCl}_2;$$

4) закон Дюлонга і Пті не працює для твердих тіл, в яких відбуваються фазові перетворення: перехід з однієї кристалічної модифікації в іншу; з феромагнетика у парамагнетик; із напівпровідника у звичайний провідник; у точках фазових переходів теплоємність і коефіцієнт теплового розширення проходять через гострий максимум;

5) для деяких простих речовин (первнів, наприклад, для алмазу і бору) і складних речовин спостерігається значне відхилення від закону Дюлонга і Пті за кімнатних і високих температур ($C_{\mu V} \approx 7,33$ та $11,73$ Дж/(моль·К) для алмазу та бору відповідно);

6) закон не враховує залежність теплоємності від температури;

7) за низьких температур теплоємності твердих тіл мають значно менші значення, ніж 25 Дж/(моль·К), а за $T \rightarrow 0\text{K}$ закон Дюлонга і Пті перестає працювати, особливо за $T \leq \theta$, де θ – характеристична температура Дебая:

$$\theta = \frac{\hbar \nu_{\max}}{\bar{k}}, \quad (1.313)$$

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

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

Hg	$\theta = (60 - 90)\text{K}$	W	$\theta = 310$ (270)K
K	$\theta = 100\text{K}$	Cu	$\theta = 315$ (339)K
Na	$\theta = 150$ (160)K	Ni	$\theta = 370\text{K}$
Au	$\theta = 170\text{K}$	Al	$\theta = 390\text{K}$
Sn (сіра)	$\theta = (212)\text{K}$	Fe	$\theta = 420$ (467)K

Ge	$\theta = 290$ (366)K	Si	$\theta = (658)$ K
	Ag	$\theta = 215$ (225)K	
	AgBr	$\theta = (150)$ K	
	NaCl	$\theta = (320)$ K	

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

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

$$C = C_K(T^3) + C_e(T). \quad (1.314)$$

1.10.2. Квантова теорія Дебая

1. А. Айнштейн (1907р.) розглянув кристал первня як сукупність атомних лінійних осциляторів, які коливаються з однаковою власною частотою і мають середню енергію, яка розраховується за формулою Планка:

$$\bar{E} = \frac{\hbar\nu}{\exp\left(\frac{\hbar\nu}{kT}\right) - 1} = \frac{\hbar\nu}{\exp(x) - 1} < kT, \quad (1.315)$$

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

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

T – абсолютна температура, [К];

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

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

$\bar{E}$ [Дж].

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

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

2. Більш точну залежність теплоємності від температури дала теорія П. Дебая. Дебай розглянув атом кристалу первня як гармонійний осцилятор, який коливається в діапазоні частот (ν , $\nu+d\nu$) з максимальною характеристичною частотою $\nu_{\max}$. Кристал розглянуто як суцільне середовище – тривимірний пружний континуум (утворення, яке має властивості

неперервності), в якому розповсюджуються пружні хвилі, а коливання атомів взаємопов'язані. Тут формула Планка застосована не для окремих коливань частинок, а для всього континууму. Система коливань континууму співставлена з системою квазічастинок, що рухаються, – фононів. Приписавши кожному фону енергію E_0 і, знаючи густину станів у спектрі частот, Дебай знайшов внутрішню енергію кристалу (принаймні ту частину, що залежить від температури):

$$dU_\mu = \overline{E_0} dz = \frac{\hbar \nu}{\exp \frac{\hbar \nu}{kT} - 1} dz, \quad (1.316)$$

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

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

$$dz = 9N \left(\frac{\nu^2}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu; \quad (1.317)$$

$$du_\mu = \frac{\hbar \nu}{\exp \frac{\hbar \nu}{kT} - 1} \cdot 9N \left(\frac{\nu^2}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu. \quad (1.318)$$

Тоді, після інтегрування:

$$u_\mu = \frac{9N}{\nu_{\max}^3} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\hbar \nu^3}{\exp \left(\frac{\hbar \nu}{kT} \right) - 1} d\nu. \quad (1.319)$$

Позначимо $\frac{\hbar \nu}{kT} = x$ і приведемо (1.319) до вигляду:

$$u_\mu = 9NkT \left(\frac{kT}{\hbar \nu_{\max}} \right)^3 X_{\max} \int_0^{X_{\max}} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}. \quad (1.320)$$

Продиференціюємо U_μ за T :

$$c_{\mu\nu} = \left(\frac{\partial U_\mu}{\partial T} \right)_\nu = 3R_\mu \left[12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1} \right]. \quad (1.321)$$

Вираз у квадратних дужках носить назву функції Дебая:

$$D \left(\frac{T}{\theta} \right) = 12 \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \int_0^{\theta/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3 \left(\frac{\theta}{T} \right)}{\exp \left(\frac{\theta}{T} \right) - 1}. \quad (1.322)$$

Тоді

$$\left. \begin{aligned} c_V &= 3R D\left(\frac{T}{\theta}\right) \\ c_{\mu V} &= 3R_{\mu} D\left(\frac{T}{\theta}\right) \end{aligned} \right\} \quad (1.323)$$

Проведемо аналіз рівняння (1.323):

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

$$e^x = 1 + \frac{x}{1!} + \frac{x^2}{2!} + \frac{x^3}{3!} + \dots + \frac{x^n}{n!} + R_n(x) \quad (1.324)$$

і, обмежуючись двома членами цього ряду, отримаємо, що

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

тобто рівняння (1.323) вироджується у рівняння Дюлонга і Пті (1.311), яке у цьому випадку є граничним для рівняння Дебая: за $T \rightarrow \infty$ $C_{\mu V}(T) = 3R_{\mu} = \text{const}$, тобто рівняння Дебая (як і Дюлонга і Пті) не описує точно теплоємну поведінку твердого тіла в залежності від температури за високих температур, але, разом з тим, рівняння (1.323) добре узгоджується з експериментальними даними. Залежність зведеної атомної теплоємності C_V/R твердих тіл від зведеної температури T/θ приведена на рис. 1.11. Як видно з рис. 1.11, за високих зведених температур крива асимптотично прагне $C_V/R \rightarrow 3$, що відповідає закону Дюлонга і Пті та теорії Айнштейна;

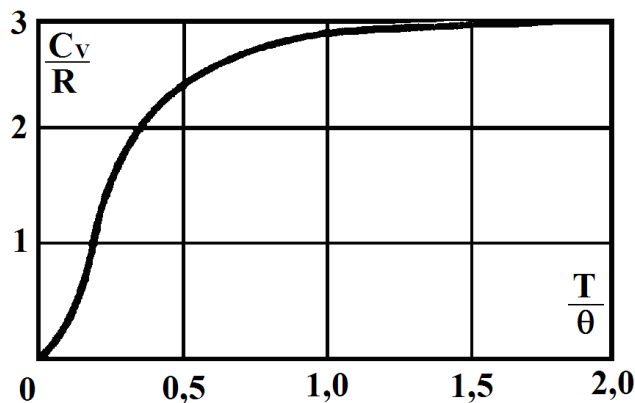


Рис. 1.11. Залежність атомної теплоємності від температури.

2) за $T \ll \theta$ $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, розкладаючи інтеграл (1.321) на частини або розглядаючи підінтегральний вираз як ряд з безкінечною кількістю членів і визначаючи суму цього ряду, вираз (1.321) набуде вигляду:

$$\left. \begin{aligned} c_V &= \frac{12\pi^4}{5} R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 233,782 R \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 \\ \text{або} \quad c_{\mu V} &= \frac{12\pi^4}{5} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 = 1943,756 R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3, \end{aligned} \right\} \quad (1.325)$$

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

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

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

5) за температур дуже близьких до абсолютного нуля, послаблюється коливальна частина теплоємності і з'являються нові складові.

$$\text{Так за} \quad T \ll \theta \left(\frac{k\theta}{E_F} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (1.326)$$

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

$$C_{\mu V}^e = 3R_{\mu} \left(\frac{kT}{2E^*} \right) = \gamma T, \quad (1.327)$$

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

$$C_{\mu V}^e \approx f(T) \gg C_{\mu V}^{KOL} \approx f\left(\frac{T}{\theta}\right)^3 \text{ при } 0 \dots \theta \left(\frac{k\theta}{E_F} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (1.328)$$

Таким чином:

$$C_{\mu V} = C_{\mu V}^{KOL} + C_{\mu V}^e = 3R_{\mu} D\left(\frac{T}{\theta}\right) + \gamma T = \frac{12\pi}{5} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta} \right)^3 + \frac{3}{2} R_{\mu} \frac{kT}{E^*}. \quad (1.329)$$

Для феритів за $T \ll \frac{\theta^2}{\theta_K}$ (де θ_K – температура фазового переходу II роду –

температура Кюрі) у $C_{\mu V}$ починають вносити свою частку спінові хвилі – це так звана маґнонна частина теплоємності;

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

високоеластичного стану або топлення кристалічних полімерів, теплоємність змінюється стрибком;

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

$$\text{за } T \geq 73 \text{ К} \quad C_p - C_v = \frac{\alpha^2 VT}{K_t};$$

$$\text{за } T < 10-15 \text{ К} \quad C_v \approx \alpha T^3;$$

$$\text{за } T = 50-150 \text{ К} \quad C_v \sim f(T) \text{ або } C_v \sim f(\sqrt{T});$$

$$\text{за } T = -223-473^\circ\text{К} \quad C_v \sim f(T);$$

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

1.10.3. Теплоємність шарових структур

Теорія Дебая описує тривимірний континуум (гомодинамічні структури), для яких характерна ізотропія силових сталих. **Тарасов В.В.** [255] використав підхід Дебая до двовимірного і одновимірного континуумів, (гетеродинамічних структур), для яких характерна анізотропія силових сталих. При цьому тривимірний континуум розглядався як граничний для двовимірного.

1.10.3.1. Структура невзаємодіючих шарів

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

$$dz = 6N \left(\frac{\nu}{\nu_{\max}^2} \right) d\nu; \quad (1.330)$$

$$dU_\mu = \overline{E_0} dz = \frac{\hbar \nu}{\exp \frac{\hbar \nu}{kT} - 1} 6N \left(\frac{\nu}{\nu_{\max}^2} \right) d\nu. \quad (1.331)$$

Проінтегруємо (1.331), враховуючи, що $\theta = \frac{\hbar \nu_{\max}}{k}$ і $x = \frac{\hbar \nu}{kT}$,

отримаємо:

$$U = \frac{6N}{\nu_{\max}^2} \int_0^{\nu_{\max}} \frac{\hbar \nu^2 d\nu}{\exp \frac{\hbar \nu}{kT} - 1} = 6NkT \left(\frac{kT}{\hbar \nu_{\max}} \right)^2 \int_0^{x_{\max}} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} = \quad (1.332)$$

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

де θ – характеристична температура двовимірного континууму.

Продиференціюємо U_{μ} по T , враховуючи, що $\theta = \frac{\hbar \nu_{\max}}{k}$, отримаємо:

$$C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U_{\mu}}{\partial T}\right)_V = 3R_{\mu} \left[6\left(\frac{T}{\theta}\right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2(\theta/T)}{\exp(\theta/T) - 1} \right]. \quad (1.333)$$

Вираз у квадратних дужках:

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

називають функцією Тарасова для двовимірного континууму, тоді (1.333) набуде вигляду:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu}Ta_2\left(\frac{T}{\theta}\right). \quad (1.334)$$

Аналіз цього рівняння приводить до того, що:

1) за $T \gg \theta$ $T \rightarrow \infty$, $x \rightarrow 0$, то, розкладаючи $\exp(x)$ (1.333) у ряд Макларена і обмежуючись двома членами цього ряду, отримаємо, що $Ta_2\left(\frac{T}{\theta}\right) \rightarrow 1$, тобто рівняння (1.334) за високих температур набуде вигляду рівняння Дюлонга і Пті:

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

2) при $T \ll \theta$, $T \rightarrow 0$, $x \rightarrow \infty$, розкладаючи інтеграл (4.333) за частинами або представляючи підінтегральний вираз як ряд з безкінечною кількістю членів і визначаючи суму цього ряду, отримаємо:

$$c_{\mu V} = \frac{6\pi^3}{4} R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta}\right)^2 = 386,697 \left(\frac{T}{\theta}\right)^2, \quad (1.335)$$

тобто $C_{\mu V} \sim f(T^2)$, а не як $C_{\mu V} \sim f(T^3)$ за П. Дебаєм.

1.10.3.2. Структура із взаємодіючими шарами

Частотний спектр для цих структур В.В. Тарасов розділив на дві частини:

1) коливання двовимірного континууму, що займає ділянку високочастотного спектру ($\nu_{\max} \dots \nu_1$);

2) **коливання системи взаємозв'язаних між собою двовимірних континуумів**, яка коливається за законами тривимірного континууму і що займає ділянку низькочастотного спектру ($\nu_1 \dots 0$).

У цих двох ділянках частотного спектру щільність станів буде:

$$\text{для двовимірного континууму } dz_1 = 6N_1 \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}^2} \right) d\nu; \quad (1.336)$$

$$\text{для тривимірного континууму } dz_2 = 9N_2 \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}^3} \right) d\nu; \quad (1.337)$$

разом

$$dz = \frac{6N_1}{\nu_{\max}^2 - \nu_1^2} \nu d\nu + \frac{9N_2}{\nu_1^3} \nu^2 d\nu, \quad (1.338)$$

де $3N_1 + 3N_2 = 3N$. При цьому

$$3N_1 = 3N \left[1 - \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}} \right)^2 \right]$$

$$3N_2 = 3N \left(\frac{\nu_1}{\nu_{\max}} \right)^2.$$

Введемо означення:

$$\left. \begin{aligned} \theta_2 &= \frac{\hbar \nu_{\max}}{k} \\ \theta_3 &= \frac{\hbar \nu_1}{k} \\ x &= \frac{\hbar \nu}{kT} \end{aligned} \right\}, \quad (1.339)$$

де θ_2 і θ_3 – характеристичні температури відповідно для двовимірного континуума і системи взаємопов'язаних між собою двовимірних континуумів, яка коливається за законами тривимірного континуума.

З урахуванням (1.339) співвідношення (1.338) набуде вигляду:

$$dz = 3N \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \left[2x dx + 3x^2 dx \left(\frac{T}{\theta_3} \right) \right]. \quad (1.340)$$

Тоді

$$dU_\mu = 3R_\mu T \left(\frac{T}{\theta_2} \right)^2 \frac{2x^2 dx + 3x^3 dx \left(\frac{T}{\theta_3} \right)}{\exp(x) - 1}. \quad (1.341)$$

Після інтегрування (1.341) набуде вигляду:

$$\begin{aligned}
 U_{\mu} &= 6R_{\mu}T\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \int_{\theta_3/T}^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} + 9R_{\mu} \left(\frac{T^4}{\theta_2^2 \cdot \theta_3}\right) \cdot \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} = \\
 &= 6R_{\mu}T\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \left\{ \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} \right\} + 9R_{\mu} \left(\frac{T^4}{\theta_2^2 \cdot \theta_3}\right) \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1}. \quad (1.342)
 \end{aligned}$$

Продиференціюємо U_{μ} за T :

$$\begin{aligned}
 C_{\mu V} = \left(\frac{\partial U_{\mu}}{\partial T} \right)_V &= 3R_{\mu} \left\{ \left[6\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_2}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - 1} \right] - \right. \\
 &\quad - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \left[6\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1} \right] + \\
 &\quad \left. - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2}\right)^2 \left[6\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1} \right] + \right\} \quad (1.343)
 \end{aligned}$$

Позначимо вирази у квадратних дужках так:

$$\begin{aligned}
 4Ta_2\left(\frac{T}{\theta_2}\right) &= 6\left(\frac{T}{\theta_2}\right)^2 \int_0^{\theta_2/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_2}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_2}{T}\right) - 1}; \\
 Ta_2\left(\frac{T}{\theta_3}\right) &= 6\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^2 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^2 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{2\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1}; \\
 Ta_3\left(\frac{T}{\theta_3}\right) &= 12\left(\frac{T}{\theta_3}\right)^3 \int_0^{\theta_3/T} \frac{x^3 dx}{\exp(x) - 1} - \frac{3\left(\frac{\theta_3}{T}\right)}{\exp\left(\frac{\theta_3}{T}\right) - 1},
 \end{aligned}$$

тоді отримаємо вираз (1.343) у вигляді:

$$C_{\mu V} = 3R_{\mu} \left\{ Ta_2 \left(\frac{T}{\theta_2} \right) - \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \left[Ta_2 \left(\frac{T}{\theta_3} \right) - Ta_3 \left(\frac{T}{\theta_3} \right) \right] \right\}. \quad (1.344)$$

Аналіз (1.344) приводить до таких результатів:

1) за $T \gg \theta_{2,3}$ вираз (1.344), що міститься у фігурних дужках, прагне до 1, то $C_{\mu V} = 3R_{\mu}$ (формула Дюлонга і Пті);

2) за $T \ll \theta_{2,3}$ вираз (1.344) переходить у формулу Дебая:

$$C_{\mu V} = 233,782R_{\mu} \left(\frac{\theta_3}{\theta_2} \right)^2 \cdot \left(\frac{T}{\theta_3} \right)^3 = 1943,756R_{\mu} \left(\frac{T}{\theta_{2,3}} \right)^3, \quad (1.345)$$

де $\theta_{2,3} = \theta_2^{2/3} \cdot \theta_3^{1/3}$ – зведена температура Дебая.

За низьких температур для таких структур зростає роль низькочастотних коливань, а високочастотні коливання майже не збуджуються, у результаті чого шарова структура за низьких температур поводить себе більш гомодинамічно, що і відбивається у формулі (1.345), яка правдива за $T \ll \theta_{2,3}$. За великої різниці характеристичних температур θ_2 і θ_3 на ділянці температур $\theta_{2,3} \gg T$ з боку більш високих температур спостерігається відхилення $C_{\mu V} \sim f(T^3)$ до $C_{\mu V} \sim f(T^2)$, бо вираз (1.344) прагне до мінімуму.

Як бачимо, для шарових структур введено дві характеристичні температури Дебая $\theta_2 = \theta_{\perp}$ і $\theta_3 = \theta_{\parallel}$, які характеризують коливання у напрямку гексагональної вісі та і у напрямку перпендикулярної до неї відповідно. Так, знайдемо, що для шарових структур графітів:

$$\theta_2 = \theta_{\perp} = 2100 - 2500 \text{ К};$$

$$\theta_3 = \theta_{\parallel} = 600 - 900 \text{ К},$$

що підтвердили експериментальні дані для графітів:

Магнуса	$\theta_{\perp} = 2280 \text{ К};$	$\theta_{\parallel} = 760 \text{ К};$
---------	------------------------------------	---------------------------------------

Герні	$\theta_{\perp} = 2100 \text{ К};$	$\theta_{\parallel} = 614 \text{ К};$
-------	------------------------------------	---------------------------------------

Крамхансла і Брукса	$\theta_{\perp} = 2500 \text{ К};$	$\theta_{\parallel} = 900 \text{ К}.$
---------------------	------------------------------------	---------------------------------------

1.11. Залежність коефіцієнта теплоємності металів та сплавів від температури

Для аналізу використані табличні дані [127]. Кореляційний та регресійний аналізи виконані за [2, 11, 70, 141, 150, 164, 207, 213, 217, 228, 284]. Вибірковий коефіцієнт кореляції зв'язку між y і x r_p обчислювали за формулою [213, 284]. Висували нульову гіпотезу рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції:

$$\begin{aligned} H_0: \quad & \rho = 0 \\ & \uparrow \\ & r_p \neq 0, \end{aligned} \quad (1.346)$$

та альтернативну гіпотезу:

$$\begin{aligned} H_1: \quad & \rho \neq 0 \\ & \uparrow \\ & r_p \neq 0, \end{aligned} \quad (1.347)$$

де вибіркового коефіцієнта кореляції був статистичною оцінкою генерального коефіцієнта кореляції:

$$r_p \rightarrow \rho.$$

Перевірку H_0 здійснювали для рівнів значущості $\alpha=0,05$ та $\alpha=0,01$ та ступенем вільностей f : $f = N - 2$, де N – кількість результатів:

1. За критичним значенням коефіцієнта кореляції $r_{\hat{\epsilon}\delta}$. [141, 213]:

$$r_{\hat{\epsilon}\delta} = \frac{t_T}{\sqrt{f + t_T^2}}, \quad (1.348)$$

вибраного з табл. [141, 213] для $q = 1 - \frac{\alpha}{2}$ та $f = N - 2$, порівнюючи його з $|r_p|$,

де $t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N - 2\}$ – табличне значення критерію Стюдента. У табл. [141, 213] приведені нижні межі довірчої ділянки для абсолютного значення коефіцієнта кореляції.

- У разі виконання нерівності:

$$|r_p| < r_{\hat{\epsilon}\delta}. \quad (1.349)$$

нульову гіпотезу H_0 приймали, що свідчило про відсутність статистичного надійного лінійного зв'язку між y і x , зі ступенем статистичної нелінійності:

$$\xi_1(r) = \frac{r_{\hat{\epsilon}\delta}}{|r_p|} > 1 \quad (1.350)$$

та ступенем залишків статистичної лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{\hat{\epsilon}\delta}} \leq 1. \quad (1.351)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|r_p| \geq r_{\hat{\epsilon}\delta}. \quad (1.352)$$

то нульову гіпотезу H_0 відкидали, приймаючи альтернативну гіпотезу H_1 , що свідчило про наявність надійного лінійного зв'язку між y і x зі ступенем статистичної лінійності:

$$\xi_2(r) = \frac{|r_p|}{r_{\hat{e}\delta.}} \geq 1 \quad (1.353)$$

та ступенем залишків статистичної нелінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_1(r) = \frac{r_{\hat{e}\delta.}}{|r_p|} < 1. \quad (1.354)$$

2. За критерієм Стьюдента t_T , розраховуючи статистику [213]:

$$t_p = \frac{r_p}{\sqrt{1 - r_p^2}} \sqrt{N - 2} \quad (1.355)$$

та порівнюючи цю статистику за абсолютною величиною $|t_p|$ з теоретичним значенням критерія Стьюдента t_T , вибраного з табл. [284] для $q = 1 - \frac{\alpha}{2}$ та $f = N - 2$.

- У разі виконання нерівності:

$$|t_p| < t_T, \quad (1.356)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність надійного лінійного зв'язку між y і x , зі ступенем статистичної нелінійності:

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} > 1 \quad (1.357)$$

та залишками лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \leq 1. \quad (1.358)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|t_p| \geq t_T, \quad (1.359)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність надійного лінійного зв'язку між y і x зі ступенем статистичної лінійності:

$$\xi_2(t) = \frac{|t_p|}{t_T} \geq 1 \quad (1.360)$$

та ступенем залишків статистичної нелінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_1(t) = \frac{t_T}{|t_p|} < 1. \quad (1.361)$$

3. За перетворенням Фішера [213], розраховуючи:

$$z_p = \frac{1}{2} \ln \frac{1+r_p}{1-r_p}, \quad (1.362)$$

порівнюючи розраховану статистику за абсолютною величиною $|z_p|$ з добутком $(z_T \cdot \sigma_Z)$, де z_T – квантиль нормованого нормального розподілу, вибраного з табл. [284] для $q = 1 - \frac{\alpha}{2}$; σ_Z – розрахункове середнє квадратичне відхилення випадкової величини z , яка підпорядкована нормальному закону розподілу, за формулою [213]:

$$\sigma_Z = \frac{1}{\sqrt{N-3}}. \quad (1.363)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|z_p| < (z_T \cdot \sigma_Z), \quad (1.364)$$

H_0 приймали, стверджуючи відсутність надійного лінійного зв'язку між y і x , зі ступенем статистичної нелінійності:

$$\xi_1(z) = \frac{(z_T \cdot \sigma_Z)}{|z_p|} > 1 \quad (1.365)$$

та залишками статистичної лінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_2(z) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_Z)} \leq 1. \quad (1.366)$$

- У разі виконання нерівності:

$$|z_p| \geq (z_T \cdot \sigma_Z), \quad (1.367)$$

H_0 відкидали, приймаючи H_1 та стверджуючи наявність надійного лінійного зв'язку між y і x зі ступенем статистичної лінійності:

$$\xi_2(z) = \frac{|z_p|}{(z_T \cdot \sigma_Z)} \geq 1 \quad (1.368)$$

та ступенем залишкової статистичної нелінійності у стохастичному зв'язку між y і x :

$$\xi_1(z) = \frac{(z_T \cdot \sigma_Z)}{|z_p|} < 1. \quad (1.369)$$

1.11.1. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за низьких температур ($T \leq 200$ K)

За даними [127] побудовано: температурні залежності металів та сплавів відносно коефіцієнта теплоємності c_p за низьких ($T \leq 200$ K) та за високих (в межах від 200 K до 400–3000 K) температур (рис. 1.12-1.39).

1. На рис. 1.12 приведено лінійну (крива 1) та квадратичну (крива 1') залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металу ІА групи Періодичної системи елементів літію від температури (T) в інтервалі температур 0–200 K. Як видно з рис. 1.12, коефіцієнт теплоємності літію інтенсивно зростає від $c_p = 0,082$ до $c_p = 0,501$ кДж/(кг·K) із збільшенням температури від ~ 0 K до 80 K. Подальше зростання температури від $T = 80$ до $T = 200$ K приводить до незначного зростання коефіцієнта теплоємності літію від $c_p = 0,501$ до $c_p = 0,615$ кДж/(кг·K).

2. На рис. 1.13 приведено лінійні залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) міді, срібла та золота від температури (T) в інтервалі температур 0–200 K. Як видно з рис. 1.13, для золота (крива 3) спостерігається зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 6 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,123$ кДж/(кг·K); для срібла (крива 2) більш значне зростання від $c_p = 7,2 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,225$ кДж/(кг·K); для міді (99,99%) (крива 1) c_p різко зростає від $14 \cdot 10^{-6}$ до $0,356$ кДж/(кг·K) із збільшенням температури від ~ 0 K до $T = 200$ K. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру елемента зменшується.

3. На рис. 1.14 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) магнію (99,9%) та берилію (99,5%) від температури (T) в інтервалі температур 0–200 K. Як видно з рис. 1.14, коефіцієнт теплоємності магнію різко зростає від $c_p = 5,5 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,932$ кДж/(кг·K) із збільшенням температури від 1 K до 200 K, в той же час як коефіцієнт теплопровідності берилію незначно зростає від $c_p = 6 \cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,123$ кДж/(кг·K) із збільшенням температури від 1 K до $T = 100$ K. Залежності коефіцієнта теплоємності магнію та берилію від температури описуються як поліномом першого (криві 1,2) так і другого (криві 1',2') порядків.

4. На рис. 1.15 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) цинку та кадмію від температури (T) в інтервалі температур 0-200 K. Як видно з рис. 1.15, коефіцієнт теплоємності цинку (крива 1) інтенсивніше зростає від $c_p = 1,1 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,367$ кДж/(кг·K), ніж коефіцієнт теплоємності кадмію (крива 2), що змінюється від $c_p = 0,8 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,222$ кДж/(кг·K), із збільшенням температури від ~ 0 K до температури $T = 200$ K. Залежності коефіцієнта теплоємності цинку та кадмію від температури описуються поліномом другого порядку.

5. На рис. 1.16 приведено квадратичну (криві 1,2) та лінійну (крива 3) залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів головної підгрупи III групи Періодичної системи первнів – алюмінію, індію і талію – від температури (Т) в інтервалі температур 0–200 К. Як видно з рис. 1.16, для алюмінію 99,99% (крива 1) спостерігається різке зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 1,1 \cdot 10^{-4}$ до $c_p = 0,797$ кДж/(кг·К) при зростанні температури від 2 К до 200 К. Для індію (крива 2) підвищення температури від 1 К до 200 К приводить до незначного зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 2,9 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,225$ кДж/(кг·К). Для талію (крива 3) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється від 0,124 до 0,127 кДж/(кг·К). При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

6. На рис. 1.17 приведено лінійну (крива 1) та квадратичну (крива 1') залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) скандію від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1.17, зі збільшенням температури від 0 до 200 К коефіцієнт теплоємності скандію інтенсивно зростає від $c_p = 2,67 \cdot 10^{-4}$ до $c_p = 0,52$ кДж/(кг·К).

7. На рис. 1.18 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи IV групи Періодичної системи первнів – титану, цирконію, гафнію – від температури (Т) в інтервалі температур 0–200 К. Як видно з рис. 1.18, для титану технічного та титану 99,9% коефіцієнт теплоємності із зміною температури змінюється по-різному: для титану технічного (крива 1) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється від 0,543 до 0,553 кДж/(кг·К), тоді як для титану 99,9% спостерігається різке зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 3,17 \cdot 10^{-4}$ до $c_p = 0,465$ кДж/(кг·К) під час підвищення температури від 4 К до 200 К. Для цирконію та гафнію (рис. 1.18, крива 3 та 4 відповідно) спостерігається значно менше зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 0,012$ до $c_p = 0,267$ кДж/(кг·К) (для цирконію) та від $c_p = 0,0008$ до $c_p = 0,14$ кДж/(кг·К) (для гафнію) із збільшенням температури від ~ 0 К до ~ 200 К. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

8. На рис. 1.19 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) станум (цини) та олива від температури (Т) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1.19, коефіцієнт теплоємності стануму (цини) (крива 1) інтенсивніше зростає від $c_p = 1,7 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,214$ кДж/(кг·К), ніж коефіцієнт теплоємності олива (крива 2), що змінюється від $c_p = 2,6 \cdot 10^{-5}$ до

$c_p = 0,125 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, із збільшенням температури від $\sim 0 \text{ К}$ до температури $T = 200 \text{ К}$. Залежності коефіцієнта теплоємності стануму (цини) та олива від температури описуються поліномом другого порядку.

9. На рис. 1.20 приведено лінійну (крива 1) та квадратичні (крива 2, 3) залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів – ванадію, ніобію, танталу – від температури (T) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1.20, коефіцієнт теплоємності ванадію (крива 1) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється від 0,48 до 0,499 кДж/(кг·К). Для ніобію та танталу (рис.9, крива 2 та 3 відповідно) спостерігається значно більше зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p=9\cdot 10^{-5}$ до $c_p=0,254 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ (для ніобію) та від $c_p=3,2\cdot 10^{-5}$ до $c_p=0,134 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ (для танталу) із збільшенням температури від $\sim 0 \text{ К}$ до $\sim 200 \text{ К}$. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

10. На рис. 1.21 приведено лінійні залежності коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів – хрому, молібдену та вольфраму – від температури (T) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1.21, для вольфраму (крива 3) спостерігається зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 7,4\cdot 10^{-6}$ до $c_p = 0,125 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; для молібдену (крива 2) - більш значне зростання від $c_p = 2,29\cdot 10^{-5}$ до $c_p=0,222 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$; для хрому (крива 1) c_p різко зростає від $2,85\cdot 10^{-5}$ до $0,385 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ із збільшенням температури від $\sim 0 \text{ К}$ до $T = 200 \text{ К}$. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номеру первня зменшується.

11. На рис. 1.22 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) α - та γ -заліза від температури (T) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1.22, коефіцієнт теплоємності γ -заліза (крива 2) інтенсивніше зростає від $c_p=0$ до $c_p=0,452 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$, ніж коефіцієнт теплоємності α -заліза (крива 1), що змінюється від $c_p=0$ до $c_p=0,384 \text{ кДж}/(\text{кг}\cdot\text{К})$ із збільшенням температури від $\sim 0 \text{ К}$ до $T = 200 \text{ К}$. Залежності коефіцієнта теплоємності α - та γ -заліза від температури описуються поліномом першого порядку.

12. На рис. 1.23 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) кобальту, ніколу, заліза та платини від температури (T) в інтервалі температур 0-200 К. Як видно з рис. 1.23, коефіцієнт теплоємності кобальту (крива 1) із зростанням температури від 100 К до 200 К c_p майже не змінюється [від 0,41 до 0,42 кДж/(кг·К)]. Для ніколу та заліза (рис. 1.23, крива 2 та 3 відповідно)

спостерігається різке зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p = 12 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,383$ кДж/(кг·К) (для ніколу) та від $c_p = 9 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,384$ кДж/(кг·К) (для заліза) із збільшенням температури від ~ 0 К до 200 К. Коефіцієнт теплоємності платини (крива 4) незначно зростає від $c_p = 3,5 \cdot 10^{-5}$ до $c_p = 0,127$ кДж/(кг·К) із збільшенням температури від ~ 0 К до 200 К. Залежність коефіцієнта теплоємності кобальту від температури описується поліномом першого (крива 1), а залежності коефіцієнта теплоємності заліза, ніколу та платини (криві 2,3 і 4) від температури – поліномом другого порядку.

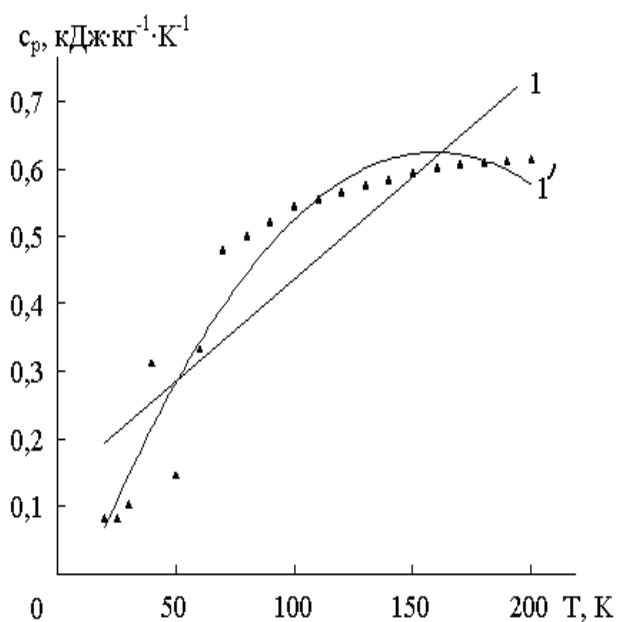


Рис. 1.12. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності літію ($Z = 3$): 1 – лінійна залежність; 1' – квадратична залежність.

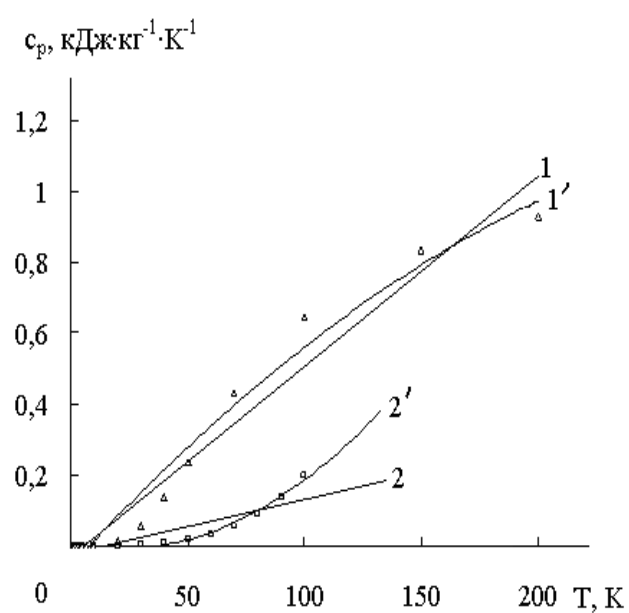


Рис. 1.14. Лінійна (1,2) та квадратична (1',2') залежність коефіцієнта теплоємності від температури: 1,1' – магнію 99,9% ($Z = 12$); 2,2' – берилію 99,5% ($Z = 4$).

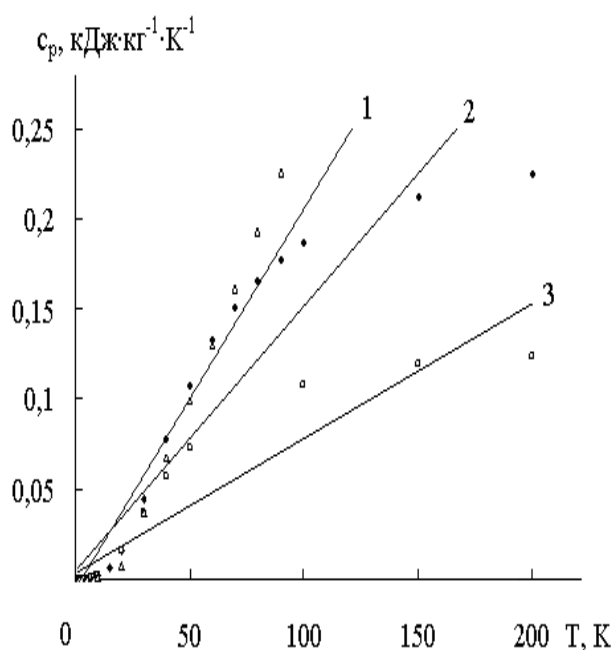


Рис. 1.13. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – міді ($Z = 29$); 2 – срібла ($Z = 47$); 3 – золота ($Z = 79$).

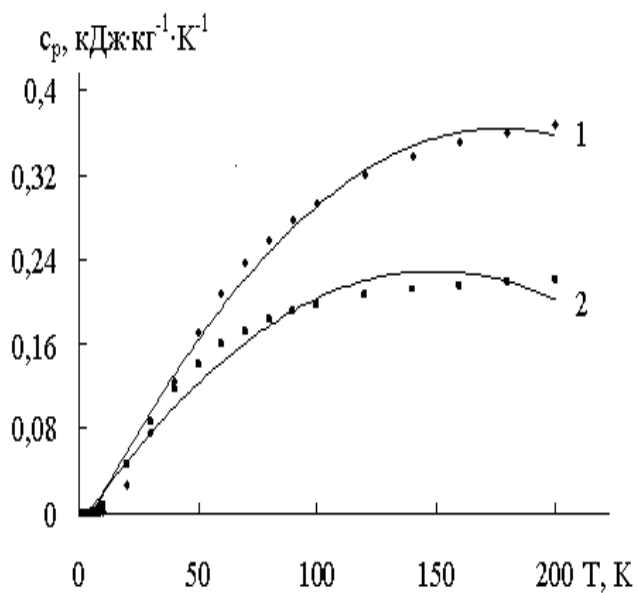


Рис. 1.15. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – цинку ($Z = 30$); 2 – кадмію ($Z = 48$).

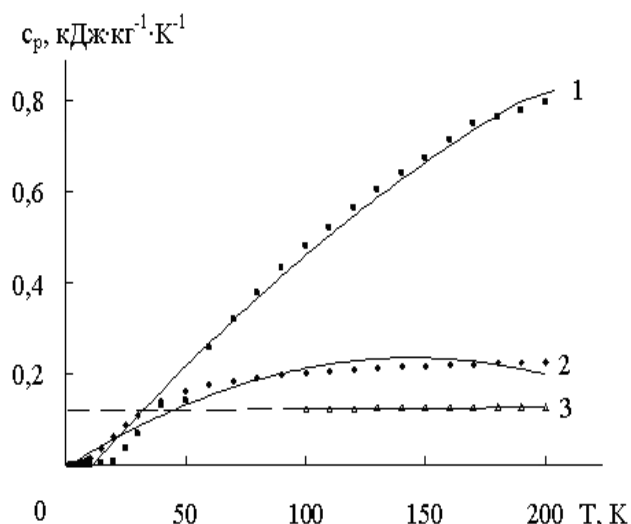


Рис. 1.16. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – алюмінію 99,99% ($Z = 13$); 2 – індію ($Z = 49$); 3 – талію ($Z = 81$).

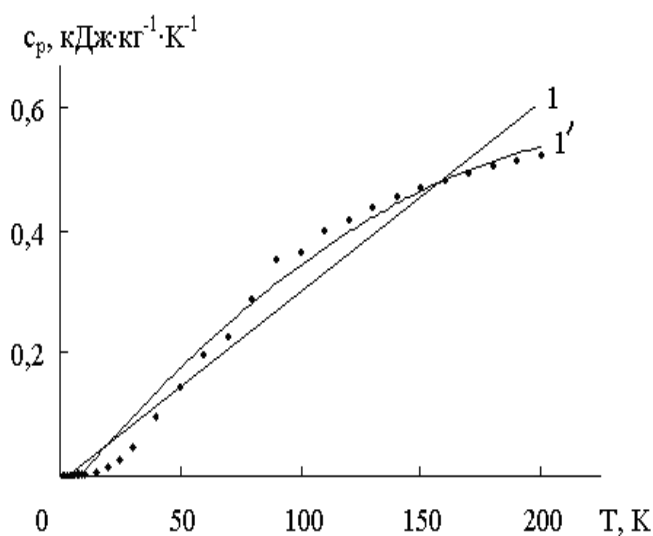


Рис. 1.17. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: скандію ($Z = 21$): 1 – лінійна залежність; 1' – квадратична залежність.

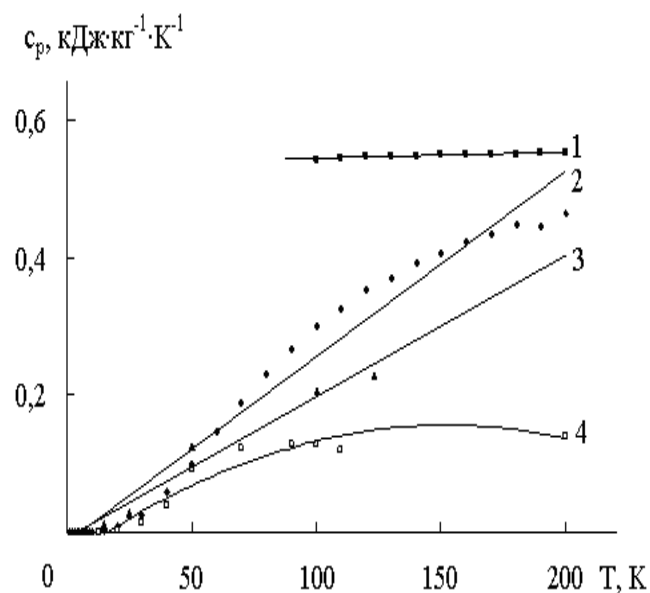


Рис. 1.18. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – титану технічного; 2 – титану 99,90% ($Z = 22$); 3 – цирконію ($Z = 40$); 4 – гафнію ($Z = 72$).

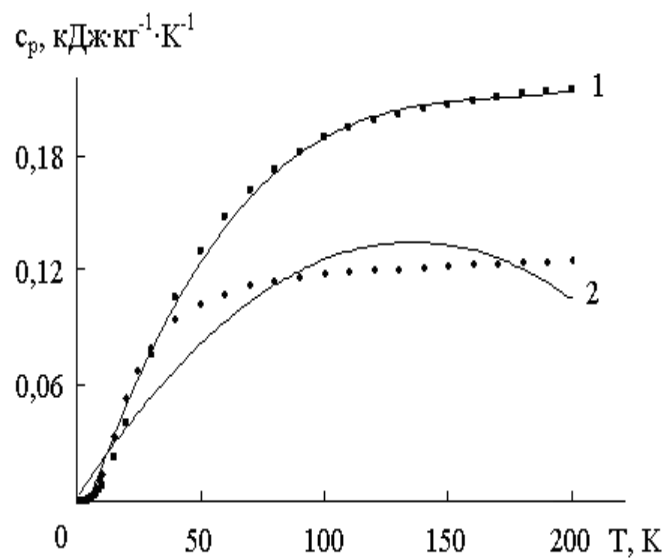


Рис. 1.19. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – олова ($Z = 50$); 2 – свинцю ($Z = 82$).

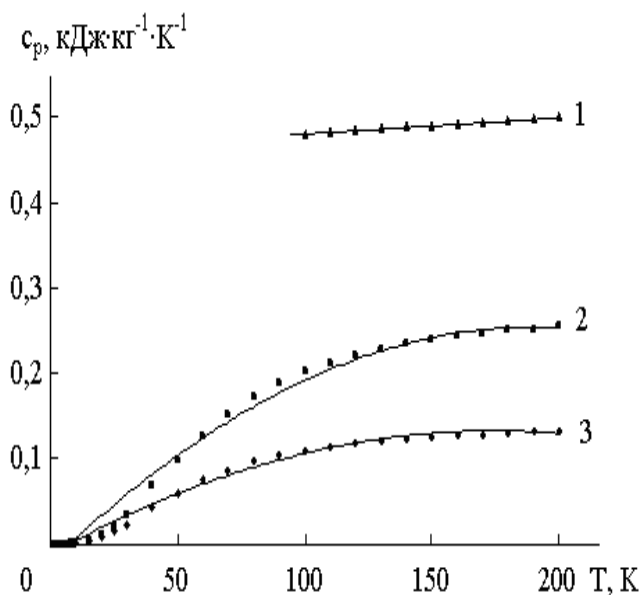


Рис. 1.20. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – ванадію ($Z=23$); 2 – ніобію ($Z=41$); 3 – танталу ($Z=73$).

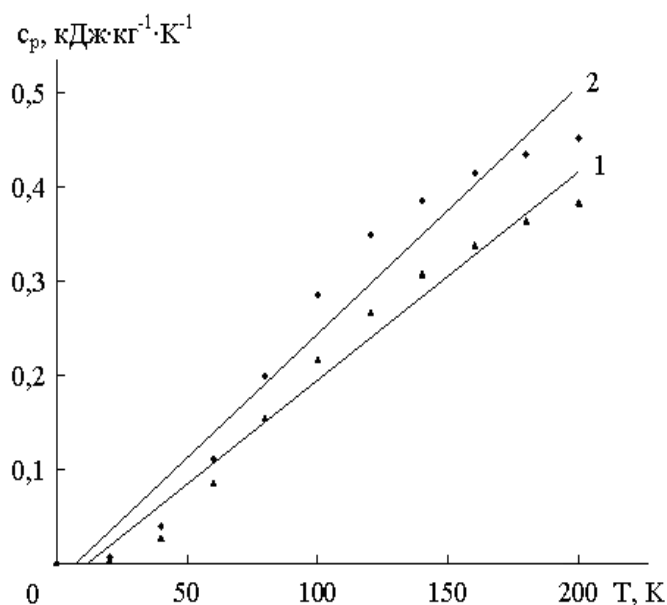


Рис. 1.22. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – α -заліза; 2 – γ -заліза.

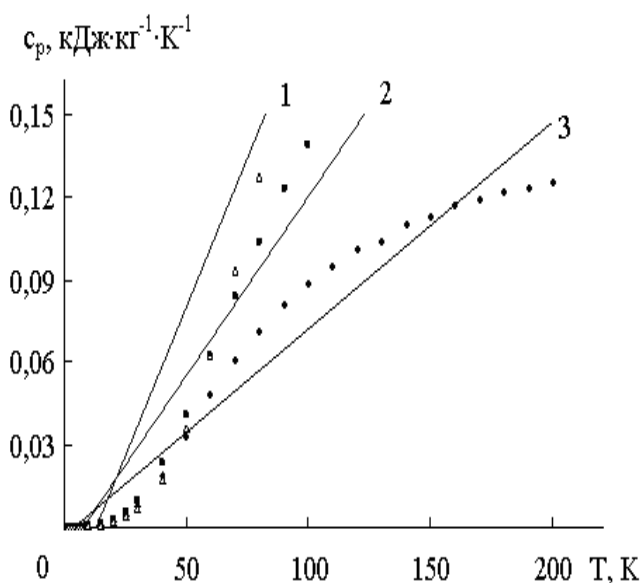


Рис. 1.21. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – хрому ($Z=24$); 2 – молібдену ($Z=42$); 3 – вольфраму ($Z=74$).

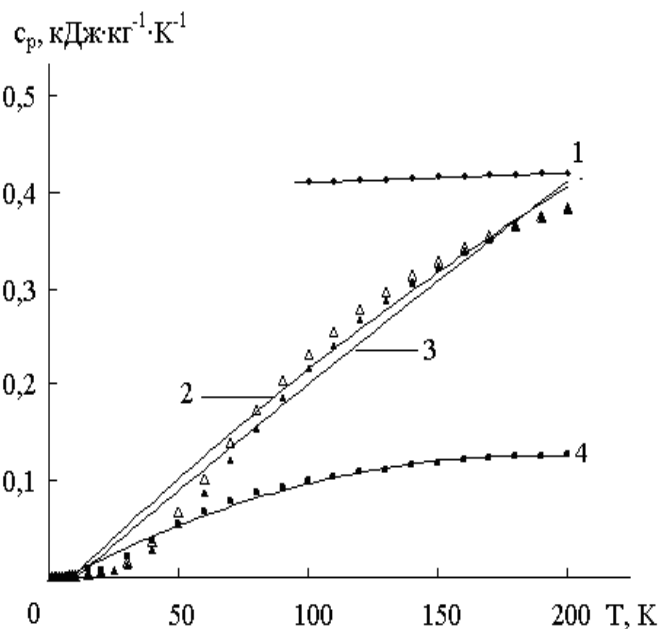


Рис. 1.23. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – кобальту ($Z=27$); 2 – ніколу ($Z=28$); 3 – заліза ($Z=26$); 4 – платини ($Z=78$).

1.11.2. Залежність коефіцієнта теплоємності металів від температури за високих температур у межах від 200 до 2860 К

1. На рис. 1.24 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) лужних металів Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 1.24, із збільшенням температури від $T \approx 200$ до $T \approx 400$ К коефіцієнт теплоємності всіх лужних металів незначно зростає: літію (крива 1) від $c_p = 0,615$ до $c_p = 0,643$ кДж/(кг·К); натрію (крива 2) від $c_p = 1,18$ до $c_p = 1,358$ кДж/(кг·К); калію (крива 3) від $c_p = 0,49$ до $c_p = 0,846$ кДж/(кг·К), і не залежить від порядкового номера (Z) первня.

2. На рис. 1.25 приведено залежність теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 1.25, коефіцієнт теплоємності металів: міді (крива 1), срібла (крива 2), золота (крива 3) зі збільшенням температури від $T=200$ до $T=1200$ К лінійно зростає від $c_p=0,356$ до $c_p=0,502$ кДж/(кг·К) (для міді), від $c_p = 0,225$ до $c_p = 0,267$ кДж/(кг·К) (для срібла) та від $c_p=0,123$ до $c_p=0,142$ кДж/(кг·К) (для золота) і залежить від порядкового номера первня відповідного металу.

3. На рис. 1.26. приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів II групи Періодичної системи первнів: берилію 99,90%, магнію 99,97%, кальцію, стронцію та барію від температури (T). Як видно з рис. 1.26, зі збільшенням температури від $T = 200$ до $T \approx 1200$ К коефіцієнт теплоємності берилію (крива 1) різко зростає від $c_p = 1,70$ до $c_p = 3,28$ кДж/(кг·К), а коефіцієнт теплоємності решти металів (криві 2-5) незначно зростає від $c_p = 0,932$ до $c_p = 1,30$ кДж/кг·К (для магнію), від $c_p=0,613$ до $c_p = 0,991$ кДж/(кг·К) (для кальцію), від $c_p=0,268$ до $c_p=0,448$ кДж/(кг·К) (для стронцію), від $c_p=0,192$ до $c_p=0,329$ кДж/(кг·К) (для барію), а залежність $c_p \sim f(T)$ носить лінійний характер. При цьому коефіцієнт теплоємності зі зростанням порядкового номера первня відповідного металу зменшується.

4. На рис. 1.27. приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи II групи Періодичної системи первнів – цинку та кадмію – від температури (T). Зі зростанням температури від $T=200$ до $T=473$ К коефіцієнт теплоємності лінійно зростає від $c_p = 0,367$ до $c_p = 0,390$ кДж/(кг·К) (для цинку) та від $c_p=0,222$ до $c_p = 0,247$ кДж/(кг·К) (для кадмію), а зі збільшенням порядкового номеру первня відповідного металу коефіцієнт теплоємності зменшується.

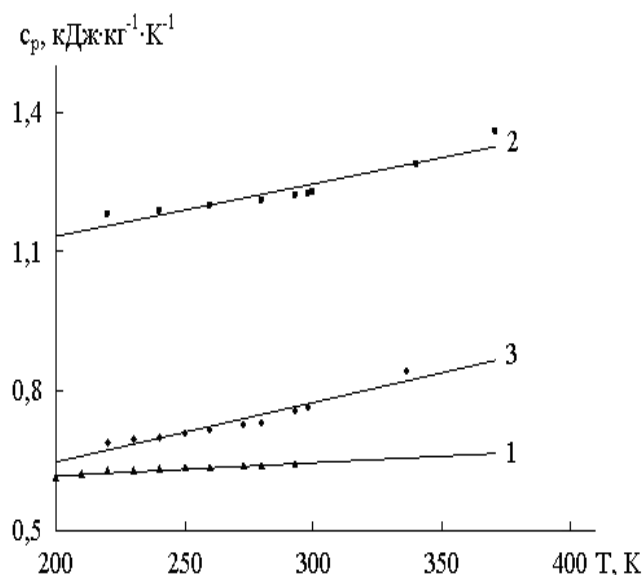


Рис. 1.24. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – літію ($Z=3$); 2 – натрію ($Z=11$); 3 – калію ($Z=19$).

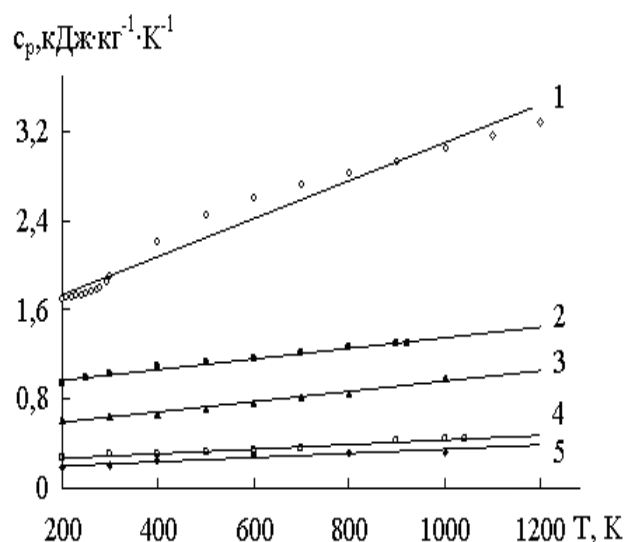


Рис. 1.26. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – берилію 99,90% ($Z=4$); 2 – магнію 99,97% ($Z=12$); 3 – кальцію ($Z=20$), 4 – стронцію ($Z=38$), 5 – барію ($Z=56$).

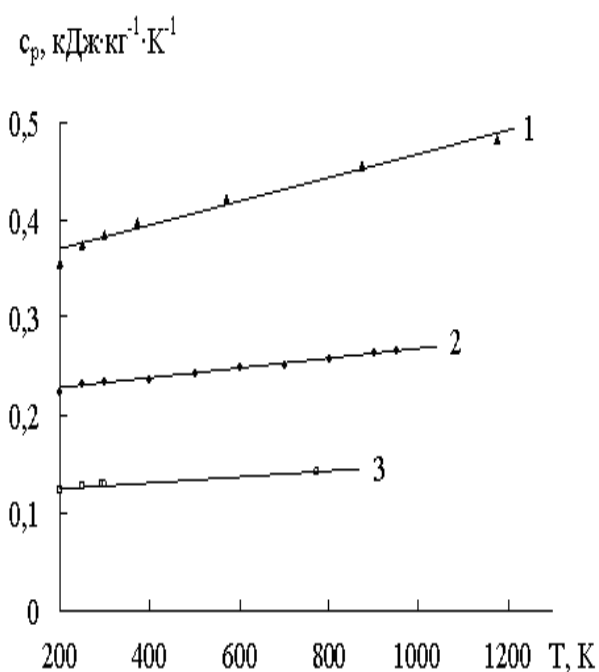


Рис. 1.25. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – міді 99,99% ($Z=29$); 2 – срібла ($Z=47$); 3 – золота ($Z=79$).

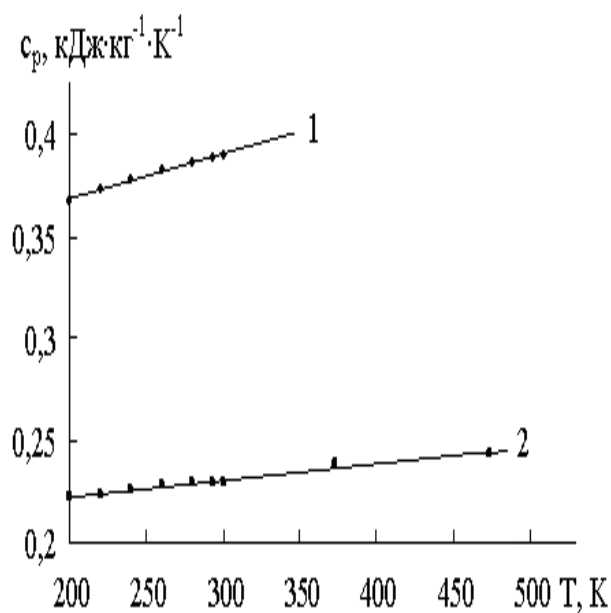


Рис. 1.27. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – цинку ($Z = 30$); 2 – кадмію ($Z = 48$).

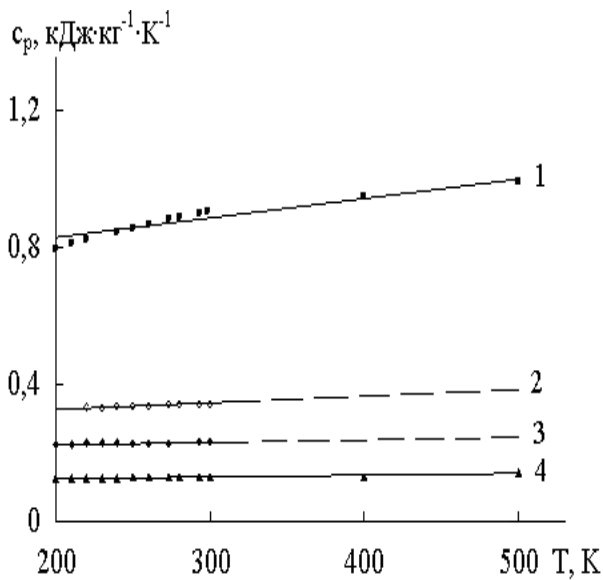


Рис. 1.28. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – алюмінію ($Z = 13$); 2 – галію ($Z = 31$); 3 – індію ($Z = 49$); 4 – талію ($Z = 81$).

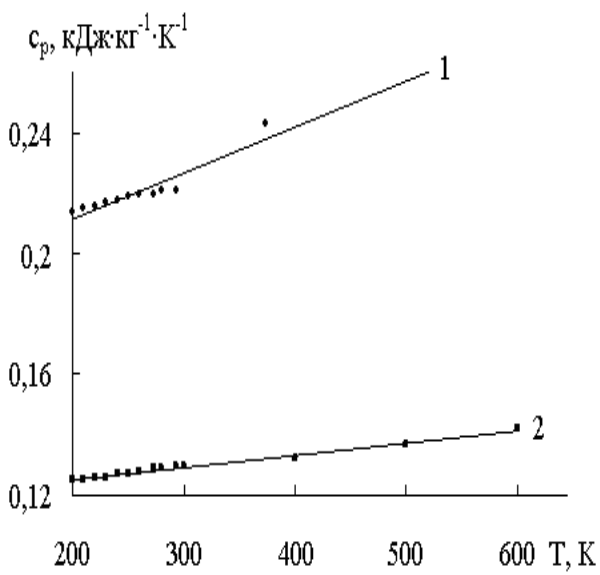


Рис. 1.29. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – олова ($Z = 50$); 2 – свинцю ($Z = 82$).

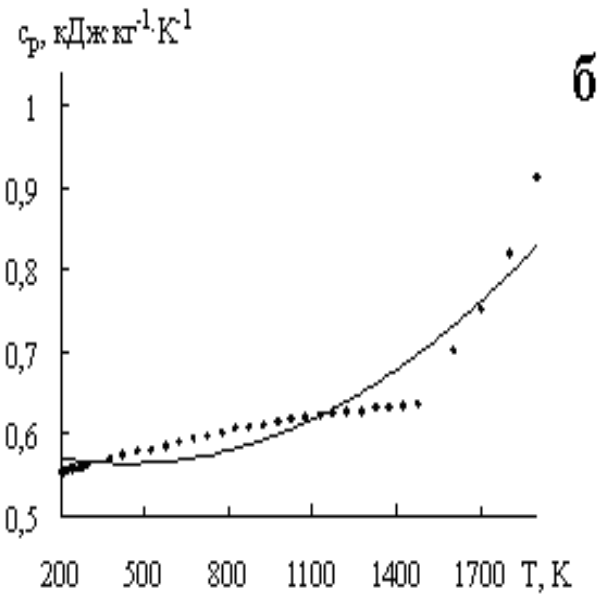
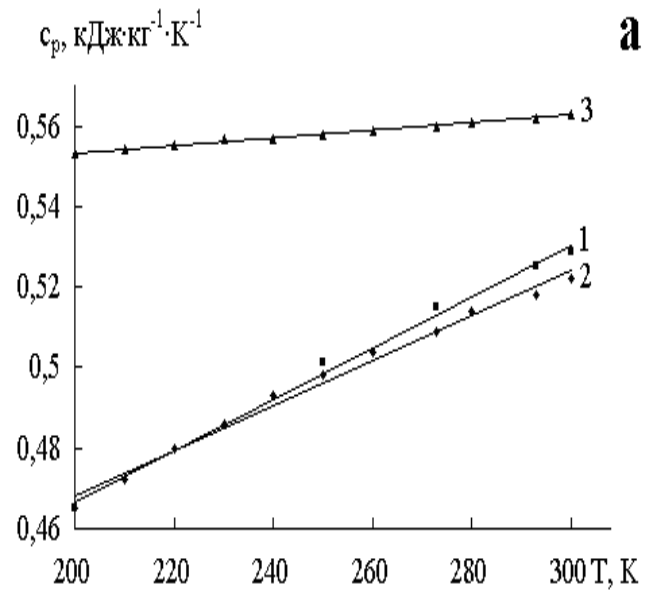


Рис. 1.30. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: а) титану 99,85% (крива 1); титану 99,90% (крива 2); технічного титану ($Z=22$) в інтервалі температур 200-300 К; б) технічного титану ($Z=22$) в інтервалі температур 200-1900 К.

5. На рис. 1.28 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів IIIA групи Періодичної системи первнів: алюмінію, галію, індію, талію – від температури (T). Як видно з рис. 1.28, з підвищенням температури від $T=200$ до 500 К для алюмінію і талію (криві 1, 4 відповідно) та від $T=200$ до $T=300$ К для галію та індію (криві 2, 3 відповідно) спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплоємності: від $c_p=0,797$ до $c_p=0,992$ кДж/(кг·К) (для алюмінію); від $c_p = 0,330$ до $c_p=0,346$ кДж/(кг·К) (для галію); від $c_p=0,225$ до $c_p = 0,233$ кДж/(кг·К) (для індію); від $c_p=0,127$ до $c_p = 0,142$ кДж/(кг·К) (для талію). Зі збільшенням порядкового номеру первня відповідного металу коефіцієнт теплоємності зменшується.

6. На рис. 1.29 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи IV групи Періодичної системи первнів – стануму (цини) та свинцю (олива) – від температури (T). Як видно з рис. 1.29, зі зростанням температури від $T = 200$ до $T \approx 400$ К для стануму (крива 1) та від $T=200$ до $T \approx 600$ К для свинцю (крива 2) коефіцієнт теплоємності лінійно зростає від $c_p = 0,214$ до $c_p = 0,243$ кДж/(кг·К) (для стануму) та від $c_p=0,125$ до $c_p=0,142$ кДж/(кг·К) (для свинцю), а зі збільшенням порядкового номеру первня відповідного металу коефіцієнт теплоємності зменшується.

7. На рис. 1.30 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) титану (99,85%), титану (99,90%) та технічного титану від температури (T) в інтервалі температур $200-300$ К (рис. 1.30 а) та залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) технічного титану від температури (T) в інтервалі температур $200-1900$ К (рис. В.29 б). Аналіз рис. 1.30 а показав, що зі зростанням температури від $T=200$ К до $T=300$ К коефіцієнт теплоємності титану 99,85% (крива 1), титану 99,90% (крива 2) та технічного титану (крива 3) лінійно зростає. Найвищі його значення спостерігаються для технічного титану. Як видно з рис. 1.30 б, коефіцієнт теплоємності технічного титану незначно зростає від $c_p=0,553$ до $c_p=0,636$ кДж/(кг·К) з підвищенням температури від $T = 200$ К до $T = 1473$ К. Подальше зростання температури від $T=1473$ до $T = 1900$ К приводить до більш значного зростання коефіцієнта теплопровідності від $c_p = 0,636$ до $c_p = 0,912$ кДж/(кг·К). Залежність $c_p \sim f(T)$ описується рівнянням другого порядку.

8. На рис. 1.31 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів від температури (T). З рис. 1.31 видно, що з підвищенням температури від $T=200$ до $T=1773$ К (для ванадію) та від $T=200$ до $T \sim 3000$ К (для ніобію та танталу) коефіцієнт теплоємності V (крива 1), Nb (крива 2), Ta (крива 3) незначно

зростає від $c_p=0,499$ до $c_p=0,816$ кДж/(кг·К) (для ванадію), від $c_p=0,254$ до $c_p=0,425$ кДж/(кг·К) (для ніобію) та від $c_p=0,134$ до $c_p=0,217$ кДж/(кг·К) (для танталу), при цьому із зростанням порядкового номера первня коефіцієнт теплоємності зменшується.

9. На рис. 1.32 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів від температури (Т). Як видно з рис. 1.32, з підвищенням температури від $T = 200$ до $T = 2860$ К спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплоємності металів молібдену (Mo) (крива 2) від $c_p=0,217$ до $c_p=0,523$ кДж/(кг·К) та вольфраму (W) 99,92% (крива 3) від $c_p=0,132$ до $c_p=0,186$ кДж/(кг·К), а також інтенсивне зростання коефіцієнта теплоємності хрому (Cr) (крива 1) від $c_p=0,385$ до $c_p=1,121$ кДж/(кг·К), при цьому коефіцієнт теплоємності даних металів залежить від їх порядкового номера у Періодичній системі первнів.

10. На рис. 1.33 приведено лінійну залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) мангану від температури (Т). Як видно з рис. 1.33, з підвищенням температури від $T=200$ до $T=1500$ К спостерігається лінійне зростання коефіцієнта теплоємності Mn від $c_p=0,444$ до $c_p=0,862$ кДж/(кг·К).

11. На рис. 1.34 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) α -заліза та ніколу 99,97% від температури (Т). Як видно з рис. 1.34, коефіцієнт теплоємності α -заліза (крива 1) інтенсивно зростає від $c_p=0,384$ до $c_p=1,611$ кДж/(кг·К), в той час як коефіцієнт теплопровідності ніколу (крива 2) незначно змінюється від $c_p=0,501$ до $c_p=0,668$ кДж/(кг·К) із збільшенням температури від $T=200$ К (для α -заліза) та від $T=360$ К (для ніколу) до температури піка максимального його значення ($T_{\max}=1042,15$ К для α -заліза та $T_{\max}=630,2$ К для ніколу 99,97%). Після піку максимуму коефіцієнт теплоємності обох металів спадає від $c_p=1,611$ до $c_p=0,688$ кДж/(кг·К) (для α -заліза) та від $c_p=0,668$ до $c_p=0,525$ кДж/(кг·К) (для ніколу 99,97%) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 1220 К (для α -заліза) та до 753 К (для ніколу 99,97%). Подальше підвищення температури від $T=1120$ К до ~ 1800 К (для α -заліза) та від $T=753$ К до 1423 К (для ніколу 99,97%) приводить до незначного зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p=0,688$ до $c_p=0,755$ кДж/(кг·К) (для α -заліза) та від $c_p=0,525$ до $c_p=0,638$ кДж/(кг·К) (для ніколу 99,97%).

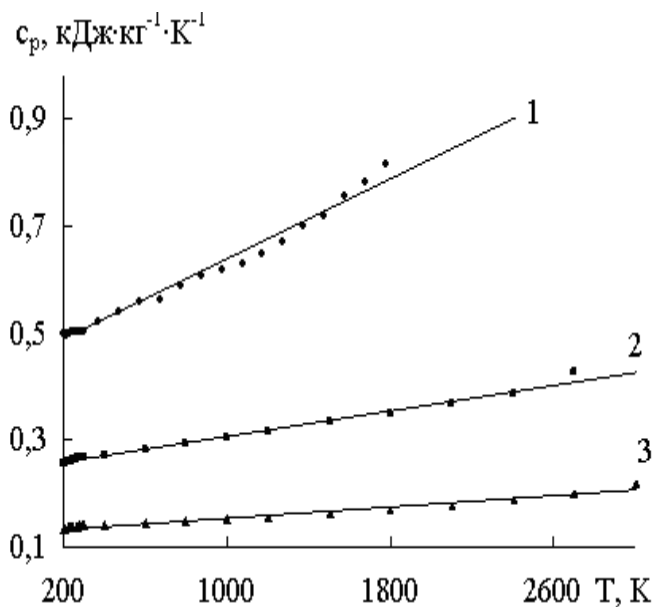


Рис. 1.31. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – ванадію ($Z=23$); 2 – ніобію ($Z=41$); 3 – танталу ($Z=73$).

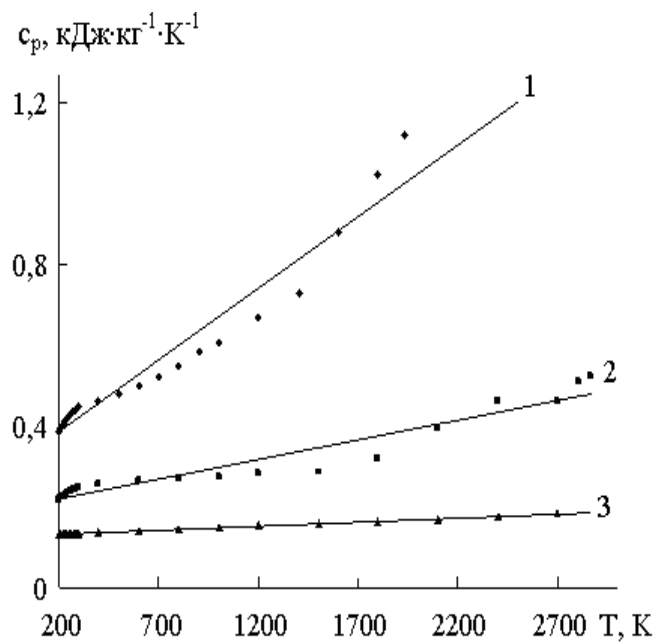


Рис. 1.32. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – хрому ($Z=24$); 2 – молибдену ($Z=42$); 3 – вольфраму 99,92% ($Z=74$).

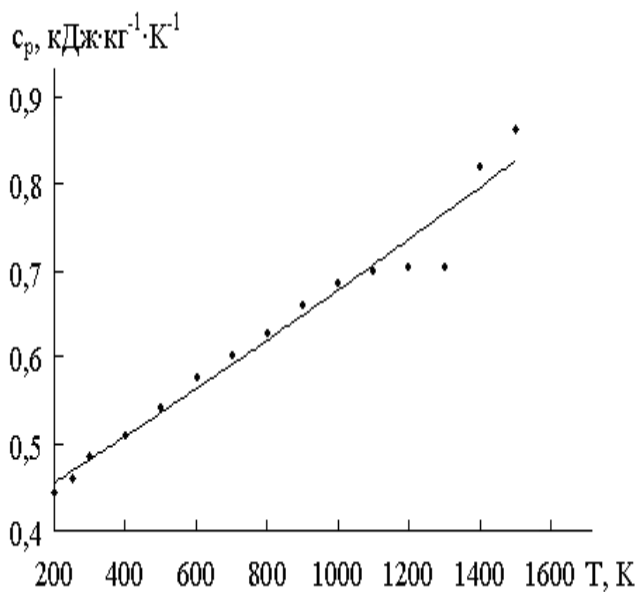


Рис. 1.33. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності мангану ($Z=25$).

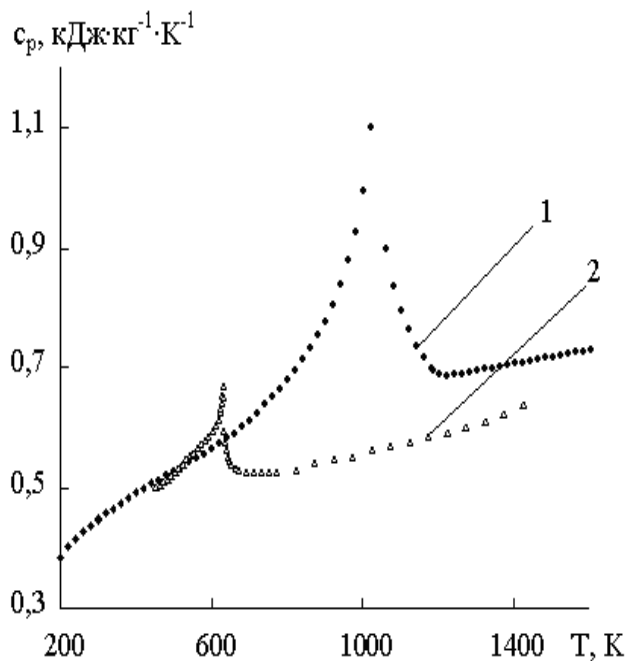


Рис. 1.34. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – α -заліза; 2 – ніколу 99,97%.

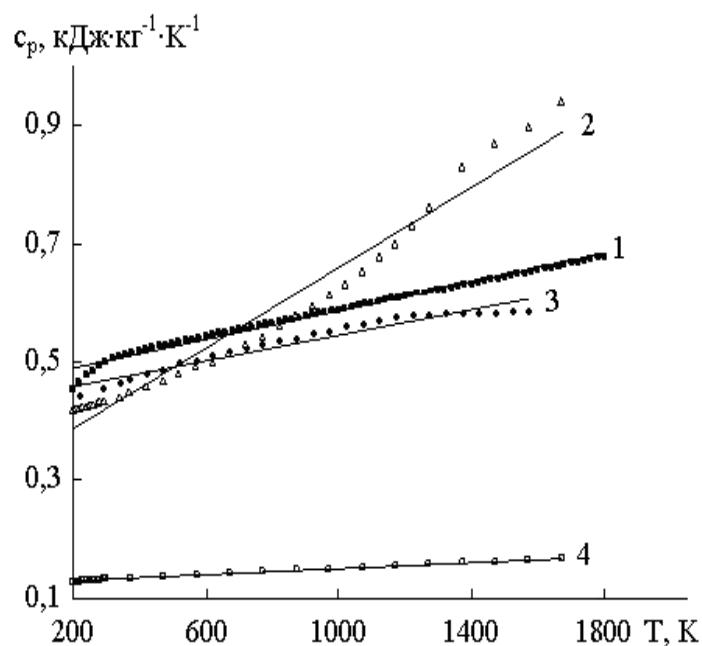


Рис. 1.35. Температурна залежність коефіцієнта теплоємності: 1 – γ -заліза ($Z=26$); 2 – кобальту ($Z=27$); 3 – ніколу 99,99% ($Z=28$) 4 – платини ($Z=78$).

12. На рис. 1.35 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) γ -заліза, кобальту, ніколу 99,99% та платини від температури (T). Як видно з рис. 1.35 зі зростанням температури від $T \approx 200$ до $T \approx 1800$ К коефіцієнт теплоємності γ -заліза (крива 1), ніколу 99,99% (крива 3) та платини (крива 4) незначно зростає від $c_p = 0,452$ до $c_p = 0,680$ кДж/(кг·К) (для γ -заліза), від $c_p = 0,442$ до $c_p = 0,586$ кДж/(кг·К) (для ніколу 99,99%) від $c_p = 0,127$ до $c_p = 0,168$ кДж/(кг·К) (для платини). Коефіцієнт теплоємності кобальту (крива 2) зростає значно інтенсивніше від $c_p = 0,420$ до $c_p = 0,940$ кДж/(кг·К) під час зростання температури від $T = 200$ до $T = 1670$ К.

1.11.3. Залежність коефіцієнта теплоємності стопів від температури

За даними [127] побудовано температурні залежності стопів відносно коефіцієнта теплоємності.

1. На рис. 1.36 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) мідних стопів різних марок від температури (T). Як видно з рис. 1.36 а, зі зростанням температури від $T = 300$ до $T = 750$ К коефіцієнт теплоємності мідного стопу $\text{Cu} + 1,8\% \text{Be}$ зростає від $c_p = 0,460$ до $c_p = 0,669$ кДж/кг·К, а залежність $c_p \sim f(T)$ носить лінійний характер. Як видно з рис. 1.36 б, коефіцієнт теплоємності мідного стопу $\text{Cu} + 10\% \text{Zn}$ незначно зростає від $c_p = 0,414$ до $c_p = 0,460$ кДж/(кг·К) під час збільшення температури від $T = 300$ до $T = 950$ К, а залежність носить квадратичний характер. Аналіз рис. 1.36 в і г привів до

висновку, що зі зростанням температури від ~ 60 до $T=300$ К коефіцієнт теплоємності спадає зростає інтенсивніше від $c_p=0,196$ до $c_p = 0,460$ кДж/(кг·К) (рис.1.36 г), ніж коефіцієнт теплоємності мосяжу від $c_p=0,180$ до $c_p=0,391$ кДж/(кг·К) (рис. В.35 в). Як видно з рис. 1.36 д, коефіцієнт теплоємності мідного стопу $\text{Cu} + 40\%\text{Zn} + 1,23\%\text{Fe} + 0,76\%\text{Mn}$ зростає від $c_p = 0$ до $c_p=0,385$ кДж/(кг·К) під час збільшення температури від $T=0$ до $T = 300$ К), а залежність $c_p \sim f(T)$ носить нелінійний характер.

2. На рис. 1.37 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) стопів титану: технічного титану ВТ 1 (нелегованого); ВТ 6 ($\text{Ti} + 6\%\text{Al} + 4\%\text{V}$); ВТ 14 ($\text{Ti} + 4,5\%\text{Al} + 3\%\text{Mo} + 1\%\text{V}$) від температури (T). Як видно з рис. 1.37, коефіцієнт теплоємності усіх стопів титану збільшується зі зростанням температури. В інтервалі температур 0-200 К коефіцієнт теплоємності стопів ВТ 1, ВТ 6 та ВТ 14 однаковий. Залежність описується поліноміальним рівнянням.

3. На рис. 1.38 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) нержавіючих та жаростійких криць (сталей) марки: 1Х18Н9Т; Х17Н13М2Т; 12Х18Н10Т; 4Х13 від температури (T). З рис. 1.38 видно, що зі зростанням температури коефіцієнт теплоємності цих криць збільшується, а залежність $c_p \sim f(T)$ носить лінійний характер. Найвищі його значення спостерігаються у криці 1Х18Н9Т.

4. На рис. 1.39 приведено залежність коефіцієнта теплоємності (c_p) вуглецевої криці від температури (T). Як видно з рис. 1.39, коефіцієнт теплоємності вуглецевої криці різко зростає від $c_p = 0,356$ до $c_p = 0,920$ кДж/(кг·К) із збільшенням температури від 200 К до $T_{\text{max}} = 800$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\text{max}} = 800$ К до 1400 К коефіцієнт теплоємності дещо зменшується від $c_p = 0,920$ до $c_p = 0,660$ кДж/(кг·К), а в інтервалі температур 1400-1780 К спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплоємності від $c_p=0,660$ до $c_p=0,673$ кДж/(кг·К), що не є характерним для всіх інших стопів.

1.11.4. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури (регресійна аналіза)

Шукали апроксимацію $c_p \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y = ax + b$) і другого ($y=ax^2+bx+c$) порядків, де $y = c_p$, $x = T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 . Результати регресійної аналізи зведено у табл. 1.6 для металів та у табл. 1.7 для стопів.

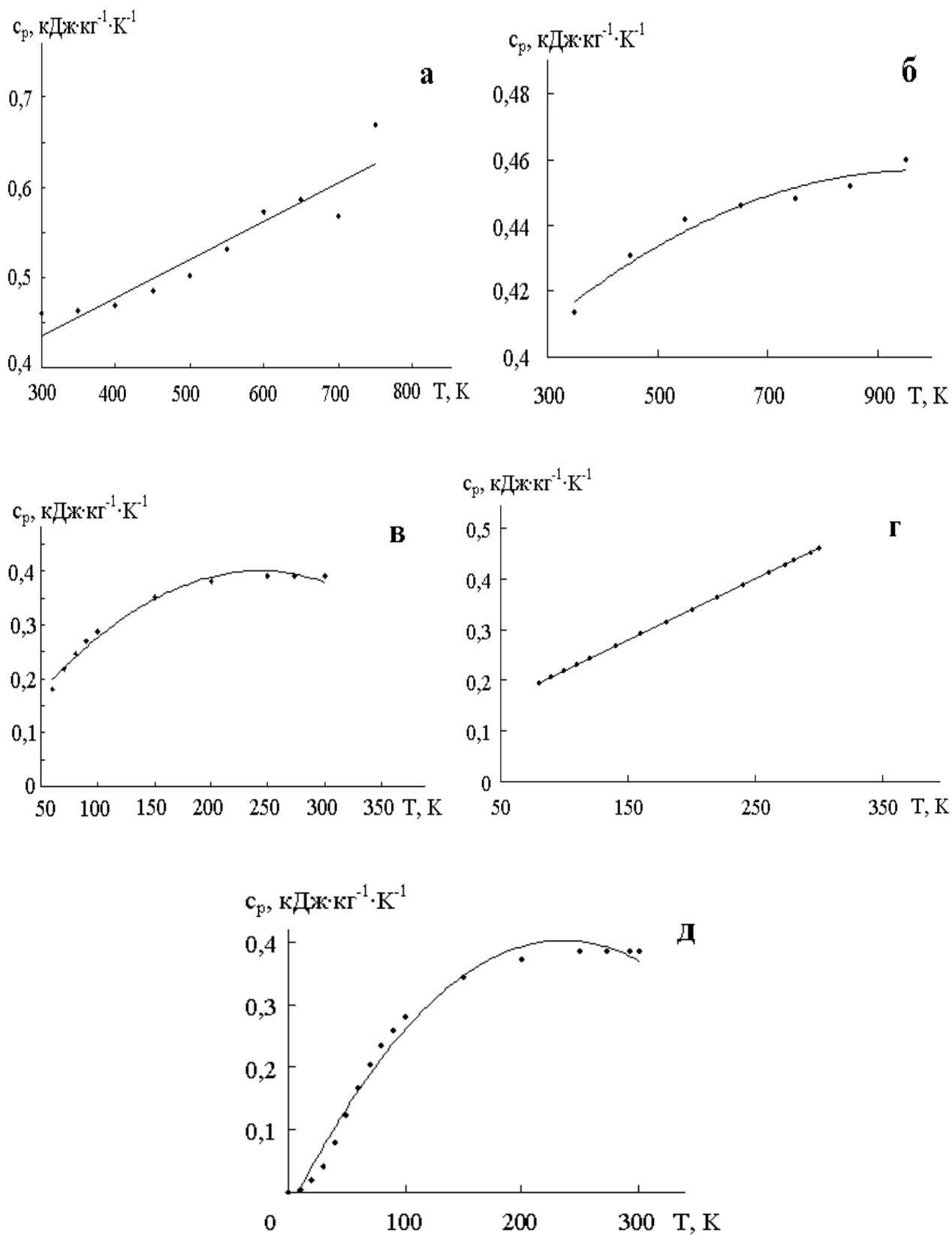


Рис. 1.36. Температурні залежності коефіцієнта теплоємності мідних стопів: а) $\text{Cu} + 1,8\% \text{Be}$; б) мосяжу $\text{Cu} + 10\% \text{Zn}$; в) мосяжу $\text{Cu} + 40\% \text{Zn} + 0,15\% \text{Fe}$ Л69); г) спіжа $\text{Cu} + 0,8\% \text{Cr} + 0,01\% \text{Zn}$ (БрХ0,8); д) мосяжу $\text{Cu} + 40\% \text{Zn} + 1,23\% \text{Fe} + 0,76\% \text{Mn}$ (ЛЖМц 59-1-1).

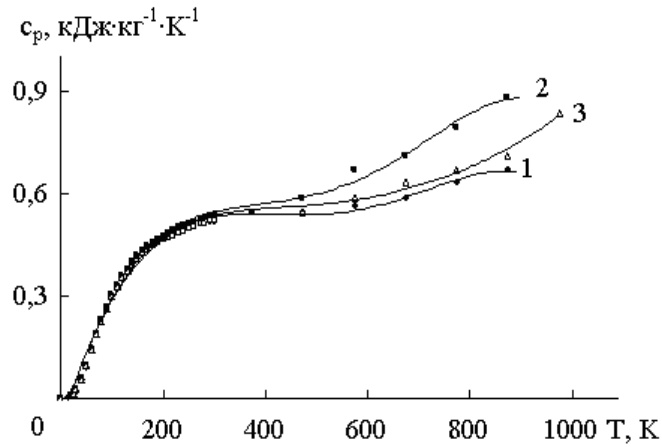


Рис. 1.37. Залежність коефіцієнта теплоємності титанових стопів від температури: 1 – технічного титану ВТ 1 (нелегованого); 2 – стопу титану ВТ 6 (Ti + 6%Al + 4%V); 3 – стопу ВТ 14 (Ti + 4,5%Al + 3%Mo + 1%V).

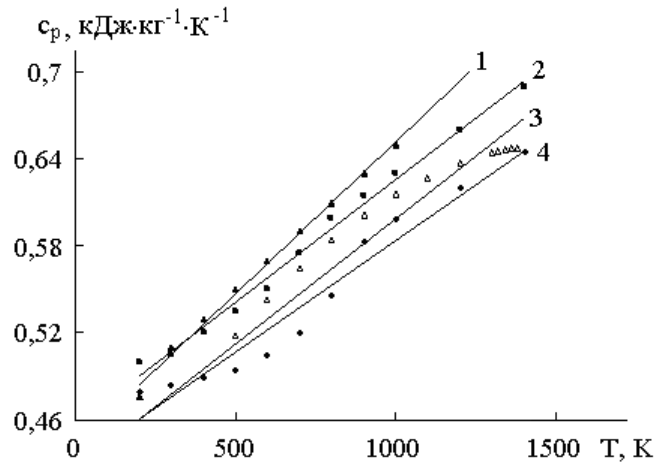


Рис. 1.38. Залежність коефіцієнта теплоємності нержавіючих та жаростійких криць від температури: 1 – 1X18H9T [Fe + 0,1%C + 18%Cr + 9%Ni + (<1,5%)Ti]; 2 – X17H13M2T [Fe + 17%Cr + 13%Ni + 2%Mo + (<1,5%)Ti]; 3 – 12X18H10T [Fe + 1,2%C + 18%Cr + 10%Ni + (<1,5%)Ti]; 4 – 4X13 [Fe + 0,4%C + 13%Cr].

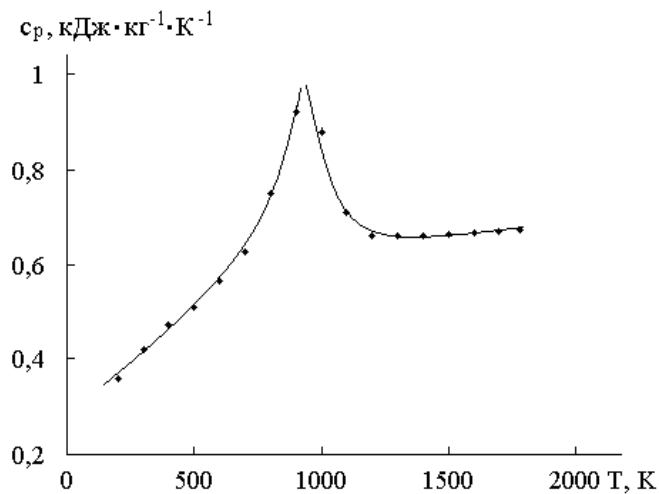


Рис.1.39. Залежність коефіцієнта теплоємності вуглецевої криці (Fe + 0,4%C + 1%Mn + 0,1%Si + 0,1%P + 0,05%S) від температури.

Таблиця 1.6

Лінійна модель залежності коефіцієнта теплоємності металів від температури
за вихідними даними [127]

Метал	Радіус атома, (r_a) нм	$y = ax + b$	R^2	Інтервал температур
Li	0,155	$y = 0,003x + 0,1365$ $y = 0,0003x + 0,5681$	0,7677 0,914	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Na	0,190	— $y = 0,0011x + 0,9069$	— 0,8908	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
K	0,235	— $y = 0,0013x + 0,3948$	— 0,9289	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Cu 99,99%	0,128	$y = 0,0021x - 0,0049$ $y = 0,0001x + 0,3463$	0,9542 0,9806	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ag	0,144	$y = 0,0015x + 0,0044$ $y = 5 \cdot 10^{-5}x + 0,2179$	0,8814 0,9872	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Au	0,146	$y = 0,0007x + 0,0034$ $y = 3 \cdot 10^{-5}x + 0,119$	0,8823 0,9672	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Be Be 99,5% Be 99,90%	0,112	$y = 0,0046x - 0,1143$ $y = 0,002x + 1,3$ $y = 0,0015x + 1,4634$	0,7998 1 0,9723	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Mg 99,9% Mg 99,97%	0,160	$y = 0,0054x - 0,0277$ $y = 0,0005x + 0,8665$	0,9634 0,9873	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ca	0,197	$y = 0,0068x + 0,0753$ $y = 0,0005x + 0,4983$	0,8463 0,9718	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ba	0,222	— $y = 0,0002x + 0,1686$	— 0,8972	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Zn	0,138	$y = 0,0022x + 0,0113$ $y = 0,0002x + 0,3239$	0,9127 0,9918	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Cd	0,154	$y = 0,0014x + 0,0203$ $y = 8 \cdot 10^{-5}x + 0,2066$	0,835 0,9709	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Al 99,99%	0,143	$y = 0,0046x - 0,0326$ $y = 0,0006x + 0,7134$	0,9829 0,9877	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ga	0,139	— $y = 0,0002x + 0,2883$	— 0,9754	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
In	0,166	$y = 0,0013x + 0,0318$ $y = 7 \cdot 10^{-5}x + 0,211$	0,8166 0,9636	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Tl	0,171	$y = 3 \cdot 10^{-5}x + 0,121$ $y = 4 \cdot 10^{-5}x + 0,1185$	0,9066 0,7318	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ti (техн.)	0,147	$y = 9 \cdot 10^{-5}x + 0,5356$ $y = 1 \cdot 10^{-4}x + 0,5339$	0,9501 0,9904	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$

Ti 99,90%	0,147	$y = 0,0027x - 0,0146$ $y = 0,0006x + 0,3559$	0,9763 0,989	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ti 99,85%	0,147	— $y = 0,0006x + 0,3388$	— 0,9944	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Sn	0,162	$y = 0,0013x + 0,0197$ $y = 0,0002x + 0,1812$	0,8655 0,8778	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Pb	0,175	$y = 0,0007x + 0,0252$ $y = 4 \cdot 10^{-5}x + 0,1171$	0,7394 0,9816	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
V	0,134	$y = 0,0002x + 0,4615$ $y = 0,0002x + 0,4509$	0,9982 0,9852	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Nb	0,146	$y = 0,0015x + 0,0033$ $y = 6 \cdot 10^{-5}x + 0,2457$	0,934 0,991	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ta	0,149	$y = 0,0008x + 0,0042$ $y = 3 \cdot 10^{-5}x + 0,1297$	0,9146 0,9758	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Cr	0,130	$y = 0,0022x - 0,0275$ $y = 0,0004x + 0,3136$	0,9765 0,9473	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Mo	0,139	$y = 0,0013x - 0,0097$ $y = 0,0001x + 0,2024$	0,9772 0,9315	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
W	0,141	$y = 0,0007x - 0,003$ $y = 0,00002x + 0,128$	0,9621 0,9968	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Mn	0,132	— $y = 0,0003x + 0,3952$	— 0,964	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Fe γ -Fe	0,126	$y = 0,0022x - 0,0215$ $y = 0,0001x + 0,4648$	0,9826 0,9883	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Co	0,125	$y = 0,0001x + 0,4$ $y = 0,0003x + 0,3209$	1 0,9631	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ni	0,124	$y = 0,0022x - 0,0156$ $y = 0,0001x + 0,4381$	0,9821 0,9478	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Pt	0,139	$y = 0,0008x + 0,0037$ $y = 3 \cdot 10^{-5}x + 0,1242$	0,9317 0,9954	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$

Таблиця 1.7

Поліноміальна модель залежності коефіцієнта теплоємності металів від температури (за вихідними даними [127])

Метал	Радіус атома, (r _a) нм	$y = ax^2 + bx + c$ або $y = ax^3 + bx^2 + cx + d$	R ²	Інтервал температур
Li	0,155	$y = -3 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0091x - 0,1025$ $y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0016x + 0,407$	0,9363 0,9840	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Na	0,190	– $y = 8 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0035x + 1,5726$	– 0,9973	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
K	0,235	– $y = 9 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0038x + 1,083$	– 0,9975	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Cu 99,99%	0,128	$y = -5 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0031x - 0,0238$ $y = -4 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0002x + 0,3296$	0,9800 0,9895	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Ag	0,144	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0029x - 0,0179$ $y = -3 \cdot 10^{-9}x^2 + 5 \cdot 10^{-5}x + 0,2171$	0,9859 0,9873	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Au	0,146	$y = -5 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0017x - 0,008$ $y = -6 \cdot 10^{-8}x^2 + 9 \cdot 10^{-5}x + 0,1075$	0,9875 0,9976	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Be Be 99,5% Be 99,90%	0,112	$y = 4 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0016x + 0,0075$ $y = -7 \cdot 10^{-18}x^2 + 0,002x + 1,3$ $y = -7 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0026x + 1,1743$	0,9972 1 0,9942	T ≤ 200 K T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Mg 99,9% Mg 99,97%	0,160	$y = -1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0072x - 0,0553$ $y = -2 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0007x + 0,8067$	0,9740 0,9958	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Ca	0,197	$y = -5 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0158x - 0,06$ $y = 3 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0001x + 0,5842$	0,9842 0,9969	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Sr	0,215	– $y = 7 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0001x + 0,2515$	– 0,9852	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Ba	0,222	– $y = -2 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0005x + 0,1002$	– 0,9786	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Zn	0,138	$y = -1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0044x - 0,0251$ $y = -7 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0006x + 0,2823$	0,9924 0,9985	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Cd	0,154	$y = -1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0032x - 0,0114$ $y = -7 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0001x + 0,1989$	0,9858 0,9769	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Al 99,99%	0,143	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0061x - 0,0671$ $y = 7 \cdot 10^{-9}x^2 + 0,0006x + 0,7149$	0,9903 0,9877	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Ga	0,139	– $y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0009x + 0,1997$	– 0,9974	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
In	0,166	$y = -1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0033x - 0,0052$ $y = -1 \cdot 10^{-8}x^2 + 8 \cdot 10^{-5}x + 0,2103$	0,9745 0,9637	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Tl	0,171	$y = 1 \cdot 10^{-7}x^2 - 3 \cdot 10^{-6}x + 0,1232$ $y = 1 \cdot 10^{-7}x^2 - 5 \cdot 10^{-5}x + 0,1321$	0,9164 0,9434	T ≤ 200 K T ≥ 200 K
Ti (техн.)	0,147	$y = -4 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0002x + 0,5266$ $y = -8 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0001x + 0,5291$	0,9672 0,9909	T ≤ 200 K T ≥ 200 K

Ti 99,90%	0,147	$y = -5 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0037x - 0,0318$ $y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0016x + 0,2308$	0,9859 0,9990	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ti 99,85%	0,147	— $y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0015x + 0,2376$	— 0,9999	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Sn	0,162	$y = 4 \cdot 10^{-8}x^3 - 2 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0039x - 0,0188$ $y = 9 \cdot 10^{-7}x^2 - 0,0003x + 0,2484$	0,9958 0,9792	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Pb	0,175	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,002x + 0,0019$ $y = -2 \cdot 10^{-10}x^2 + 4 \cdot 10^{-5}x + 0,1171$	0,9406 0,9816	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
V	0,134	$y = 6 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0002x + 0,4628$ $y = 5 \cdot 10^{-8}x^2 + 9 \cdot 10^{-5}x + 0,4763$	0,9983 0,9962	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Nb	0,146	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0029x - 0,0213$ $y = 6 \cdot 10^{-9}x^2 + 5 \cdot 10^{-5}x + 0,2501$	0,9891 0,9942	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ta	0,149	$y = -5 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0017x - 0,0111$ $y = 5 \cdot 10^{-9}x^2 + 1 \cdot 10^{-5}x + 0,1345$	0,9898 0,9948	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Cr	0,130	$y = 2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0017x - 0,0202$ $y = 2 \cdot 10^{-7}x^2 + 3 \cdot 10^{-5}x + 0,4071$	0,9795 0,9908	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Mo	0,139	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0016x - 0,016$ $y = 4 \cdot 10^{-8}x^2 - 4 \cdot 10^{-6}x + 0,2353$	0,9825 0,9793	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
W	0,141	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0012x - 0,0104$ $y = 1 \cdot 10^{-9}x^2 + 2 \cdot 10^{-5}x + 0,1288$	0,9838 0,9977	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Mn	0,132	— $y = 2 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0003x + 0,4039$	— 0,9644	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Fe γ -Fe	0,126	$y = -7 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0023x - 0,0238$ $y = -2 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0002x + 0,4509$	0,9828 0,9920	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Co	0,125	$y = -3 \cdot 10^{-18}x^2 + 0,0001x + 0,4$ $y = 2 \cdot 10^{-7}x^2 + 7 \cdot 10^{-5}x + 0,3987$	1 0,9966	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Ni	0,124	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0027x - 0,0238$ $y = -7 \cdot 10^{-8}x^2 + 0,0002x + 0,3928$	0,9854 0,9980	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$
Pt	0,139	$y = -4 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0015x - 0,0089$ $y = -3 \cdot 10^{-9}x^2 + 3 \cdot 10^{-5}x + 0,1227$	0,9932 0,9972	$T \leq 200 \text{ K}$ $T \geq 200 \text{ K}$

Таблиця 1.8

Математичні моделі залежностей теплоємності стопів від температури
(за вихідними даними [127])

Стопи	Рівняння апроксимації	R ²
а) мідні стопи: Cu+1,8% Be	$y = 0,0004x + 0,3085$	0,8891
Мосяж Cu+10%Zn	$y = -1 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0002x + 0,3604$	0,9556
Мосяж ЛЖМц 59-1-1	$y = -8 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0037x - 0,0305$	0,9840
Мосяж Л69	$y = -6 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,003x + 0,0431$	0,9844
Спир БрХ0,8	$y = 0,0012x + 0,0993$	1,0
б) титанові стопи: BT 1	$y = -4 \cdot 10^{-15}x^5 + 1 \cdot 10^{-12}x^4 + 1 \cdot 10^{-8}x^3 - 1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0047x - 0,0754$	0,9902
BT 6	$y = -3 \cdot 10^{-15}x^5 - 2 \cdot 10^{-12}x^4 + 1 \cdot 10^{-8}x^3 - 1 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0049x - 0,0801$	0,9914
BT 14	$y = 5 \cdot 10^{-15}x^5 - 2 \cdot 10^{-11}x^4 + 2 \cdot 10^{-8}x^3 - 2 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,005x - 0,0831$	0,9907
в) криці: 1X18H9T	$y = 0,0002x + 0,4567$	0,9915
X17H13M2T	$y = 0,0002x + 0,4428$	0,9954
12X18H10T	$y = 0,0002x + 0,426$	0,9365
4X13	$y = 0,0002x + 0,4305$	0,9522

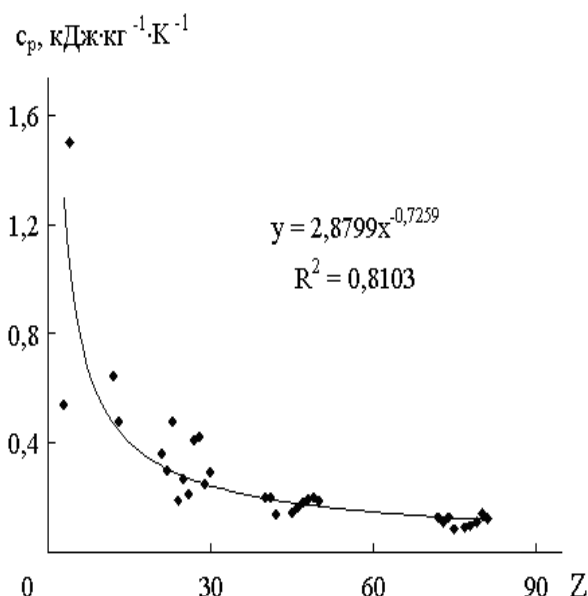
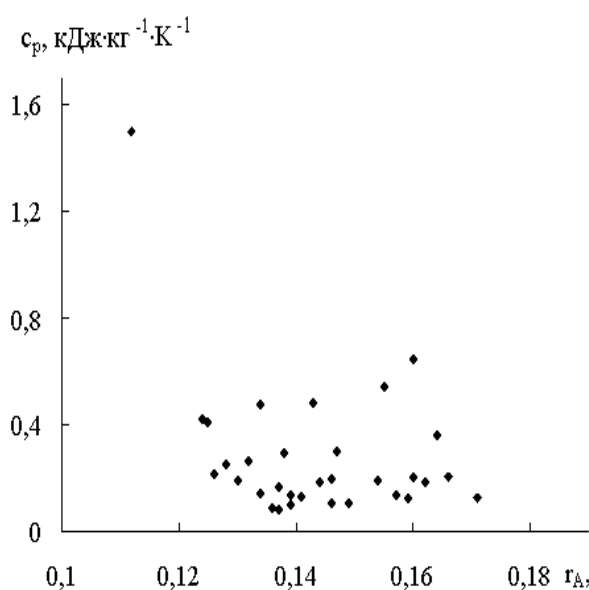


Рис. 1.40. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу

атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 100 К.

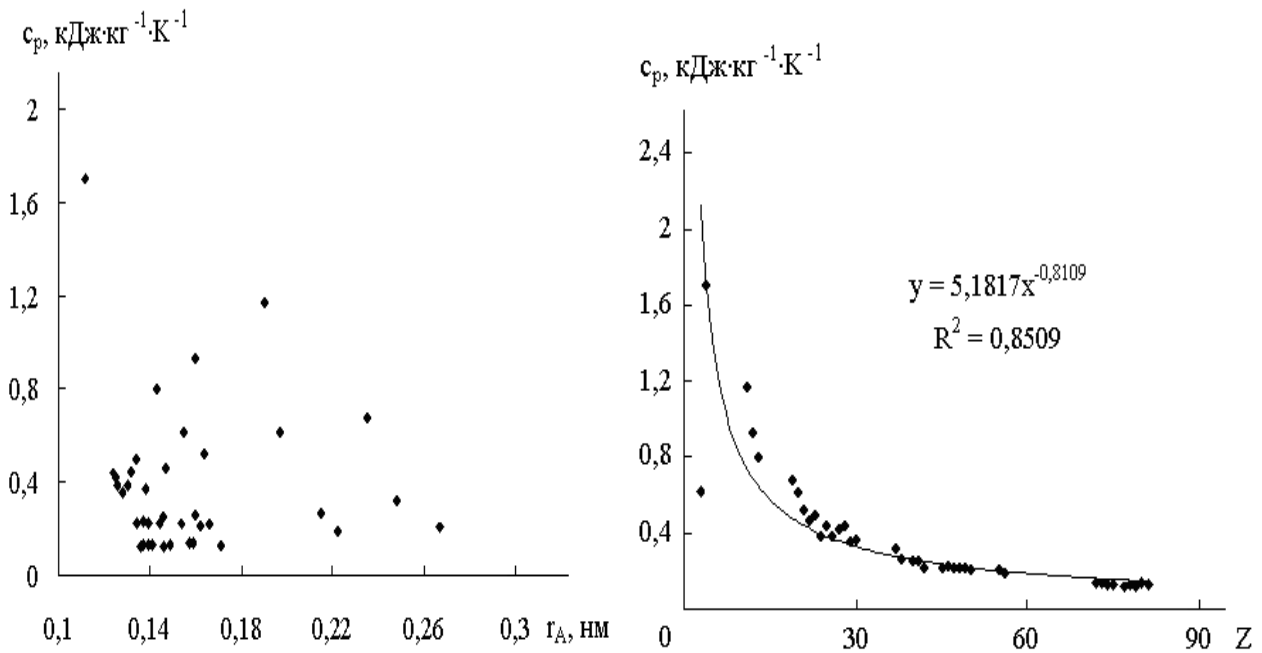


Рис. 1.41. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 200 К.

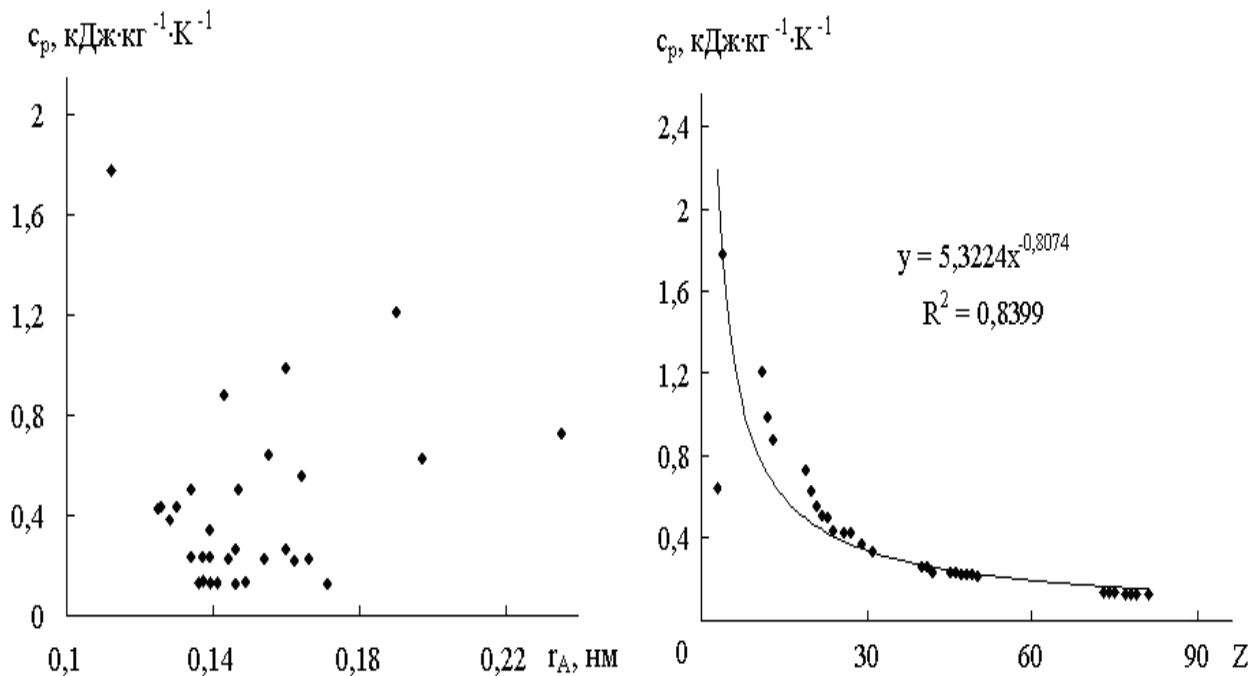


Рис. 1.42. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 273 К.

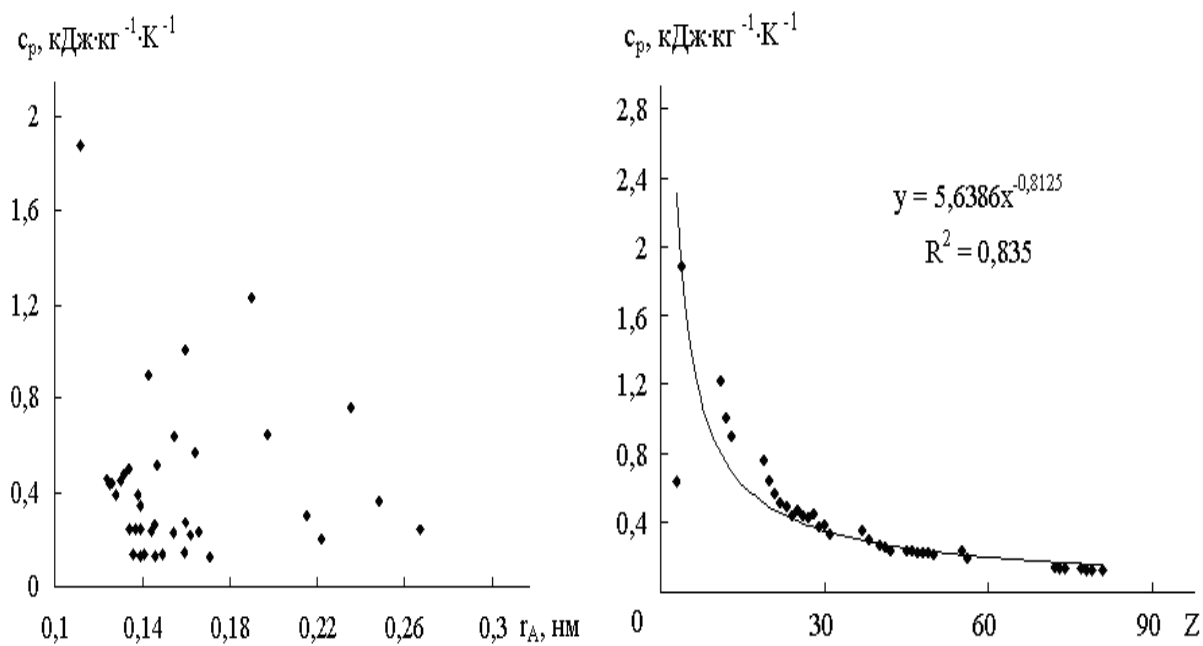


Рис. 1.43. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 298,15 К.

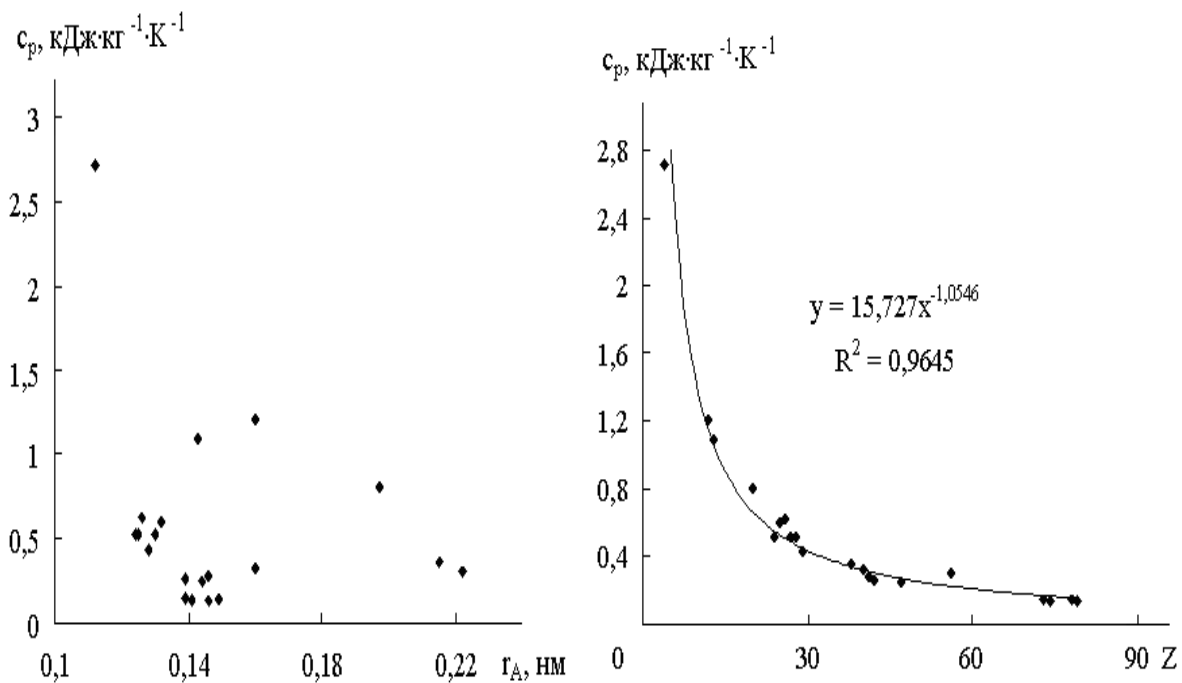


Рис. 1.44. Узагальнена залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 700 К.

Таблиця 1.9

Залежність коефіцієнта теплоємності металів та сплавів від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній системі первнів (за вихідними даними [127])

Метал	Порядковий номер Z	Радіус атома r_A , нм	c_p , кДж/(кг·К)				
			100 К	200 К	273 К	298,15 К	700 К
Li (98,5%)	3	0,155	0,544	0,615	0,640	0,644	—
Na	11	0,190	—	1,170	1,210	1,227	—
K	19	0,235	—	0,680	0,730	0,766	—
Rb	37	0,248	—	0,321	—	0,363	—
Cs	55	0,267	—	0,209	—	0,242	—
Cu	29	0,128	0,254	0,356	0,380	0,386	0,435
Ag	47	0,144	0,187	0,225	0,233	0,235	0,252
Au	79	0,146	0,108	0,123	0,128	0,129	0,140
Be (99,9%)	4	0,112	1,500	1,700	1,780	1,880	2,720
Mg (99,97%)	12	0,160	0,649	0,932	0,990	1,010	1,210
Ca	20	0,197	—	0,613	0,630	0,647	0,809
Sr	38	0,215	—	0,268	—	0,306	0,360
Ba	56	0,222	—	0,192	—	0,205	0,309
Zn	30	0,138	0,293	0,367	—	0,389	—
Cd	48	0,154	0,196	0,222	0,228	0,229	—
Hg	80	0,157	0,141	0,139	—	—	—
Al (99,994%)	13	0,143	0,481	0,797	0,881	0,904	1,090
Ga	31	0,139	—	—	0,342	0,346	—
In	49	0,166	0,203	0,225	0,230	0,233	—
Tl	81	0,171	0,124	0,127	0,130	0,130	—
Sc	21	0,164	0,364	0,520	0,560	0,570	—
Ti (99,9%)	22	0,147	0,300	0,465	0,509	0,519	—
Zr	40	0,160	0,205	0,260	0,270	0,276	0,333
Hf	72	0,159	0,127	0,140	—	0,146	—
Sn (білий)	50	0,162	0,189	0,214	0,220	0,221	—

V	23	0,134	0,480	0,499	0,502	0,502	—
Nb	41	0,146	0,202	0,254	0,265	0,268	0,287
Ta	73	0,149	0,111	0,134	0,138	0,140	0,147
Cr	24	0,130	0,193	0,385	0,437	0,448	0,524
Mo	42	0,139	0,139	0,222	0,241	0,246	0,265
W	74	0,141	0,131	0,132	0,134	0,134	0,142
Mn	25	0,132	0,268	0,444	—	0,480	0,602
Re	75	0,137	0,084	0,133	0,138	—	—
Fe	26	0,126	0,216	0,384	0,434	0,446	0,625
Co	27	0,125	0,410	0,420	0,431	0,436	0,520
Ni (99,99%)	28	0,124	0,423	0,440	—	0,458	0,522
Rh	45	0,134	0,147	0,220	0,239	0,243	—
Pd	46	0,137	0,167	0,227	0,240	0,243	—
Ir	77	0,136	0,092	0,121	0,131	0,134	—
Pt	78	0,139	0,100	0,127	0,132	0,133	0,144

Таблиця 1.10

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $c_p \sim Z$, $c_p \sim \gamma_A$ за критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами		Рівні значущості	с _р , кДж/кг·К				
			100 К	200 К	273 К	298,15 К	700 К
кореляційний зв'язок:			розрахунковий коефіцієнт кореляції (r _p)				
с _р ~ Z			-0,6742	-0,7668	-0,7725	-0,7595	-0,7103
с _р ~ r _A			-0,3521	-0,0562	0,1159	-0,0617	-0,2440
N			32	39	31	38	20
f = N-2			30	37	29	36	18
			критичний коефіцієнт кореляції				
r _{кр.} {q = 1- $\frac{\alpha}{2}$; f =N-2}		α = 0,05	0,3494	0,3160	0,3550	0,3202	0,4438
		α = 0,01	0,4487	0,4076	0,4556	0,4128	0,5614
с _р ~ Z	ξ ₁ (r)	α = 0,05	0,518	0,412	0,460	0,422	0,625
	ξ ₂ (r)		1,930	2,427	2,176	2,372	1,601
	ξ ₁ (r)	α = 0,01	0,666	0,532	0,590	0,544	0,790
	ξ ₂ (r)		1,503	1,881	1,696	1,840	1,265

Продовження табл. 1.10

$c_p \sim r_A$	$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,05$	0,992	5,623	3,063	5,190	1,819
	$\xi_2 (r)$		1,008	0,178	0,327	0,193	0,550
	$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,01$	1,274	7,253	3,931	6,690	2,301
	$\xi_2 (r)$		0,785	0,138	0,254	0,150	0,435
кореляційний зв'язок:			статистика Стьюдента (t_p)				
$c_p \sim Z$			-5,0000	-7,2665	-6,5511	-7,0053	-4,2812
$c_p \sim r_A$			-2,0605	-0,3424	0,6284	-0,3709	-1,0675
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,042	2,026	2,045	2,028	2,101
		$\alpha = 0,01$	2,750	2,716	2,756	2,719	2,878
$c_p \sim Z$	$\xi_1 (t)$	$\alpha = 0,05$	0,408	0,279	0,312	0,290	0,491
	$\xi_2 (t)$		2,449	3,587	3,204	3,454	2,038
	$\xi_1 (t)$	$\alpha = 0,01$	0,550	0,374	0,421	0,399	0,672
	$\xi_2 (t)$		1,818	2,676	2,377	2,576	1,488
$c_p \sim r_A$	$\xi_1 (t)$	$\alpha = 0,05$	0,991	5,917	3,254	5,468	1,968
	$\xi_2 (t)$		1,009	0,169	0,307	0,183	0,508
	$\xi_1 (t)$	$\alpha = 0,01$	1,335	7,931	4,386	7,331	2,696
	$\xi_2 (t)$		0,749	0,126	0,228	0,136	0,371
кореляційний зв'язок:			статистика перетворення Фішера (z_p)				
$c_p \sim Z$			0,8184	1,0125	1,0265	0,9950	0,8878
$c_p \sim r_A$			0,3681	0,0563	0,1164	0,0618	0,2490
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_z			0,1857	0,1667	0,1890	0,1690	0,2425
$(z_T \cdot \sigma_z)$		$\alpha = 0,05$	0,3640	0,3267	0,3704	0,3312	0,4753
		$\alpha = 0,01$	0,4791	0,4301	0,4876	0,4360	0,6257
$c_p \sim Z$	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	0,445	0,323	0,361	0,333	0,535
	$\xi_2 (\dot{Z})$		2,248	3,099	2,771	3,004	1,868
	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	0,585	0,425	0,475	0,438	0,705
	$\xi_2 (\dot{Z})$		1,708	2,354	2,105	2,282	1,419
$c_p \sim r_A$	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	0,989	5,803	3,182	5,359	1,909
	$\xi_2 (\dot{Z})$		1,011	0,172	0,314	0,187	0,524
	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	1,302	7,639	4,189	7,055	2,513
	$\xi_2 (\dot{Z})$		0,768	0,131	0,239	0,142	0,398

Як видно з табл. 1.6 і табл. 1.7, у всіх металів для залежностей $c_p \sim f(T)$ за низьких ($T \leq 200$ K) та високих ($T \geq 200$ K) температур існує надійний зв'язок

під час апроксимації як поліномом першого (табл. 1.6), так і поліномом другого порядків (окрім стануму, залежність $c_p \sim f(T)$ якого за низьких ($T \leq 200$ K) температур апроксимується поліномом третього порядку) (табл. 1.7).

Як видно з табл. 1.8, у більшості стопів для залежностей $c_p \sim f(T)$ існує надійний зв'язок під час апроксимації поліномом першого порядку (окрім, стопів мосяжа (Cu + 10%Zn, ЛЖМц 59-1-1 та Л 69), залежність $c_p \sim f(T)$ яких апроксимується поліномом другого порядку, та титанових стопів (ВТ 1, ВТ 6 та ВТ 14), залежність $c_p \sim f(T)$ яких апроксимується поліномом п'ятого порядку).

1.11.5. Залежність коефіцієнта теплоємності від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза)

У табл. 1.9 зведено значення коефіцієнта теплоємності за температури 100, 200; 273; 298,15 та 700 K, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 40 металів [127]. На рис. 1.40–1.44 приведено залежності коефіцієнта теплоємності 40 металів від порядкового номера (Z) та радіусу атома (r_A) за температури 100, 200; 273; 298,15 та 700 K. Як видно з рис. 1.40–1.44, між коефіцієнтом теплоємності та радіусом атома немає лінійного зв'язку за температур 100, 200; 273; 298,15 та 700 K (рис. 1.40–1.44 а). Залежність коефіцієнта теплоємності від порядкового номера металу у Періодичній системі первнів апроксимується степеневою функцією за температур 100, 200; 273; 298,15 та 700 K (рис. 1.40–1.44 б).

У табл. 1.10. зведено результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції залежностей $c_p = f(Z)$ та $c_p = f(r_A)$. Як видно з табл. 1.10, **ступінь лінійності** (ξ_2) для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплоємності c_p від порядкового номера первня Z у Періодичній системі первнів» $c_p \sim Z_r$ складає (для ступенем значущості α)

За критичним коефіцієнтом кореляції ($r_{кр}$), критерієм Стюдента (t_T), критерієм перетворення Фішера (Z_T):

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 1,60-2,43$; $\xi_2(t) = 2,04-3,59$; $\xi_2(\dot{Z}) = 1,87-3,10$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 1,27-1,88$; $\xi_2(t) = 1,49-2,68$; $\xi_2(\dot{Z}) = 1,42-2,35$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності (ξ_1) у цьому лінійному зв'язку складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 0,41-0,63$; $\xi_1(t) = 0,28-0,49$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,32-0,54$ (для всіх температур);

для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 0,53-0,79$; $\xi_1(t) = 0,37-0,67$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,43-0,71$ (для всіх температур).

I, навпаки, для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплоємності c_p від радіусу атома r_A » ступінь лінійності (ξ_2) кореляційного зв'язку дорівнює $c_p = f(r_A)$:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,18-1,01$; $\xi_2(t) = 0,17-1,01$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,17-1,01$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,14-0,79$; $\xi_2(t) = 0,13-0,75$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,13-0,77$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності (ξ_1) у цьому зв'язку складає:

$\xi_1(r) = 0,99-5,62$; $\xi_1(t) = 0,99-5,92$; $\xi_1(Z) = 0,99-5,80$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 1,27-7,25$; $\xi_1(t) = 1,34-7,93$; $\xi_1(Z) = 1,30-7,64$ (для $\alpha = 0,01$).

Це дозволяє зробити висновок: узагальнена залежність $c_p = f(Z)$ для 40 металів та інтервалу температур 100-700 K є лінійною, з певними залишками ступеня нелінійності, а залежність $c_p = f(r_A)$ для 40 металів та інтервалу температур 100–700 K є нелінійною з певними залишками ступеня лінійності.

Висновки до розділу 1

1. Досліджено температурну залежність коефіцієнта теплоємності металів та стопів, при цьому встановлено, що за низьких температур ($T \leq 200$ K) коефіцієнт теплоємності більшості металів інтенсивно зростає, а за високих температур (в межах від 200 до 300–3000 K) коефіцієнт теплоємності більшості металів з підвищенням температури незначно зростає, окрім α -заліза та ніколу (99,97%), коефіцієнт теплоємності яких з підвищенням температури інтенсивно зростає до температури піка максимального його значення; із подальшим підвищенням температури коефіцієнт теплоємності цих металів різко зменшується, а потім поступово збільшується.

2. Встановлено, що коефіцієнт теплоємності більшості досліджених стопів з підвищенням температури зростає, окрім вуглецевої криці, коефіцієнт теплоємності якої із підвищенням температури інтенсивно зростає до температури піка максимального його значення; із подальшим підвищенням температури коефіцієнт теплоємності цього стопу різко зменшується, а потім поступово збільшується.

3. Отримані апроксимаційні залежності коефіцієнта теплоємності від температури для 40 металів та стопів. Встановлено, що для залежностей коефіцієнта теплоємності металів від температури існує надійний зв'язок під час апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку, окрім стануму, залежність коефіцієнта теплоємності від температури якого за низьких ($T \leq 200$ K) температур апроксимується поліномом третього порядку. Для більшості стопів залежність коефіцієнта теплоємності від

температури апроксимується поліномом першого порядку, окрім стопів мосяжа, залежність коефіцієнта теплоємності від температури яких апроксимується поліномом другого порядку, та титанових стопів, залежність коефіцієнта теплоємності від температури яких апроксимується поліномом п'ятого порядку.

4. За результатами кореляційного аналізу, встановлено, що між коефіцієнтом теплоємності та радіусом атомів за температур 100, 200, 273, 298 і 700 К немає лінійного зв'язку, а між коефіцієнтом теплоємності і порядковим номером металу за цих же температур є лінійний зв'язок. Подано оцінку ступенів лінійності та нелінійності. Узагальнено залежність коефіцієнта теплоємності від порядкового номеру та коефіцієнта теплоємності від радіусу атома для 40 металів в інтервалі температур 100-700 К.

РОЗДІЛ 2

Теоретичні основи та результати дослідження теплопровідності

2.1. Температурне поле

Теплопровідність обумовлена рухом мікрочастинок речовини. Явище теплопровідності є процесом розповсюдження енергії у формі тепла (шляхом тепла) під час безпосереднього ефективного стикання окремих частин тіла, окремих тіл, частинок тіла або тіл за наявності різниці температур між ними тощо.

При цьому механізм переносу енергії у формі тепла здійснюється:

- у газах – шляхом дифузії молекул, атомів, йонів та інших частинок;
- у рідинах та твердих тілах-діелектриках – шляхом пружних коливань;
- у твердих тілах-провідниках електрики переважно шляхом дифузії вільних електронів та, у меншій мірі, шляхом пружних коливань вузлів або цілих площин кристалічної ґратки.

У рідинах і газах, на відміну від твердих тіл, винятково «чиста» теплопровідність може бути реалізована, якщо буде виключений механізм переносу енергії у формі тепла конвекцією. Винятково «чиста» теплопровідність зустрічається у металах з високим ступенем бездефектності (фізичною моделлю може бути метал з ідеальною ґраткою) [79].

У щільних газах і рідинах середня відстань між молекулами, порівняно з розмірами самих молекул, мала, а кінетична енергія руху молекул того ж порядку, що і потенційна енергія міжмолекулярної взаємодії. У зв'язку з цим перенесення енергії зіткненнями відбувається значно інтенсивніше, ніж в розріджених газах, і швидкість передачі енергії молекул від гарячих ізотермічних шарів рідини до холодних близька до швидкості поширення малих опорів тиску, рівної швидкості звуку. Цей механізм у твердих тілах має різну природу залежно від типу твердого тіла. У діелектриках, що не мають, вільних електричних зарядів, перенесення енергії теплового руху здійснюється фононами – квазічастинками, квантами пружних коливань атомів кристала. У твердих діелектриках, у яких теплоємність діелектрика, співпадає з теплоємністю газу фононів, середня швидкість руху фононів, приблизно рівна швидкості звуку [111].

Будь-яке фізичне явище у загальному випадку супроводжується зміною у просторі і часі певних фізичних величин. Процес теплопровідності має місце за умов, що між різними точками тіла або системою тіл існує різниця температур.

В основу дослідження процесів теплопровідності покладений феноменологічний метод, наприклад, аналітична теорія теплопровідності не враховує молекулярну будову речовини і розглядає суцільне середовище

(континуум). Такий підхід обґрунтований, якщо лінійні розміри об'єкта дослідження достатньо великі порівняно з відстанями ефективної міжмолекулярної взаємодії.

У загальному випадку процес передачі тепла теплопровідністю супроводжується зміною температури у просторі та часі [225].

Аналітичне дослідження теплопровідності зводиться до вивчення просторово-часової зміни температури, тобто знаходження аналітичного виразу рівняння:

$$t = f(x, y, z; \tau), \quad (2.1)$$

де t – температурний (термічний) потенціал теплового поля;

x, y, z – декартові координати;

τ – час.

Температурне поле є сукупність значень температури t у всіх точках простору, що підлягає вивченню для кожного моменту часу.

Розрізняють стаціонарні і нестаціонарні температурні поля. Рівняння (2.1) описує у загальному вигляді нестаціонарне тривимірне поле.

- Для нестаціонарного двовимірного поля це рівняння набуває вигляду:

$$t = f(x, y; \tau), \quad \frac{\partial t}{\partial z} = 0 \quad (2.2)$$

- Для стаціонарного тривимірного поля:

$$t = f(x, y, z), \quad \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \quad (2.3)$$

- Для стаціонарного одновимірного поля:

$$t = f(x), \quad \frac{\partial t}{\partial y} = \frac{\partial t}{\partial z} = \frac{\partial t}{\partial \tau} = 0. \quad (2.4)$$

Якщо з'єднати площиною всі точки тіла, що мають однакову температуру, то отримаємо поверхні рівних значень температур – ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні (рис. 2.1).

Так як одна точка ізопотенціальної поверхні не може одночасно мати різні температури, то ізопотенціальні поверхні ніколи не перетинаються, або вони закінчуються на межі тіла, або замкнуті самі на себе в середині самого тіла.

Якщо ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні перетнути нормальною поверхнею M , то у перерізі отримаємо низку ізопотенціальних ліній – ізотерм (рис. 2.2), які мають ті ж самі властивості, що й ізотермічні поверхні (рис. 2.1).

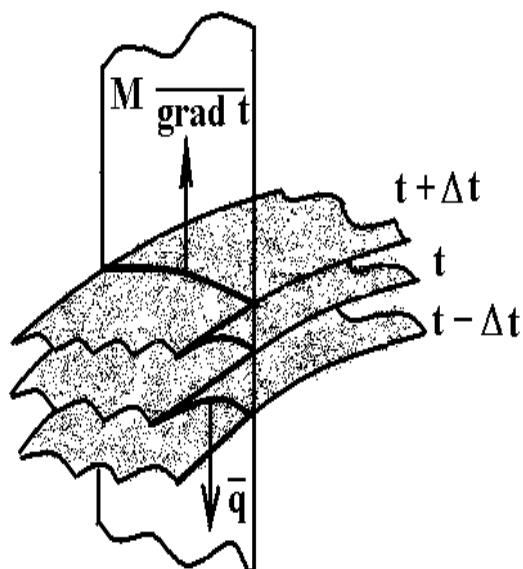


Рис. 2.1. Ізотермічні (ізопотенціальні) поверхні.

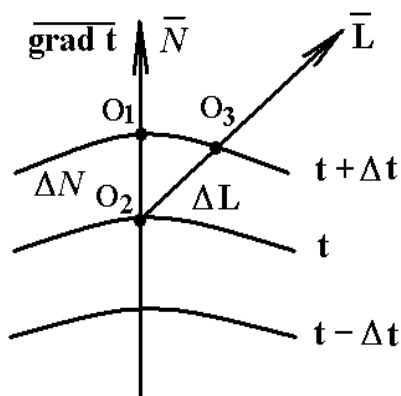


Рис. 2.2. Ізотермічні (ізопотенціальні) лінії.

На рис. 2.2 зображені: відстань ΔN між точками O_1 і O_2 , які знаходяться на ізопотенціальних лініях $t + \Delta t$ і t відповідно у позитивному напрямку нормального вектору $\bar{N}$, та відстань ΔL між точками O_3 і O_2 , які знаходяться на цих же ізопотенціальних лініях у позитивному напрямку довільного вектору $\bar{L}$.

Рис. 2.2 демонструє ізотерми, температура яких відрізняється на Δt . Температура у тілі змінюється на Δt лише у напрямках, що перетинають ізотермічні поверхні, при цьому перепад температури, що припадає на одиницю відстані між ізопотенціальними поверхнями ΔN , більший, ніж у напрямку ΔL до ізотермічної поверхні:

$$\frac{\partial t}{\partial N} > \frac{\partial t}{\partial L}, \quad \Delta N < \Delta L. \quad (2.5)$$

Гradient температур – це вектор, що спрямований за нормаллю до ізопотенціальної поверхні у напрямку зростання температури (позитивне

значення градієнта співпадає з позитивним напрямком нормалі до ізопотенціальної поверхні або ізопотенціальної лінії):

$$\overrightarrow{\text{grad } t} = \vec{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.6)$$

і чисельно дорівнює першій похідній від температури за цим же напрямком:

$$|\overrightarrow{\text{grad } t}| = \frac{\partial t}{\partial N}, \quad (2.7)$$

де $\frac{\partial t}{\partial N}$ – скаляр вектора;

$\overrightarrow{\text{grad } t}$ – температурний градієнт (перша похідна температури за відстанню за нормаллю $N(x, y, z)$);

$\vec{n}_0(x, y, z)$ – одиничний вектор, нормальний до ізотермічної поверхні у напрямку зростання температури.

Для одновимірного поля:

$$|\overrightarrow{\text{grad } t}| = \frac{\partial t}{\partial x}. \quad (2.8)$$

Скалярна величина градієнта температур не є однаковою для різних точок ізотермічної поверхні: вона більша там, де відстань ΔN між ізопотенціальними

поверхнями менша. Величина $\frac{\partial t}{\partial N}$ у позитивному напрямку нормалі до ізотермічної поверхні (у напрямку зростання температури) має знак:

$$\frac{\partial t}{\partial N} > 0, \quad (2.9)$$

а у напрямку зменшення температури має знак:

$$\frac{\partial t}{\partial N} < 0. \quad (2.10)$$

Проекції вектора на координатні осі Ox , Oy , Oz дорівнюють:

$$\begin{cases} |\overrightarrow{\text{grad } t}|_x = \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, x}) = \frac{\partial t}{\partial x} \\ |\overrightarrow{\text{grad } t}|_y = \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, y}) = \frac{\partial t}{\partial y} \\ |\overrightarrow{\text{grad } t}|_z = \frac{\partial t}{\partial N} \cos(\widehat{N, z}) = \frac{\partial t}{\partial z} \end{cases} \quad (2.11)$$

2.2. Тепловий потік. Гіпотеза Фур'є. Коефіцієнт теплопровідності

Необхідною умовою розповсюдження енергії у формі тепла у тілі є нерівномірність розподілу температури. Таким чином, для передачі тепла теплопровідністю необхідна нерівність нулю температурного градієнта у різних точках тіла:

$$\frac{\partial t}{\partial N} \neq 0. \quad (2.12)$$

За гіпотезою Фур'є (1822р.) для ізотропних тіл елементарна кількість енергії у формі тепла δQ_τ [Дж] (витрати тепла), що проходить через елемент ізотермічної поверхні dF за проміжок часу $d\tau$, пропорційна температурному градієнту:

$$\delta Q_\tau = -\lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF d\tau, \quad (2.13)$$

де λ – коефіцієнт пропорційності (скаляр) – фізичний параметр речовини, що характеризує здатність її передавати енергію у формі тепла за механізмом теплопровідності. Він носить назву *коефіцієнта теплопровідності* або просто *теплопровідність*.

Для одновимірного поля:

$$\delta Q_\tau = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} dF d\tau. \quad (2.14)$$

З формули (2.12), (2.13) знайдемо розмірність і сформулюємо фізичний смисл коефіцієнта теплопровідності. Для цього виразимо λ через інші величини за абсолютної величини (нехай температурне поле буде одновимірним):

$$\lambda = \left| \frac{\delta Q_\tau}{\frac{\partial t}{\partial x} dF d\tau} \right| \left(\frac{\left[\frac{\text{Дж}}{\left[\frac{\text{К}}{\text{м}} \right] \left[\text{м}^2 \right] \left[\text{с} \right]} \right)}{\left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right]} \right) = \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м} \cdot \text{К}} \right]. \quad (2.15)$$

Для означення фізичного смислу коефіцієнта теплопровідності в рівнянні (2.14) нехай всі величини в знаменнику є одиничними:

$$\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \frac{\text{К}}{\text{м}}; \quad dF = 1 \text{ м}^2; \quad d\tau = 1 \text{ с}. \quad (2.16)$$

Тоді, коефіцієнт теплопровідності λ чисельно дорівнює чисельнику:

$$\lambda \equiv \delta Q_\tau, \quad (2.17)$$

або з виразу

$$|q| = -\lambda |\overline{\text{grad } t}|, \quad (2.18)$$

якщо $\frac{dt}{dx} = 1 \text{ K/M}$, то

$$\lambda \equiv |q|, \quad (2.19)$$

тобто коефіцієнт теплопровідності є величина, яка чисельно дорівнює кількості енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF = 1 \text{ м}^2$, за $dt = 1 \text{ с}$, при температурному градієнті $\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \text{ K/M}$, або величина, яка чисельно дорівнює величині поверхневої густини теплового потоку при температурному градієнті $\frac{\partial t}{\partial x} = 1 \text{ K/M}$. Загалом, коефіцієнт теплопровідності λ характеризує здатність тіла проводити енергію у формі тепла, тобто характеризує інтенсивність процесу теплопровідності.

Перша похідна елементарної кількості енергії у формі тепла у часі:

$$\Phi = \frac{\delta Q_\tau}{d\tau} = \left[\frac{Дж}{с} \right] = [Вт]. \quad (2.20)$$

носить назву теплового потоку, тобто *тепловий потік* – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу F за час $d\tau = 1 \text{ с}$, а поверхнева густина теплового потоку – це кількість енергії у формі тепла, що проходить через площу $dF = 1 \text{ м}^2$ за час $d\tau = 1 \text{ с}$:

$$|\overline{q}| = \frac{d\Phi}{dF} \left[\frac{Вт}{\text{м}^2} \right]. \quad (2.21)$$

Поверхнева густина теплового потоку є вектор, який визначається за співвідношенням:

$$\overline{q} = -\overline{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N} = -\lambda \overline{\text{grad } t}. \quad (2.22)$$

Вектор $\overline{q}$ направлений за нормаллю $\overline{N}$ до ізотермічної поверхні так, що позитивний його напрямок протилежний позитивному напрямку $\overline{q}$ та $\overline{\text{grad } t}$, тому у рівняннях ((2.12), (2.13), (2.22)) у правій частині мають знак мінус.

У скалярній формі рівняння (2.22) виглядає так:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.23)$$

Для одновимірного теплового поля рівняння (2.22) набуде вигляду:

$$q = -\lambda \frac{dt}{dx}. \quad (2.24)$$

Об'ємна густина теплового потоку визначається так:

$$q^* = \frac{d\Phi}{dV} \left[\frac{\text{Вт}}{\text{м}^3} \right]. \quad (2.25)$$

Лінії, дотичні прямі до яких співпадають з напрямком вектора $\bar{q}$, носять назву *ліній теплового потоку*. Лінії теплового потоку ортогональні до ізотермічних поверхонь (ізопотенціальним кривим) (рис. 2.3).

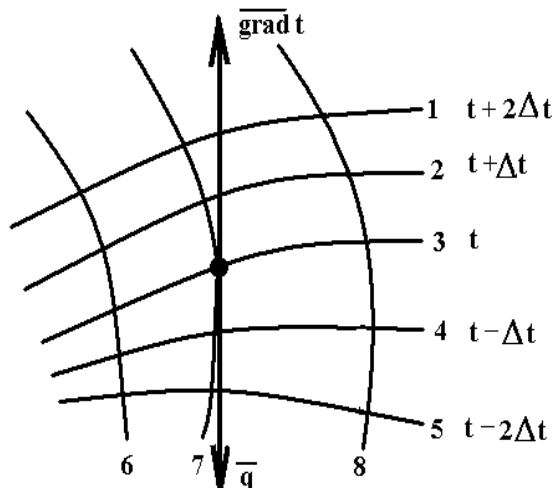


Рис. 2.3. Ізотерми (1-5) та лінії теплового потоку (6-8).

Експерименти підтвердили гіпотезу Фур'є, тому рівняння (2.13), (2.22) є математичними виразами основного закону Фур'є: поверхнева густина теплового потоку пропорційна градієнту температур:

$$\bar{q} = -\lambda \overline{\text{grad } t}, \quad (2.26)$$

$$\bar{q} = -\lambda \bar{n}_0 \frac{\partial t}{\partial N}. \quad (2.27)$$

Якщо градієнт температур для різних точок ізотермічної поверхні різний, то кількість енергії у формі тепла, що пройде через всю ізотермічну поверхню за одиницю часу, знаходимо так:

$$Q_\tau = \int_F q dF = - \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF, \quad (2.28)$$

де dF – елемент ізотермічної поверхні.

Повна кількість енергії у формі тепла, що пройде за час τ через ізотермічну поверхню F , знаходиться так:

$$Q_\tau = - \int_0^\tau \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial N} dF d\tau. \quad (2.29)$$

Кількість енергії у формі тепла, що проходить через елементарну площу F_L , розташованої під кутом φ до площини, що дотична до ізотермічної поверхні (рис. 2.4) можна визначити за (2.31), якщо врахувати, що

$$dF_N = dF_L \cos \varphi, \quad (2.30)$$

тоді

$$q_L = q_N \cos \varphi = \frac{\delta Q_\tau \cdot \cos \varphi}{dF_N \cdot d\tau} = \frac{\delta Q_\tau}{dF_L \cdot d\tau}. \quad (2.31)$$

Так як $dF_N = dF_L \cdot \cos \varphi$ є проекцією dF_L на ізотермічну поверхню dF_N , то загальна кількість енергії у формі тепла, що протікає через елементарну площадку dF_L за час $d\tau$, знаходиться так:

$$dQ_\tau = q_L dF_L d\tau = q(dF_L \cos \varphi) d\tau = q_N dF d\tau, \quad (2.32)$$

тоді загальна кількість енергії у формі тепла, що протікає за час τ через поверхню F_L :

$$Q_\tau = - \int_0^\tau \int_F \lambda \frac{\partial t}{\partial L} dF_L d\tau. \quad (2.33)$$

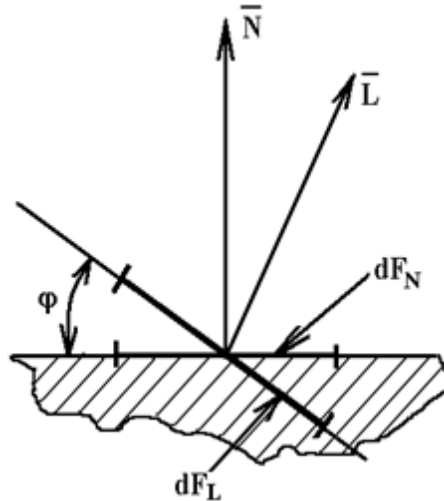


Рис. 2.4. Визначення площини dF_L під час розрахунків теплового потоку.

З рівняння (2.31) витікає, що найбільшою густиною теплового потоку є така, що розрахована вздовж нормалі до ізотермічної поверхні.

Якщо такий потік віднести до проекцій на координатні вісі Ox , Oy , Oz , то отримаємо у скалярній формі:

$$q_x = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x}; q_y = -\lambda \frac{\partial t}{\partial y}; q_z = -\lambda \frac{\partial t}{\partial z}, \quad (2.34)$$

або у векторній формі:

$$\bar{q} = \bar{i} q_x + \bar{j} q_y + \bar{k} q_z. \quad (2.35)$$

Відхилення від закону Фур'є можуть з'явитися під час дуже великих значень $\text{grad } T$ (наприклад, в сильних ударних хвилях), за низьких температур (для рідкого гелію He II) і за високих температур порядку десятків і сотень

тисяч Кельвіна, коли в газах перенесення енергії здійснюється не лише в результаті міжатомних зіткнень, але в основному за рахунок випромінювання (промениста T). У розріджених газах, коли відстань l порівняна з відстанню L між стінками, що обмежують об'єм газу, молекули частіше стикаються із стінками, чим між собою. При цьому порушується умова застосування закону Фур'є і само поняття локальної температури газу втрачає сенс. У цьому випадку розглядають не процес теплопровідності в газі, а теплообмін між тілами, що знаходяться в газовому середовищі [95].

2.3. Особливості передачі енергії у формі тепла теплопровідністю в діелектриках

Враховуючи наявність великої кількості літературних джерел інформації [29, 41, 51-53, 68, 86, 99, 120, 124-126, 128, 133, 143, 148, 152, 162, 215, 235-239, 247, 251, 257] по теорії теплопередачі, зокрема теплопровідності у твердих тілах та їх теплоємності і характер об'єктів, що вивчаються (ненаповнені і наповнені діелектричними і електропровідними дисперсними фазами кристалізуючі полімери) зупинимось лише на основних аспектах існуючих теорій теплопровідності. При цьому необхідно відмітити, що інтервал температур досліджень повинен бути в межах помірно низьких і порівняно невисоких температур (173-473 К). Процес теплопередачі у випадку, коли відносна зміна температури (T) на відстані середньої довжини вільного пробігу частинок мала, описується рівнянням Фур'є [126, 247]:

$$\vec{q} = -\lambda \text{grad} T, \quad (2.36)$$

де q – поверхнева густина теплового потоку;

λ – коефіцієнт теплопровідності;

$\text{grad } T$ – градієнт температур, $\text{grad} T = \frac{\partial T}{\partial n} \cdot \vec{l}$, де $n(x, y, z)$ -елемент об'єму;

$\vec{l}$ – одиничний вектор для одновимірного поля.

У системах з низькою теплопровідністю, в тому числі і в полімерах, де розміри структурних утворень нано- та мікророзмірні, то процеси переносу мають явно виражений релаксаційний характер, і швидкість передачі теплового імпульсу, може бути достатньо низькою. Приймаючи до уваги цю особливість, у рівняння (2.36) вводять допоміжний член, який враховує кінець часу проходження теплового імпульсу в реальних тілах з низькою теплопровідністю. Тоді уточнене рівняння переносу тепла має вигляд [41]:

$$\vec{q} = -\lambda \nabla T - \tau_r \frac{d\vec{q}}{d\tau}, \quad (2.37)$$

де τ_r – час релаксації (для кристалічних і електропровідних твердих тіл $\tau_r = 10^{-9} - 10^{-11}$ с).

У твердих тілах існує два механізми переносу тепла [120, 125, 133]: а) тепло переноситься в результаті поширення теплових хвиль (фононів), що утворюються внаслідок результату пружних коливань молекул, молекулярних утворень чи атомів у вузлах кристалічної ґратки або навіть цілі площини ґратки; б) вільними електронами.

Таким чином, загальна теплопровідність (λ) твердих тіл складається із фононової (λ_Φ) і електронної складових [143]:

$$\lambda = \lambda_\Phi + \lambda_E. \quad (2.38)$$

Теплопровідність у діелектриках здійснюється атомами і йонами, які коливаються навколо своїх положень рівноваги в кристалічній ґратці. Розрахунок теплопровідності діелектриків було вперше проведено Дебаєм за формулою [235]:

$$\lambda_\Phi = \frac{1}{3} \rho_\Phi c_\Phi \omega_\Phi \bar{\ell}_\Phi, \quad (2.39)$$

де ρ_Φ, c_Φ – густина і питома теплоємність речовини, відповідно;

$\bar{\ell}_\Phi$ – середня довжина вільного пробігу фононів;

ω_Φ – швидкість фононів.

Середня довжина вільного пробігу фононів може бути визначена за вивченням геометричного розсіювання фононів на фононах. У тому випадку, коли сили, що діють між атомами в ґратці, викликають лише гармонійні коливання, зіткнення між фононами не відбувається. Розсіювання фононів визначається ангармонічними коливаннями. Середня довжина вільного пробігу фононів в цьому наближенні виражається аналогічно довжині вільного пробігу

електронів, тобто
$$\bar{\ell}_\Phi = \left(\beta \int_0^T C_v dT \right)^{-1}, \quad (2.40)$$

де β – коефіцієнт ангармонійності. Звідси теплопровідність:

$$\lambda = \frac{1}{3} \cdot \frac{\nu}{T - \frac{\nu}{3}}. \quad (2.41)$$

Квантова теорія, яка розроблена Пайерлсом [162], показує, що найбільш важливі процеси теплопередачі пов'язані з обміном енергією між трьома фононами, причому розсіювання фононів має місце тільки під час зіткнення не менше трьох фононів. Ці трифононові процеси можуть бути поділені на:

- нормальні процеси, в яких імпульс зберігається незмінним;
- процеси перекидування.

Згідно теорії Пайерлса [162] внесок у теплоопір вносять лише другі із відмічених процесів. Теплопровідність, що обумовлена цими процесами за температур, нижчих за дебайівські, визначається так:

$$\lambda = \frac{3}{10\pi^3} \cdot \frac{kma\theta^3}{\hbar\gamma T}, \quad (2.42)$$

де α – стала ґратки;

θ – характеристична температура Дебая;

γ – стала Грюнайзена, яка визначається із співвідношення:

$$\gamma = \frac{d(\lg \theta)}{d(\lg \nu)}, \quad (2.43)$$

яке визначається в межах від 1,5 до 2,5.

Таким чином, механізм перенесення енергії у формі тепла і процеси в діелектриках складніші, ніж в металах, і до сьогоднішнього дня не розроблено єдиної теорії, відповідно, формули, які б виявляли залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) від температури (T) в широкому інтервалі температур.

2.4. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів та сполук від температури

За даними [127] побудовано температурні залежності металів та сполук відносно коефіцієнта теплопровідності (λ) за низьких ($T \leq 100$ K) та високих (в межах від 50-100 до 300-2500 K) температур (рис. 2.5–2.29).

2.4.1. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за низьких температур ($T \leq 100$ K)

1. На рис. 2.5 а, б приведено залежності коефіцієнта теплопровідності (λ) металів ІА групи Періодичної системи первнів від температури (T) в інтервалі температур 0-50 K. Як видно з рис. 2.5 а, коефіцієнт теплопровідності натрію (крива 1) та калію (крива 2) зростає від $\lambda = 3180$ до $\lambda = 4820$ Вт/(м·K) (для натрію) та від $\lambda \approx 1200$ до $\lambda = 1960$ Вт/(м·K) (для калію) із збільшенням температури від ~ 0 K до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 5$ K для натрію та $T_{\max} = 3$ K для калію). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності різко спадає від $\lambda = 4820$ до $\lambda = 120$ Вт/(м·K) (для натрію) та від $\lambda \approx 1960$ до $\lambda = 98,5$ Вт/(м·K) (для калію) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 20–50 K. Як видно з рис. 2.5 б, коефіцієнт теплопровідності літію (крива 3) інтенсивно зростає від $\lambda = 197$ до $\lambda = 720$ Вт/(м·K), в той час як коефіцієнт теплопровідності рубідію (крива 4) незначно змінюється від $\lambda = 127$ до $\lambda = 188$ Вт/(м·K) із збільшенням температури від ~ 0 K до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 26$ K для літію та $T_{\max} = 6$ K для рубідію).

Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності літію різко спадає від $\lambda=720$ до $\lambda=72,1$ Вт/(м·К) та незначно змінюється від $\lambda\approx 188$ до $\lambda=58,1$ Вт/(м·К) (для рубідію) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 50 К.

2. На рис. 2.6 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) міді, срібла та золота від температури (T) в інтервалі температур 0-50 К. Як видно з рис. 2.6, для золота (крива 3) спостерігається незначне зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda\approx 200$ до $\lambda=800$ Вт/м·К із збільшенням температури від ~ 0 К до $T_{\max} = 20$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} = 20$ К до 50 К коефіцієнт теплопровідності незначно зменшується від $\lambda=800$ до $\lambda=439$ Вт/м·К. Для срібла та міді (рис. 2.6, крива 1 та 2 відповідно) спостерігається значне зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda=4800$ до $\lambda=10600$ Вт/(м·К) (для срібла) та від $\lambda\approx 500$ до $\lambda=5000$ Вт/(м·К) (для міді) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} = 8$ К для срібла та $T_{\max}=15$ К для міді). З подальшим підвищенням температури від $T_{\max}$ до 50 К коефіцієнт теплопровідності різко зменшується від $\lambda=10600$ до $\lambda=700$ Вт/(м·К) (для срібла) та від $\lambda\approx 5000$ до $\lambda = 1500$ Вт/м·К (для міді).

3. На рис. 2.7 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) магнію від температури (T) в інтервалі температур 0–50 К. Як видно з рис. 2.7 коефіцієнт теплопровідності магнію різко зростає від $\lambda \approx 0$ до $\lambda = 1212$ Вт/(м·К) із збільшенням температури від $\sim 0,5$ К до $T_{\max}\approx 23$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} \approx 23$ К до 50 К коефіцієнт теплопровідності різко зменшується від $\lambda = 1212$ до $\lambda \approx 200$ Вт/(м·К).

4. На рис. 2.8 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) алюмінію та індію від температури (T) в інтервалі температур 0-100 К. Як видно з рис. 2.8, коефіцієнт теплопровідності алюмінію (крива 1) інтенсивно зростає від $\lambda=2200$ до $\lambda=5200$ Вт/(м·К), в той же час як коефіцієнт теплопровідності індію (крива 2) незначно змінюється від $\lambda=520$ до $\lambda = 800$ Вт/(м·К) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max}\approx 12$ К для алюмінію та $T_{\max} = 5$ К для індію). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності алюмінію різко спадає від $\lambda=5200$ до $\lambda=300$ Вт/(м·К) та незначно зменшується від $\lambda\approx 800$ до $\lambda = 108$ Вт/(м·К) (для індію) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 80-100 К.

5. На рис. 2.9 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) титану від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 2.9, зі збільшенням температури від ~ 0 до 50 К коефіцієнт теплопровідності титану інтенсивно зростає від $\lambda\approx 0$ до $\lambda= 14$ Вт/(м·К). Подальше підвищення температури від 50 до 100 К приводить до незначного зростання коефіцієнта

теплопровідності титану від $\lambda \approx 14$ до $\lambda = 18$ Вт/(м·К). Таке зростання коефіцієнта теплопровідності титану в даному інтервалі температур можна пояснити його особливими властивостями.

6. На рис. 2.10 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) первнів металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів – хрому, молібдену та вольфраму – від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 2.10, для хрому (крива 1) спостерігається значне зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda \approx 0$ до $\lambda = 553$ Вт/(м·К) із збільшенням температури від ~ 0 К до $T_{\max} = 25$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} = 25$ К до 90 К коефіцієнт теплопровідності зменшується від $\lambda = 553$ до $\lambda = 143$ Вт/(м·К). Для молібдену та вольфраму (рис. 2.10, крива 2 та 3 відповідно) спостерігається значно менше зростання коефіцієнта теплопровідності від $\lambda = 30$ до $\lambda = 360$ Вт/(м·К) (для молібдену) та від $\lambda = 38$ до $\lambda = 340$ Вт/(м·К) (для вольфраму) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} \approx 30$ –45 К для молібдену та $T_{\max} = 28$ –40 К для вольфраму). З подальшим підвищенням температури від $T_{\max}$ до 100 К коефіцієнт теплопровідності незначно зменшується від $\lambda = 360$ до $\lambda = 205$ Вт/(м·К) (для молібдену) та від $\lambda \approx 340$ до $\lambda = 132$ Вт/(м·К) (для вольфраму).

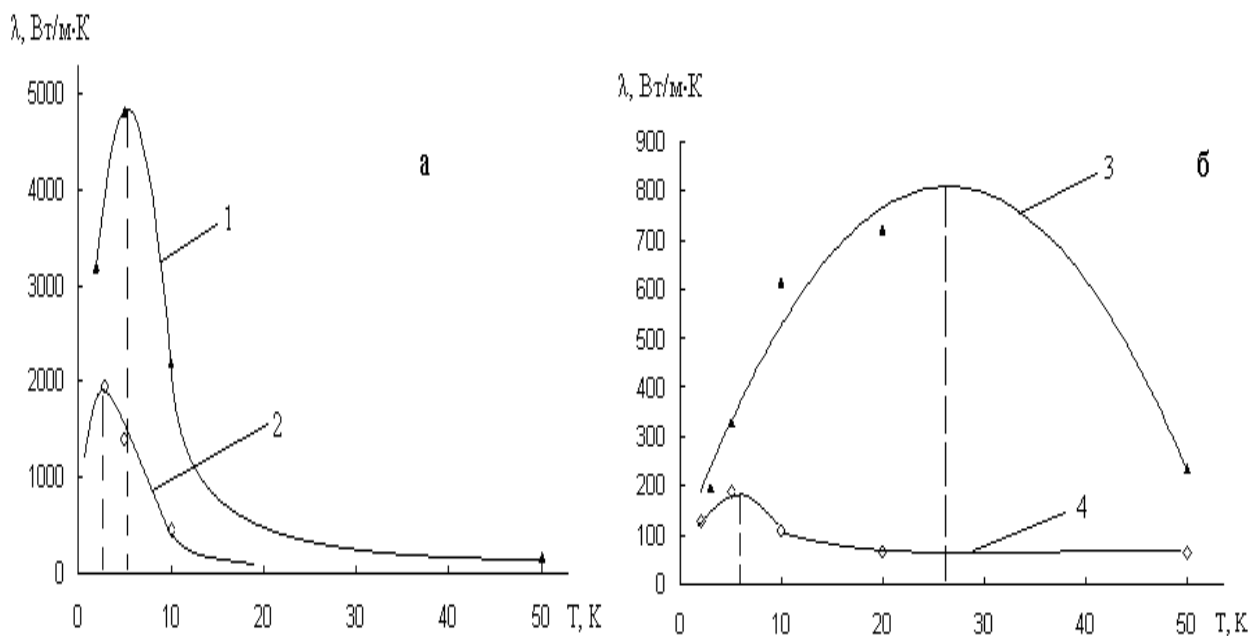


Рис. 2.5. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності:

а) натрію (1) і калію (2); б) літію (3) і рубідію (4).

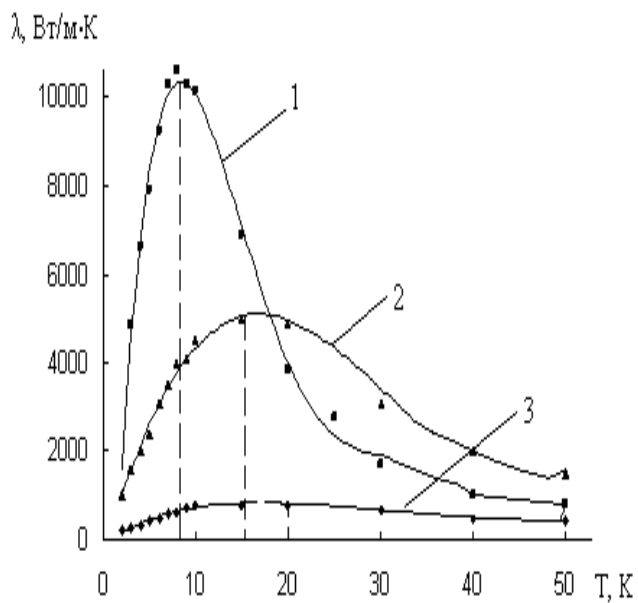


Рис. 2.6. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: срібла (1), міді (2) та золота (3).

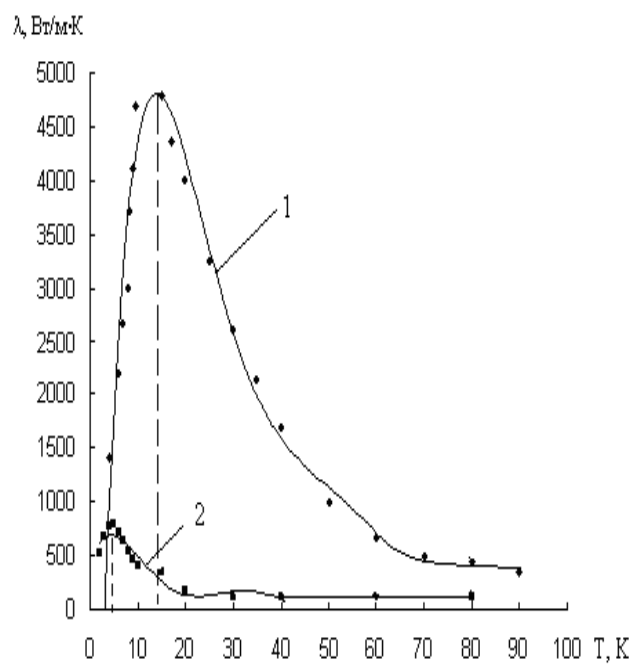


Рис. 2.8. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: алюмінію (1); індію (2).

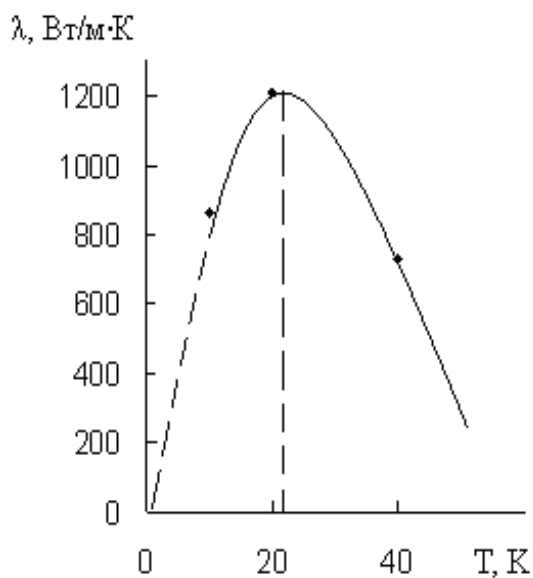


Рис. 2.7. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності магнію.

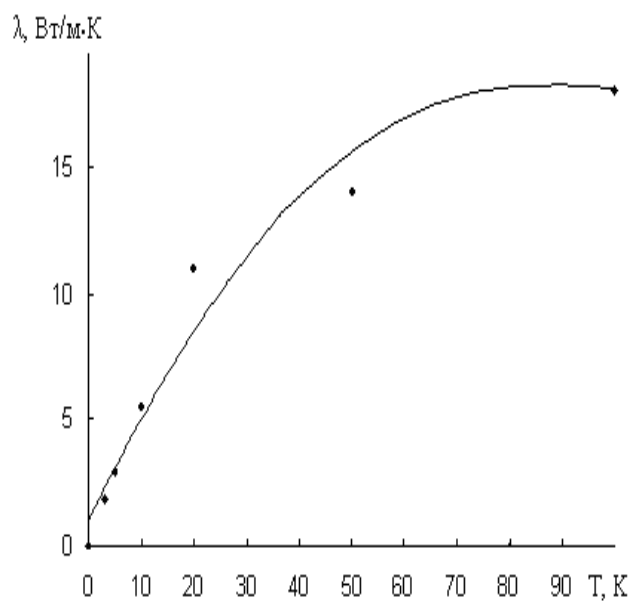


Рис. 2.9. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності титану.

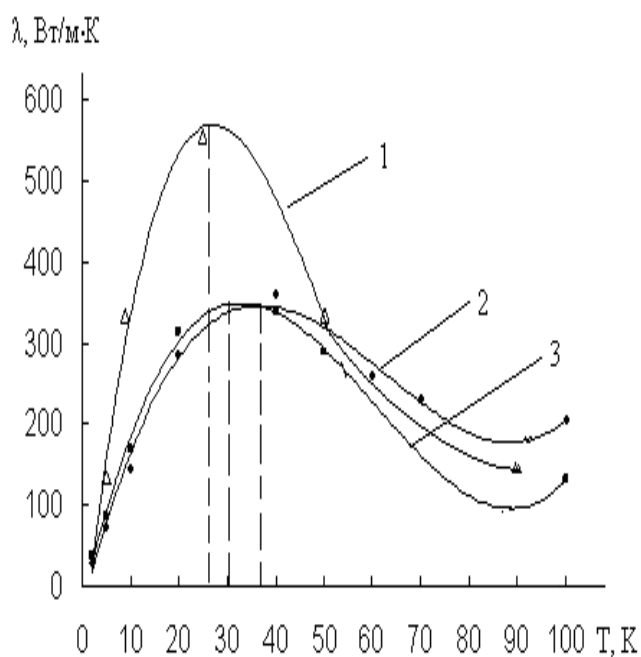


Рис. 2.10. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: хрому (1), молібдену (2) та вольфраму (3).

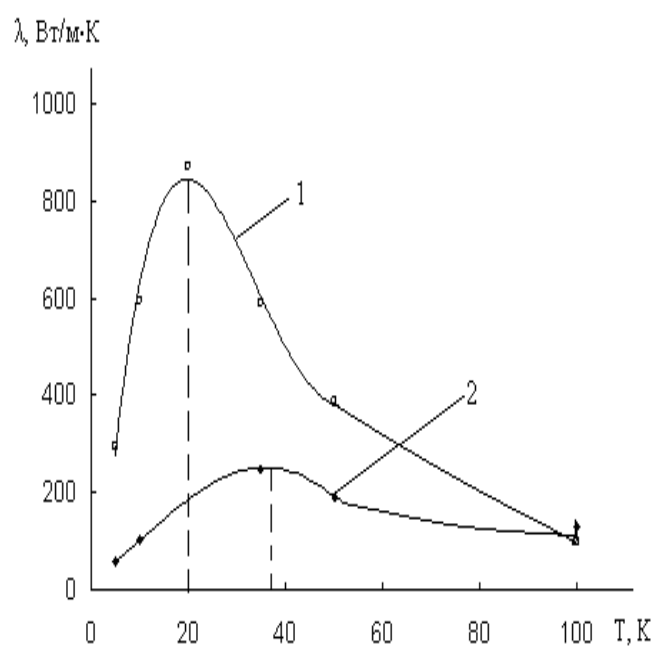


Рис. 2.11. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: заліза (1) та ніколу (2).

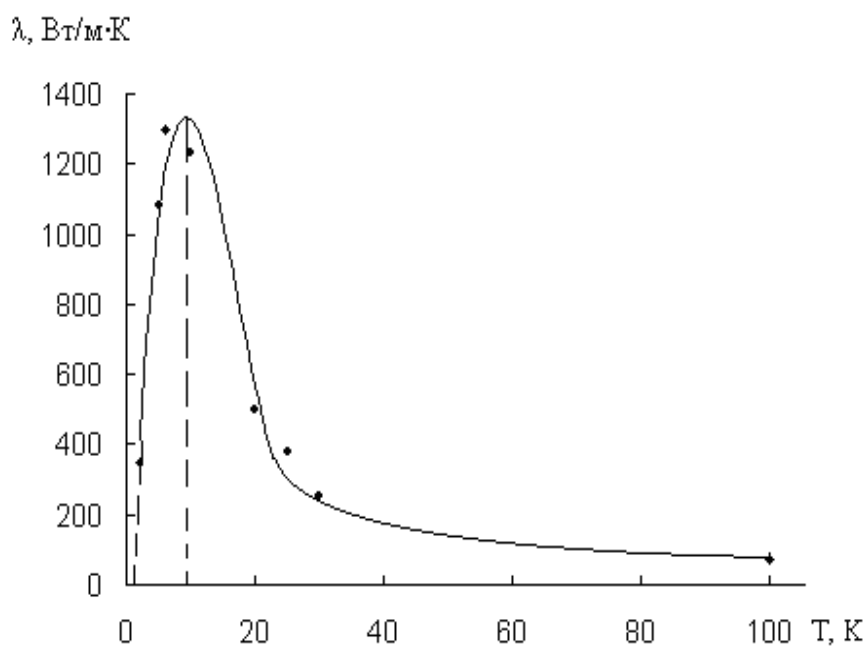


Рис. 2.12. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності платини.

7. На рис. 2.11 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) заліза та ніколу від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 2.11, коефіцієнт теплопровідності заліза (крива 1) інтенсивно зростає від $\lambda = 293$ до $\lambda = 873$ Вт/(м·К), в той час як коефіцієнт теплопровідності ніколу (крива 2) незначно змінюється від $\lambda = 59$ до $\lambda = 251$ Вт/(м·К) із збільшенням температури від ~ 0 К до температури піка максимального його значення ($T_{\max} \approx 20$ К для заліза та $T_{\max} = 35$ К для ніколу). Після піку максимуму коефіцієнт теплопровідності заліза різко спадає від $\lambda = 873$ до $\lambda = 98$ Вт/(м·К) та незначно зменшується від $\lambda \approx 251$ до $\lambda = 127$ Вт/(м·К) (для ніколу) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 100 К.

8. На рис. 2.12 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) платини від температури (T) в інтервалі температур 0–100 К. Як видно з рис. 2.12 коефіцієнт теплопровідності платини різко зростає від $\lambda = 350$ до $\lambda = 1300$ Вт/(м·К) із збільшенням температури від ~ 0 К до $T_{\max} \approx 6$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{\max} \approx 6$ К до 35 К коефіцієнт теплопровідності різко зменшується від $\lambda = 1300$ до $\lambda \approx 200$ Вт/(м·К), а в інтервалі температур 35-100 К спостерігається незначне зменшення коефіцієнта теплопровідності від $\lambda = 200$ до $\lambda \approx 74$ Вт/(м·К).

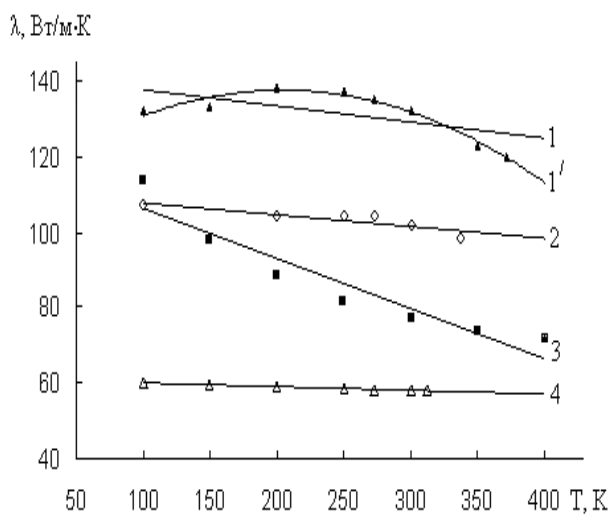


Рис. 2.13. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1,1' – натрію ($Z=11$); 2 – калію ($Z=19$); 3 – літію ($Z=3$); 4 – рубідію ($Z=37$).

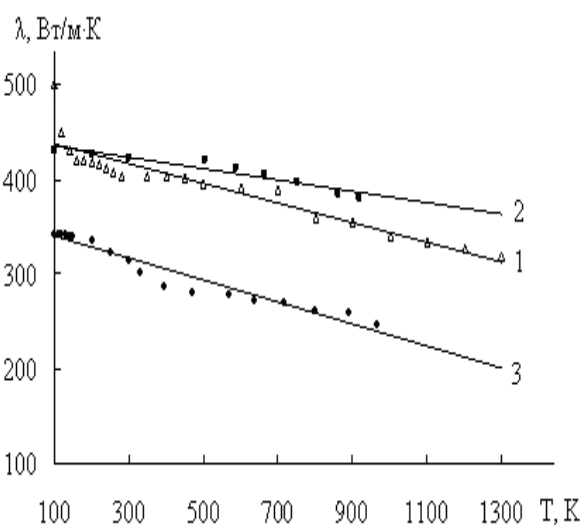


Рис. 2.14. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – міді ($Z=29$); 2 – срібла ($Z=47$); 3 – золота ($Z=79$).

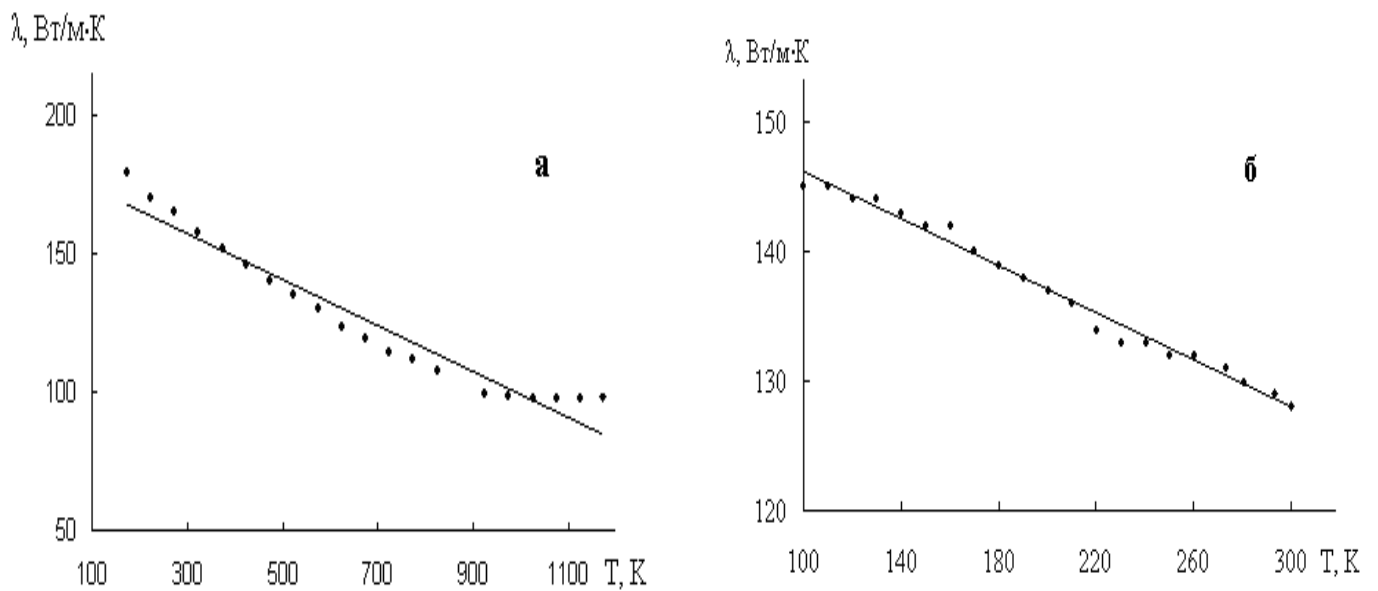


Рис. 2.15. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: а – магнію ($Z=12$); б – цинку ($Z=30$).

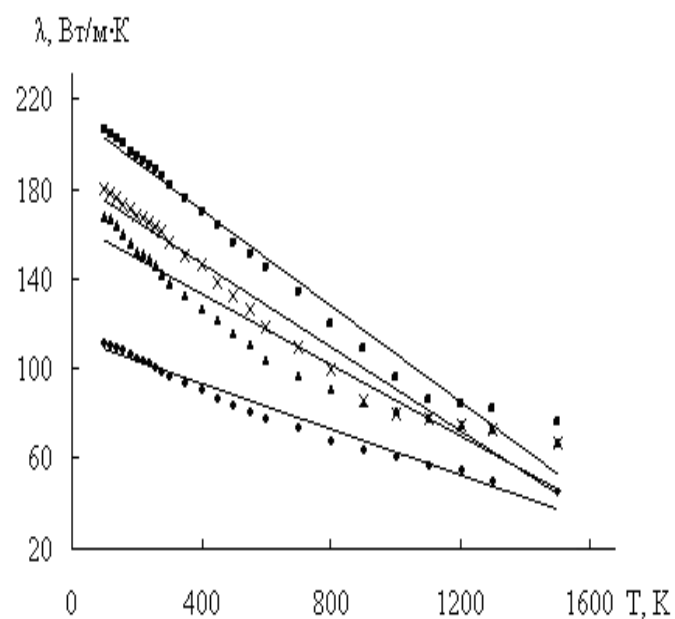


Рис. 2.16. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності берилію ($Z=4$): ◆ – х олоднопресований спечений; ▲ – холоднопресований спечений, витриманий за температури 1300K на протязі 1000год; × – гарячопресований спечений, витриманий за температури 1300K на протязі 1000год; ■ – гарячопресований спечений.

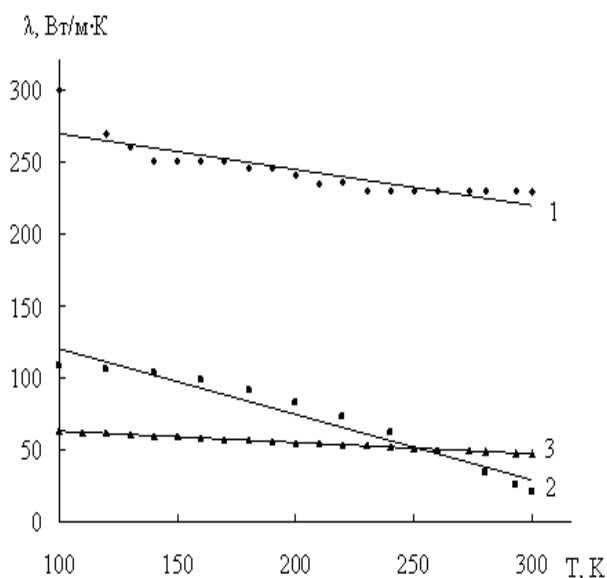


Рис. 2.17. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – алюмінію ($Z=13$); 2 – індію ($Z=49$); 3 – талію ($Z=81$).

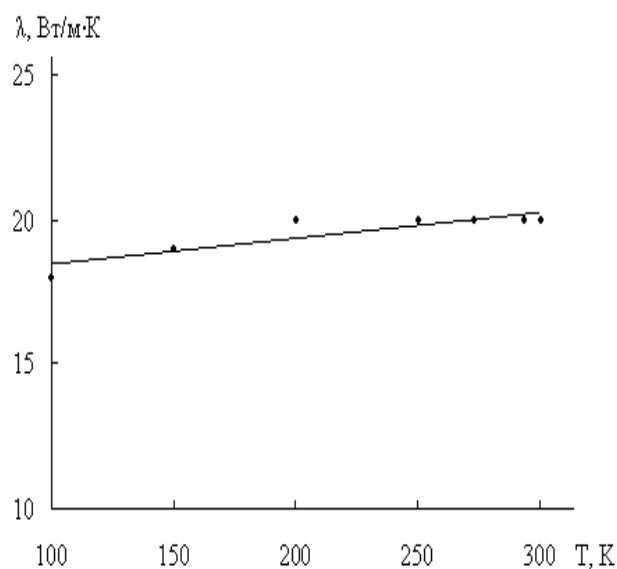


Рис. 2.18. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності титану ($Z=22$).

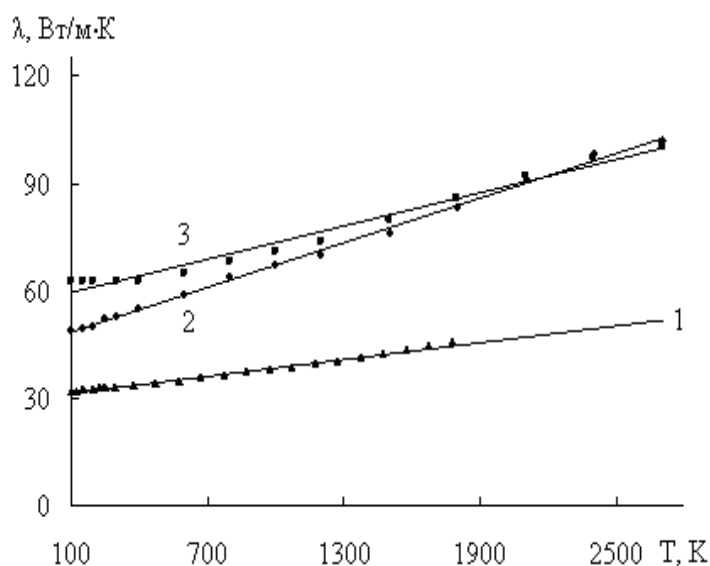


Рис. 2.19. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – ванадію ($Z=23$); 2 – ніобію ($Z=41$); 3 – танталу ($Z=73$).

2.4.2. Залежність коефіцієнта теплопровідності металів від температури за високих температур в межах від 50-100 до 300-2500 К

1. На рис. 2.13 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) лужних металів Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 2.13, із збільшенням температури від $T=50$ до $T=400$ К коефіцієнт

теплопровідності всіх лужних металів незначно зменшується: літію (криві 1,1') від $\lambda=235$ до $\lambda=72,1$ Вт/(м·К), натрію (крива 2) від $\lambda=158$ до $\lambda=120$ Вт/(м·К), калію (крива 3) $\lambda=112$ до $\lambda=98,5$ Вт/(м·К), рубідію (крива 4) $\lambda=62,7$ до $\lambda=58,1$ Вт/(м·К) і не залежить від порядкового номера (Z) первня.

2. На рис. 2.14 приведено залежність теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи первнів від температури (T). Як видно з рис. 2.14, коефіцієнт теплопровідності металів: міді (крива 1), срібла (крива 2), золота (крива 3) зі збільшенням температури від $T=100$ до $T=1300$ К лінійно зменшується від $\lambda=500$ до $\lambda=320$ Вт/(м·К) (для міді), від $\lambda=431$ до $\lambda=381$ Вт/(м·К) (для срібла) та від $\lambda=43$ до $\lambda=247$ Вт/(м·К) (для золота) і не залежить від порядкового номера первня відповідного металу.

3. На рис. 2.15 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів II групи Періодичної системи первнів: магнію (рис. 2.15 а) та цинку (рис. 2.15 б) від температури (T). Як видно з рис. 2.15, зі збільшенням температури від $T=173$ до $T=1173$ К (для магнію) та від $T=100$ до $T=300$ К (для цинку) коефіцієнт теплопровідності магнію (рис. 2.15 а) та цинку (рис. 2.15 б) зменшується від $\lambda=179$ до $\lambda=98$ Вт/(м·К) (для магнію) та від $\lambda=145$ до $\lambda=128$ Вт/(м·К) (для цинку), а залежність $\lambda \sim f(T)$ носить лінійний характер.

4. На рис. 2.16 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) берилію від температури (T). Зі зростанням температури від ~ 0 до 1600 К коефіцієнт теплопровідності лінійно зменшується. Найнижчі значення коефіцієнта теплопровідності берилію спостерігаються у холоднопресованого спеченого, а найвищі – гарячопресованого спеченого металу.

5. На рис. 2.17 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів IIIA групи Періодичної системи первнів: алюмінію (Al), індію (In), талію (Tl) – від температури (T). Для Al та In, як і в попередніх випадках, з підвищенням температури від 100 до 300 К зменшується коефіцієнт теплопровідності від $\lambda=300$ до $\lambda=230$ Вт/(м·К) (для алюмінію) та від $\lambda=108$ до $\lambda=21$ Вт/(м·К) (для індію), в той час як для талію значення коефіцієнта теплопровідності на всьому інтервалі температур майже не змінюються від $\lambda=63$ до $\lambda=47$ Вт/(м·К).

6. На рис. 2.18 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) перехідного металу IV групи Періодичної системи первнів: титану (Ti) від температури (T). Як видно з рис. 2.18, коефіцієнт теплопровідності цього металу незначно зростає від $\lambda=18$ до $\lambda=20$ Вт/(м·К) з підвищенням температури від 100 до 300 К, що не є характерним для всіх інших металів, а залежність $\lambda \sim f(T)$ носить лінійний характер.

7. На рис. 2.19 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів від

температури (Т). Як і в попередньому випадку, з рис. 2.19 видно, що з підвищенням температури від 100 до 2700 К (для ніобію та танталу) та від 100 до 1773 К (для ванадію) коефіцієнт теплопровідності V (крива 1), Nb (крива 2), Ta (крива 3) незначно зростає від $\lambda=49$ до $\lambda=102$ Вт/(м·К) (для ніобію), від $\lambda = 63$ до $\lambda=100$ Вт/(м·К) (для танталу) та від $\lambda=32,1$ до $\lambda=65,6$ Вт/(м·К) (для ванадію), при цьому із зростанням порядкового номера первня коефіцієнт теплопровідності збільшується до температури ~ 2000 К.

8. На рис. 2.20 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи елементів від температури (Т). Як видно з рис. 2.20, з підвищенням температури від 100 до 2700 К (для молібдену та вольфраму) та від 100 до 1200 К (для хрому) спостерігається зменшення коефіцієнта теплопровідності металів Cr (крива 1) від $\lambda=129$ до $\lambda=60$ Вт/(м·К), Mo (крива 2) від $\lambda=205$ до $\lambda=68$ Вт/(м·К), W (крива 3) від $\lambda=132$ до $\lambda=92$ Вт/(м·К), при цьому коефіцієнт теплопровідності даних металів не залежить від їх порядкового номера у Періодичній системі первнів.

9. На рис. 2.21 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) заліза, ніколу та кобальту від температури (Т). Як видно з рис. 2.21, з підвищенням температури від ~ 220 до 1670 К коефіцієнт теплопровідності металів: заліза (крива 1) та ніколу (крива 3) зменшується від $\lambda = 82$ до $\lambda = 39$ Вт/(м·К) (для заліза) та від $\lambda=114$ до $\lambda=55$ Вт/(м·К) (для ніколу), хоча й залежність $\lambda \sim f(T)$ носить нелінійний характер. Коефіцієнт теплопровідності кобальту (крива 2) зростає від $\lambda \approx 66$ до $\lambda=126,8$ Вт/(м·К) із збільшенням температури від 220 К до $T_{max} = 770$ К. З подальшим підвищенням температури від $T_{max} = 770$ К до 1670 К коефіцієнт теплопровідності зменшується від $\lambda = 126,8$ до $\lambda=11$ Вт/(м·К).

10. На рис. 2.22 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) платини від температури (Т). Як видно з рис. 2.22, зі зростанням температури від $T=100$ до $T=1800$ К коефіцієнт теплопровідності незначно зменшується від $\lambda=74$ до $\lambda=64,5$ Вт/(м·К).

2.4.3. Залежність коефіцієнта теплопровідності стопів від температури

1. На рис. 2.23 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) стопу міді $Cu + 1,5\% Be$ від температури (Т). Як видно з рис. 2.23, зі зростанням температури від $T=20$ до $T=375$ К коефіцієнт теплопровідності зростає від $\lambda=17,7$ до $\lambda=180$ Вт/м·К, а залежність $\lambda \sim f(T)$ носить нелінійний характер.

2. На рис. 2.24 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) стопів міді (мосяжів): Л68 ($Cu + 30\%Zn$); ЛАН 59-3-2 ($Cu + 3\%Al + 2,5\%Ni$) та Л62 ($Cu + 40\%Zn$) від температури (Т). Зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності цих стопів збільшується. Найвищі його значення спостерігаються у стопу Л62 ($Cu + 40\%Zn$).

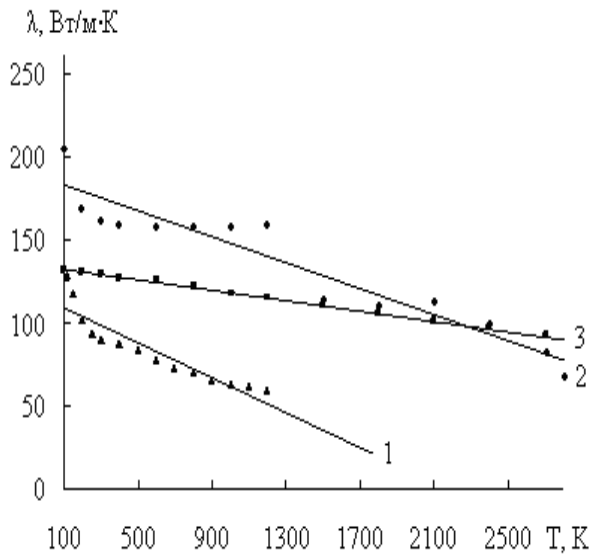


Рис. 2.20. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – хрому ($Z=24$); 2 – молібдену ($Z=42$); 3 – вольфраму ($Z=74$).

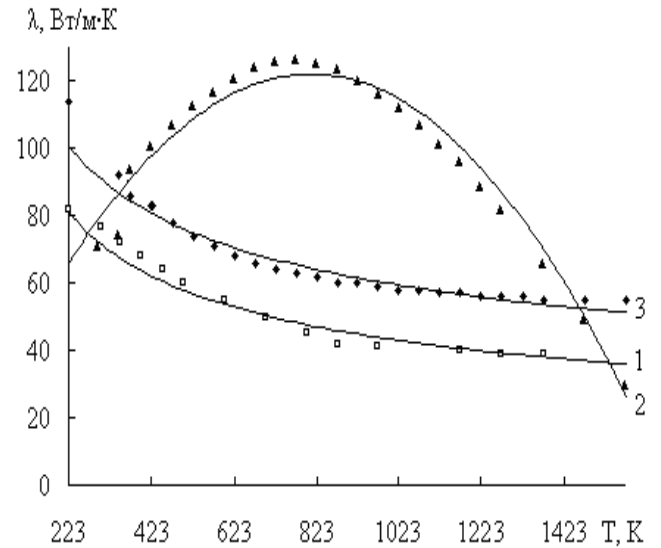


Рис. 2.21. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності: 1 – заліза ($Z=26$); 2 – кобальту ($Z=27$); 3 – ніколу ($Z=28$).

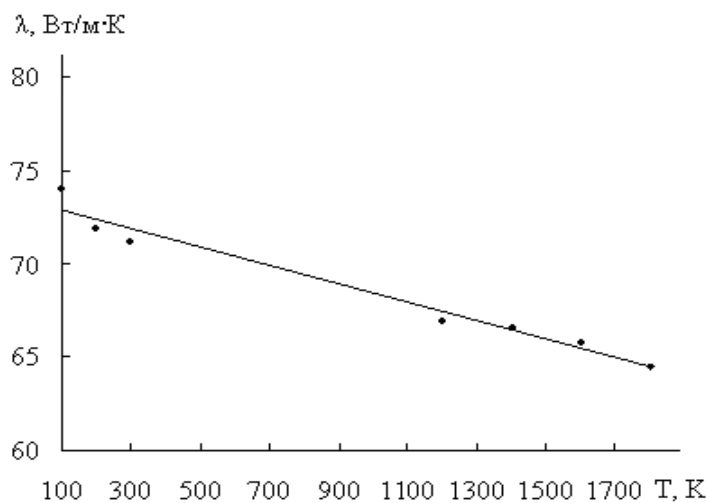


Рис. 2.22. Температурна залежність коефіцієнта теплопровідності платини ($Z=78$).

3. На рис. 2.25 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) сплавів титану: ОТ4-0 ($\text{Ti} + 0,8\%\text{Al} + 0,8\%\text{Mn}$); ОТ4-1 ($\text{Ti} + 1,5\%\text{Al} + 1,0\%\text{Mn}$); ОТ4-2 ($\text{Ti} + 6\%\text{Al} + 1,5\%\text{Mn}$) від температури (T). Як видно з рис. 2.25, коефіцієнт теплопровідності збільшується зі зростанням температури. За

температури 673 К коефіцієнт теплопровідності для стовпів ОТ4-1 та ОТ4-2 однаковий. Залежність описується лінійними рівняннями.

4. На рис. 2.26 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) стовпів титану ВТ 23 (Ti + 4,5%Al + 2%Mo + 4,5%V + 0,6%Fe + 1%Cr), ВТ 20 (Ti+6%Al+2%Zr+1%Mo+1%V) від температури (Т). Зі зростанням температури λ збільшується. Для стовпу ВТ 23 значення λ дещо вищі, ніж для стовпу ВТ20.

5. На рис. 2.27 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) стовпів титану ВТ 16 (Ti+2,5%Al+5%Mo+5%V); ВТ14 (Ti+4,5%Al+3%Mo+1%V) від температури (Т). З рис. 2.27 видно, що зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності збільшується. Дещо більші значення λ спостерігаються для стовпу ВТ 16, ніж для стовпу ВТ14.

6. На рис. 2.28 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) нелегованих, низько- та середньолегованих криць перлітного класу марки: сталь Ст 20, сталь У 8, сталь 45 від температури (Т). На відміну від попередніх випадків, коефіцієнт теплопровідності цих криць з підвищенням температури зменшується.

7. На рис. 2.29 приведено залежність коефіцієнта теплопровідності (λ) нержавіючих, термостійких і термоміцних криць австенітного класу марки: Х18Н9Т (1Х18Н9Т, ЭЯ1Т); Х17Н13М2Т (ОХ18Н12М2Т, ЭИ448) від температури (Т). З рис. 2.29 видно, що зі зростанням температури коефіцієнт теплопровідності цих криць збільшується. Для стовпу марки Х17Н13М2Т (ОХ18Н12М2Т, ЭИ448) спостерігається незначне збільшення коефіцієнта теплопровідності.

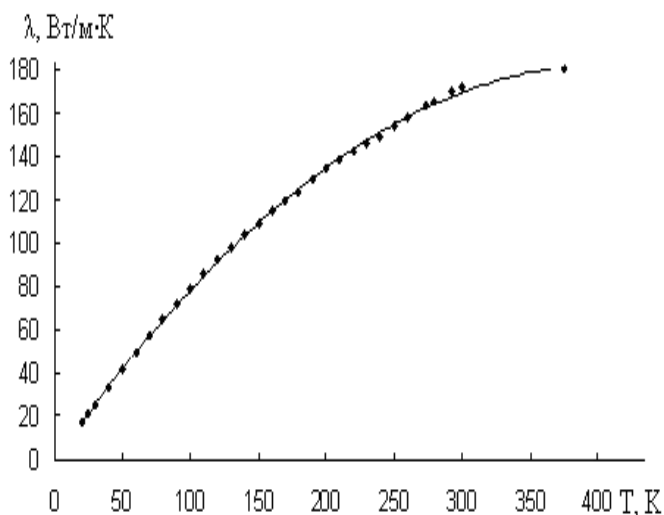


Рис. 2.23. Залежність коефіцієнта теплопровідності мідного стовпу Cu + 1,5% Be від температури.

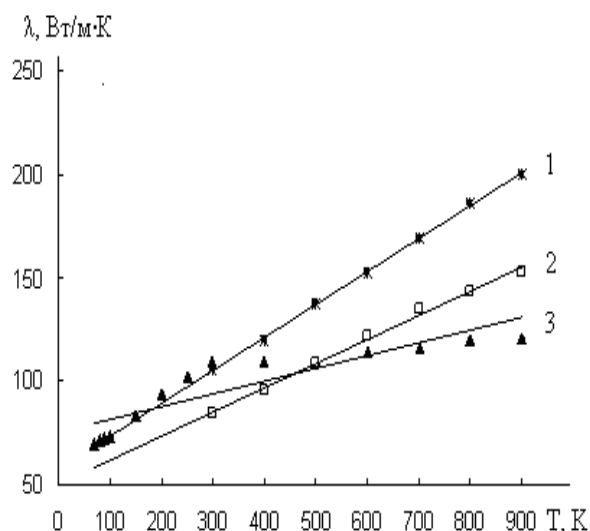


Рис. 2.24. Залежність коефіцієнта теплопровідності мідних стовпів мосьжів від температури: 1—Л62 (Cu + 40%Zn), 2 — Л68 (Cu + 30%Zn) 3 — ЛАН 59-3-2 (Cu+3%Al+2,5%Ni).

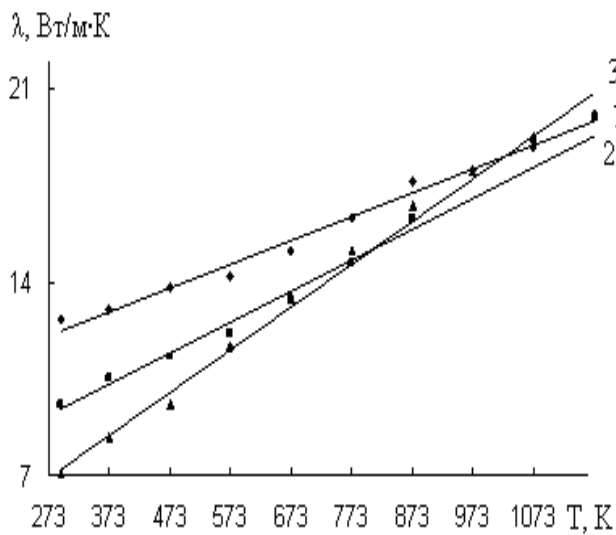


Рис. 2.25. Залежність коефіцієнта теплопровідності титанових стопів від температури: 1 – стопу титану OT4-0 (Ti + 0,8%Al + 0,8%Mn); 2 – OT4-1 (Ti + 1,5%Al + 1,0%Mn); 3 – OT4-2 (Ti + 6%Al + 1,5%Mn).

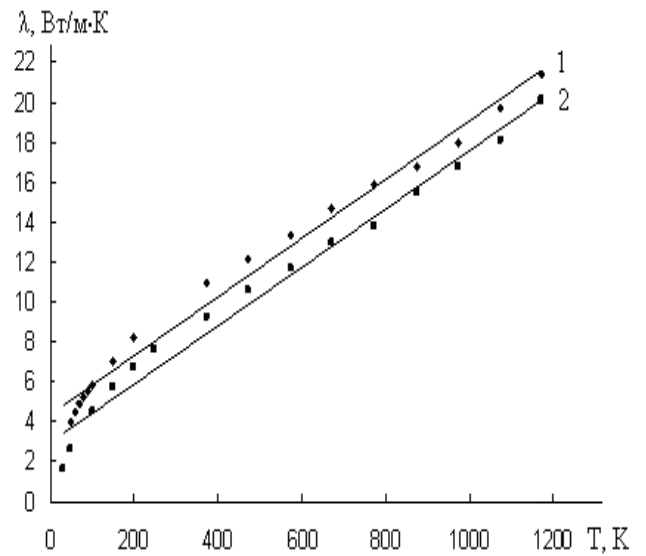


Рис. 2.27. Залежність коефіцієнта теплопровідності титанових стопів від температури: 1 – VT 16 (2,5%Al + 5%Mo + 5%V); 2 – VT14 (4,5%Al + 3%Mo + 1%V).

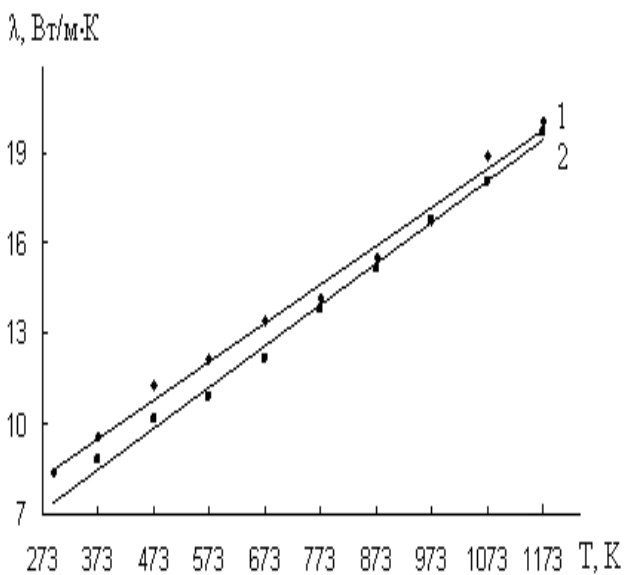


Рис. 2.26. Залежність коефіцієнта теплопровідності титанових стопів від температури: 1 – VT 23 (Ti + 4,5%Al + 2%Mo + 4,5%V + 0,6%Fe + 1%Cr); 2 – VT 20 (Ti + 6%Al + 2%Zr + 1%Mo + 1%V).

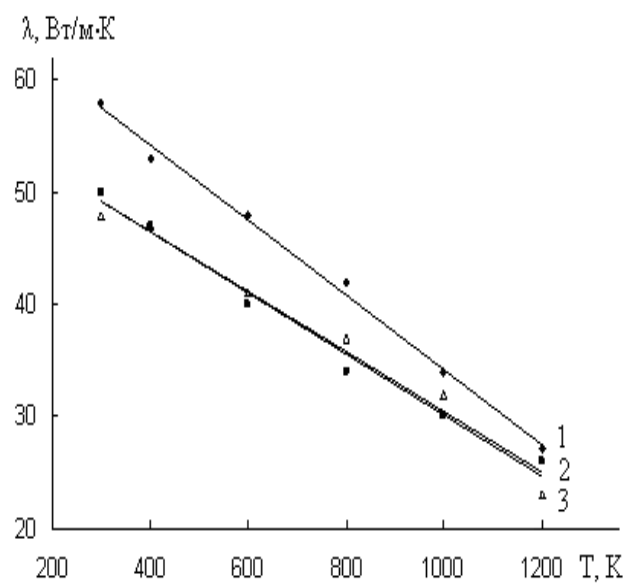


Рис. 2.28. Залежність коефіцієнта теплопровідності нелегованих, низько- та середньолегованих сталей перлітного класу від температури марки: 1 – Ст 20, 2 – У 8, 3 – 45.

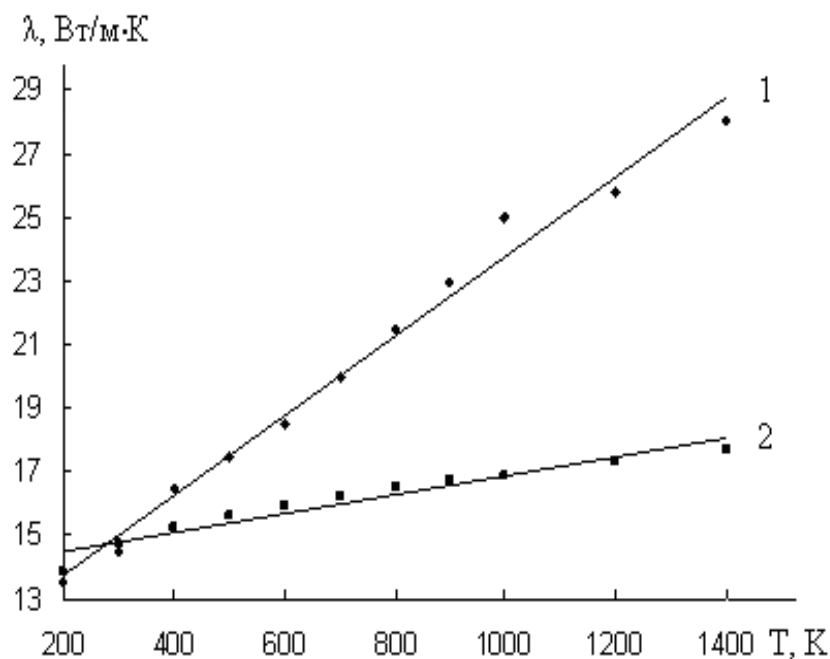


Рис. 2.29. Залежність коефіцієнта теплопровідності нержавіючих, термостійких і термоміцних сталей аустенітного класу від температури марки: 1 – X18H9T (1X18H9T, ЭЯ1Т), 2 – X17H13M2T(OX18H12M2T, ЭИ448).

2.4.4 Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури (регресійна аналіза)

Шукали апроксимацію $\lambda \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y = ax + b$) і другого ($y = ax^2 + bx + c$) порядків, де $y = \lambda$, $x = T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 , де $0 \leq R^2 \leq 1$.

Результати регресійної аналізи зведено у табл. 2.1 для металів та у табл. 2.2 для стопів. Як видно з табл. 2.1 у більшості металів для залежностей $\lambda \sim f(T)$ існує надійний зв'язок під час апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку, окрім Co, для якого залежність апроксимується лише поліномом другого порядку та Ag, Au, Mg, Zn, V, Nb, Ta і Pt – для яких залежність $\lambda \sim f(T)$ апроксимується поліномом першого порядку.

Як видно з табл. 2.2, у більшості стопів для залежностей $\lambda \sim f(T)$ існує надійний зв'язок під час апроксимації поліномом першого порядку (окрім, стопу Cu+1,5%Be, залежність $\lambda \sim f(T)$ якого апроксимується поліномом другого порядку).

2.4.5. Залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома металу та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза)

У табл. 2.2 зведено значення коефіцієнта теплопровідності за температури 100, 200; 273; 300 та 900 К, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 35 металів [122]. На рис. 2.30–2.34 приведені залежності коефіцієнта теплопровідності 35 металів [113, 122] від порядкового номера (Z) та радіусу атома (r_A) за температури 100, 200; 273; 300 та 900 К.

У табл. 2.4 зведено результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції залежностей $\lambda = f(Z)$ та $\lambda = f(r_A)$.

Як видно з табл. 2.4 ступінь лінійності для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплопровідності λ від порядкового номера металу Z у Періодичній системі елементів» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,04-0,72$; $\xi_2(t) = 0,03-0,65$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,03-0,68$ (для всіх температур);

для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,03-0,58$; $\xi_2(t) = 0,02-0,46$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,03-0,52$ (для всіх температур), а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 1,39-28,4$; $\xi_1(t) = 1,53-30,52$; $\xi_1(\dot{Z}) = 1,47-28,49$ (для всіх температур);

для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 1,72-36,45$; $\xi_1(t) = 2,16-41,13$; $\xi_1(\dot{Z}) = 1,94-37,51$ (для всіх температур).

І, навпаки, для кореляційного зв'язку «коефіцієнт теплопровідності λ від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,14-0,64$; $\xi_2(t) = 0,12-0,61$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,13-0,62$ (для всіх температур);

- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,12-0,50$; $\xi_2(t) = 0,09-0,45$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,10-0,47$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає: $\xi_1(r) = 1,57-6,97$; $\xi_1(t) = 1,64-8,34$; $\xi_1(Z) = 1,61-7,80$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 2,02-8,62$; $\xi_1(t) = 2,21-11,77$; $\xi_1(Z) = 2,12-10,26$ (для $\alpha=0,01$), що дозволяє зробити висновок: узагальнена залежність $\lambda = f(Z)$ та $\lambda = f(r_A)$ для 35 металів та інтервалу температур 100-900 К є нелінійною з високим ступенем нелінійності.

Таблиця 2.1

Лінійна модель залежності коефіцієнта теплопровідності металів від температури (за вихідними даними [127])

Метал	Радіус	$y = ax + b$	R^2	$y = ax^2 + bx + c$ або $y = ax^{-b}$	R^2
Li	0,157	$y = -0,132x + 119,31$	0,8904	$y = 0,0005x^2 - 0,3915x + 146,56$	0,9937
Na	0,191	$y = -0,0429x + 141,94$	0,3954	$y = -0,0006x^2 + 0,2608x + 110,94$	0,9615
K	0,235	$y = -0,03x + 110,54$	0,7947	$y = -0,0001x^2 + 0,0289x + 105,13$	0,8850
Rb	0,25	$y = -0,0097x + 61,035$	0,9610	$y = 3 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0224x + 62,184$	0,9915
Cu	0,128	$y = -0,1034x + 447,68$	0,8573	$y = 4 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1503x + 457,24$	0,8667
Ag	0,144	$y = -0,0602x + 441,61$	0,9279		
Au	0,146	$y = -0,1165x + 351,83$	0,9465		
Mg	0,16	$y = -0,0833x + 182,51$	0,9446		
Zn	0,138	$y = -0,0906x + 155,14$	0,9870		
Al	0,143	$y = -0,2518x + 295,12$	0,7412	$y = 0,0023x^2 - 1,1749x + 381,27$	0,9198
In	0,166	$y = -0,4584x + 166,24$	0,9535	$y = -0,0018x^2 + 0,2954x + 97,449$	0,9996
Tl	0,171	$y = -0,08x + 71,161$	0,9986	$y = -2 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,0717x + 70,407$	0,9988
Ti	0,147	$y = 0,0092x + 17,521$	0,7924	$y = -9 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,044x + 14,43$	0,9826
V	0,134	$y = 0,0078x + 30,836$	0,9913		
Nb	0,146	$y = 0,0207x + 46,506$	0,9975		
Ta	0,149	$y = 0,0153x + 58,155$	0,9774		
Cr	0,130	$y = -0,0526x + 114,82$	0,8402	$y = 5 \cdot 10^{-5}x^2 - 0,1225x + 130,1$	0,9320
Mo	0,139	$y = -0,0389x + 186,64$	0,9052	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0327x + 184,05$	0,9066
W	0,141	$y = -0,0157x + 134,24$	0,9985	$y = 2 \cdot 10^{-7}x^2 - 0,0161x + 134,41$	0,9985
Fe	0,126	$y = -0,0444x + 88,503$	0,8597	$y = 767,88x^{-0,4159}$	0,9611
Co	0,125			$y = -0,0002x^2 + 0,2649x + 15,112$	0,9781
Ni	0,124	$y = -0,0426x + 105,77$	0,7363	$y = 653,08x^{-0,3458}$	0,9732
Pt	0,139	$y = -0,0049x + 73,359$	0,9705		

Таблиця 2.2

Математичні моделі залежностей теплопровідності стопів від температури
(за вихідними даними [127])

Стопи	Рівняння апроксимації	R^2
1. Мідні стопи: Cu+1,5% Be	$y = -0,0011x^2 + 0,8883x + 0,1693$	0,9995
Мосяж Л68	$y = 0,1593x + 57,286$	0,9993
Мосяж ЛАН 59-3-2	$y = 0,0617x + 75$	0,8031
Мосяж Л62	$y = 0,1157x + 50,714$	0,9932
Спиж Бр0Ф10-1	$y = 0,0307x + 26,286$	0,959
Спиж Бр0Ц10-2	$y = 0,0404x + 42,357$	0,9709
Спиж Бр0С5-25	$y = 0,0457x + 46,571$	0,9561
Спиж Бр0Ц6-6-3	$y = 0,0489x + 51,357$	0,978
Спиж Бр0Ц8-4	$y = 0,0514x + 55,571$	0,9722
Спиж Бр0Ц4-3	$y = 0,0668x + 66,214$	0,9869
Спиж БрА7	$y = 0,0739x + 76,071$	0,9939
Спиж БрА-5	$y = 0,0818x + 82,071$	0,9905
2. Титанові стопи: ОТ4-0	$y = 0,0112x + 6,1323$	0,987
ОТ4-1	$y = 0,0087x + 9,6805$	0,988
ОТ4-2	$y = 0,0155x + 2,7449$	0,9925
ВТ 23	$y = 0,0128x + 4,7753$	0,9917
ВТ 20	$y = 0,0137x + 3,369$	0,9949
ВТ 16	$y = 0,0147x + 4,3798$	0,9882
ВТ 14	$y = 0,0145x + 3,0002$	0,9821
3. Криці: Ст 20	$y = -0,0335x + 67,66$	0,9949
У 8	$y = -0,027x + 57,321$	0,9782
Ст 45	$y = -0,0271x + 57,252$	0,9863
X18H9T (1X18H9T, ЭЯ1T)	$y = 0,0125x + 11,242$	0,9864
X17H13M2T (OX18H12M2T, ЭИ448)	$y = 0,003x + 13,879$	0,9359

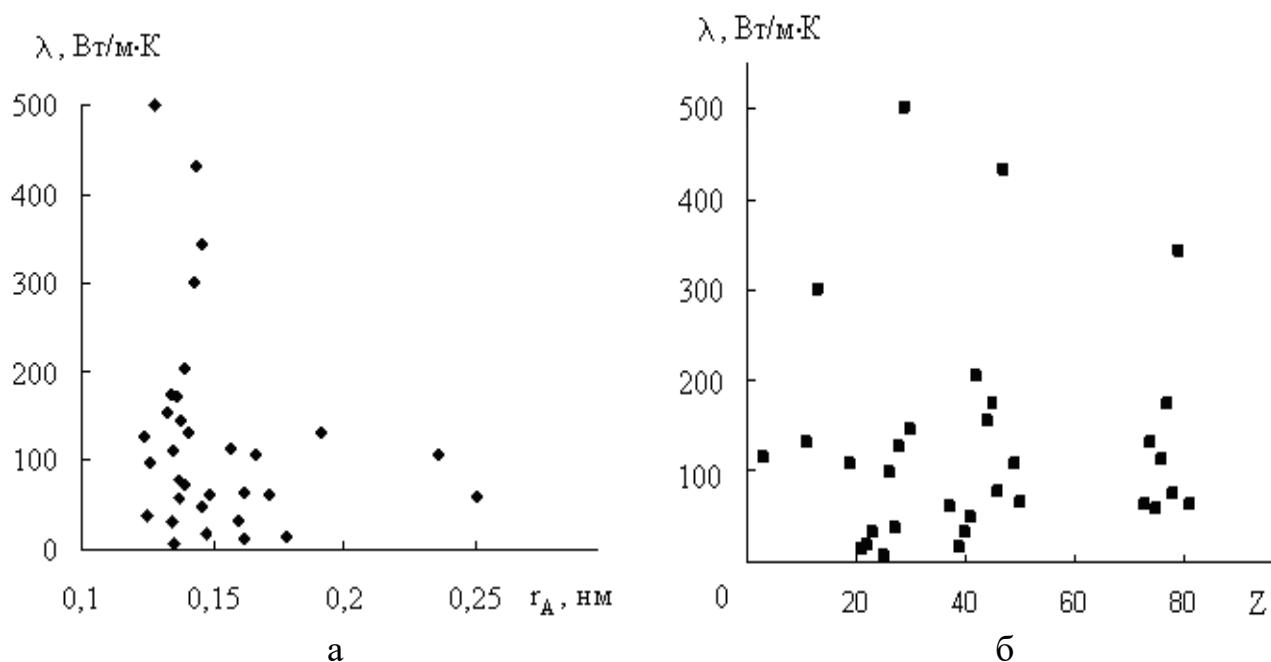


Рис. 2.30. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера первня металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 100 К.

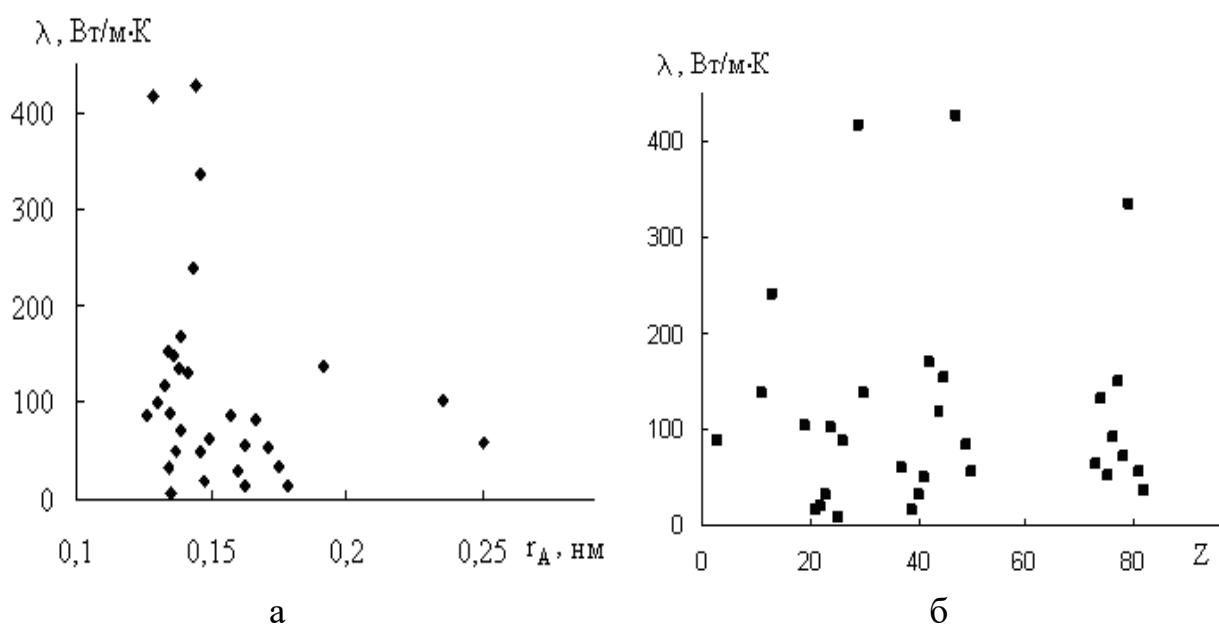


Рис. 2.31. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера первня металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 200 К.

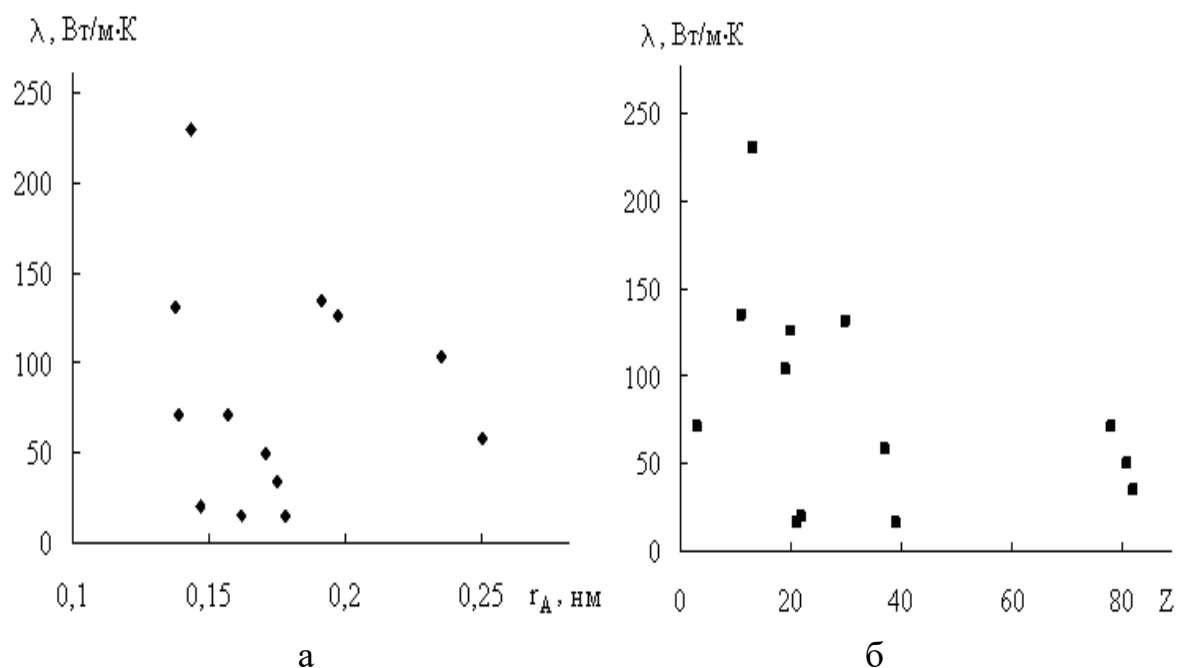


Рис. 2.32. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера первня металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 273 К.

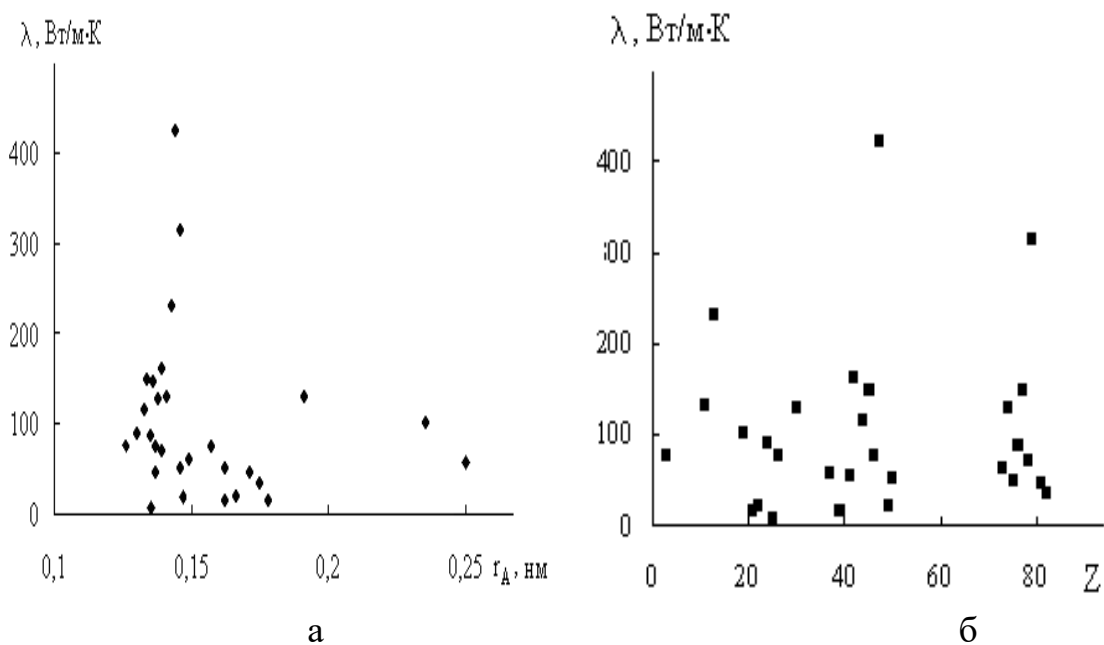


Рис. 2.33. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера первня металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 300 К.

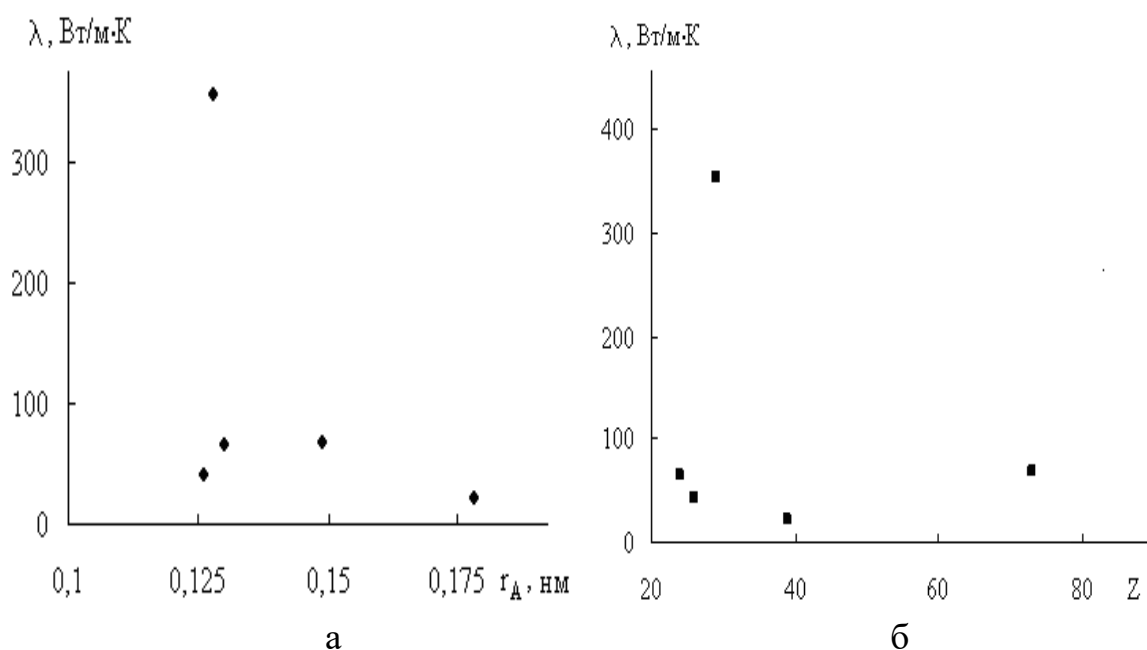


Рис. 2.34. Узагальнена залежність коефіцієнта теплопровідності від радіусу атома (а) та порядкового номера первня металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 900 К.

Таблиця 2.3

Залежність коефіцієнта теплопровідності металів та стопів від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній системі первнів (за вихідними даними [127])

Метал	Порядковий номер, Z	Радіус атома r_A , нм	λ , Вт/(м·К)				
			100 К	200 К	273 К	300 К	900 К
Li	3	0,157	114	88,1	71,2	76,8	—
Na	11	0,191	132	138	135	132	—
K	19	0,235	107	104	104	102	—
Rb	37	0,25	60,3	58,9	58,3	58,2	—
Cu	29	0,128	500	417	—	—	354
Ag	47	0,144	431	427	—	423	—
Au	79	0,146	343	335	—	314	—
Ca	20	0,197	—	—	126	—	—
Zn	30	0,138	145	137	131	128	—
Al	13	0,143	300	240	230	230	—
In	49	0,166	108	83	—	21	—
Tl	81	0,171	63	55	49,6	47	—
Sc	21	0,162	14,3	15,3	15,7	15,8	—
Y	39	0,178	15,7	15,8	16	16,2	22,6

Продовження табл. 2.3

Ti	22	0,147	18	20	20	20	—
Zr	40	0,16	33,5	31,8	—	—	—
Sn	50	0,162	66	56,7	—	51,5	—
Pb	82	0,175	—	35	34,9	34,9	—
V	23	0,134	32,1	32,6	—	—	—
Nb	41	0,146	49	50	—	53	—
Ta	73	0,149	63	63	—	63	69,5
Cr	24	0,13	—	102	—	90	66
Mo	42	0,139	205	169	—	162	—
W	74	0,141	132	131	—	130	—
Mn	25	0,132	6	7,2	—	7,8	—
Fe	26	0,126	98	87	—	77	42
Co	27	0,125	37,5	—	—	—	—
Ni	28	0,124	127	—	—	—	—
Pt	78	0,139	74	71,9	71,4	71,2	—
Re	75	0,137	58,6	51,5	—	48,1	—
Ru	44	0,133	154	118	—	117	—
Rh	45	0,134	174	153	—	150	124
Pd	46	0,137	78,6	—	—	75,7	75,5
Os	76	0,135	113	90,8	—	87,6	—
Ir	77	0,136	173	150	—	148	—

Таблиця 2.4

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $\lambda \sim Z$, $\lambda \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стьюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами	Рівні значущості	λ , Вт/(м·К)				
		100 К	200 К	273 К	300 К	900 К
Кореляційний зв'язок:		Розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)				
$\lambda \sim Z$		0,0413	0,0125	−0,3978	0,0621	−0,2095
$\lambda \sim r_A$		−0,203 9	−0,225 8	−0,0793	−0,179 1	−0,4186
N		32	31	13	29	7
f = N−2		30	29	11	27	5

			Критичний коефіцієнт кореляції				
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,3494	0,3550	0,5529	0,3673	0,7545
		$\alpha = 0,01$	0,4488	0,4556	0,6835	0,4705	0,8745
			Ступені лінійності та нелінійності кореляційного зв'язку				
$\lambda \sim Z$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	8,460	28,400	1,390	5,915	3,601
	$\xi_2(r)$		0,118	0,035	0,719	0,169	0,278
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	10,867	36,448	1,718	7,576	4,174
	$\xi_2(r)$		0,092	0,027	0,582	0,132	0,240
$\lambda \sim r_A$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	1,714	1,572	6,972	2,051	1,802
	$\xi_2(r)$		0,584	0,636	0,143	0,488	0,555
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	2,201	2,018	8,619	2,627	2,089
	$\xi_2(r)$		0,454	0,496	0,116	0,381	0,479
Кореляційний зв'язок:			Статистика Стьюдента (t_p)				
$\lambda \sim Z$			0,226	0,067	-1,438	0,323	-0,479
$\lambda \sim r_A$			-1,141	-1,248	-0,264	-0,946	-1,031
			Табличні значення критерія Стьюдента				
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,042	2,045	2,201	2,052	2,571
		$\alpha = 0,01$	2,750	2,756	3,106	2,771	4,032
			Ступені лінійності та нелінійності кореляційного зв'язку				
$\lambda \sim Z$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	9,035	30,522	1,531	6,353	5,367
	$\xi_2(t)$		0,111	0,033	0,653	0,157	0,186
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	12,168	41,134	2,160	8,579	8,418
	$\xi_2(t)$		0,082	0,024	0,463	0,117	0,119
$\lambda \sim r_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	1,790	1,639	8,337	2,169	2,494
	$\xi_2(t)$		0,559	0,610	0,120	0,461	0,401
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	2,410	2,208	11,765	2,929	3,911
	$\xi_2(t)$		0,415	0,453	0,085	0,341	0,256
Кореляційний зв'язок:			Статистика перетворення Фішера (z_p)				
$\lambda \sim Z$			0,0413	0,0125	-0,4210	0,0622	-0,2126
$\lambda \sim r_A$			-0,206 8	-0,229 8	-0,0795	-0,181 1	-0,4460
			Табличні значення добутку z-перетворення Фішера				

$z_T \left\{ q = 1 - \frac{\alpha}{2} \right\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_z			0,1857	0,1890	0,3162	0,1961	0,5000
$(z_T \cdot \sigma_z)$		$\alpha = 0,05$	0,3640	0,3704	0,6198	0,3844	0,9800
		$\alpha = 0,01$	0,4791	0,4876	0,8158	0,5059	1,2900
			Ступені лінійності та нелінійності кореляційного зв'язку				
$\lambda \sim Z$	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	8,814	29,632	1,472	6,180	4,610
	$\xi_2 (\dot{Z})$		0,113	0,034	0,679	0,162	0,217
	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	11,600	39,008	1,938	8,133	6,068
	$\xi_2 (\dot{Z})$		0,086	0,026	0,516	0,123	0,165
$\lambda \sim r_A$	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	1,760	1,612	7,796	2,123	2,197
	$\xi_2 (\dot{Z})$		0,568	0,620	0,128	0,471	0,455
	$\xi_1 (\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	2,316	2,122	10,262	2,793	2,892
	$\xi_2 (\dot{Z})$		0,432	0,471	0,097	0,358	0,346

Висновки до розділу 2

1. Встановлено, що за низьких температур ($T \leq 100$ K) коефіцієнт теплопровідності більшості металів інтенсивно зростає до температури піка максимального його значення. З подальшим збільшенням температури коефіцієнт теплопровідності металів різко зменшується.

2. Встановлено, що за високих температур в межах від 50–100 до 300–2500 K коефіцієнт теплопровідності більшості металів із збільшенням температури зменшується (окрім титану та металів VB групи Періодичної системи первнів, коефіцієнт теплопровідності яких із збільшенням температури незначно збільшується).

3. Встановлено, що коефіцієнт теплопровідності для більшості досліджених стопів зростає із збільшенням температури (окрім сталей перлітного класу, коефіцієнт теплопровідності яких із збільшенням температури лінійно зменшується).

4. Отримано апроксимаційні залежності коефіцієнта теплопровідності від температури для 35 металів та стопів. Встановлено, що для залежностей $\lambda \sim f(T)$ існує надійний зв'язок апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку. Для більшості стопів залежність $\lambda \sim f(T)$ апроксимується поліномом першого порядку (окрім, стопу Cu+1,5%Be, залежність $\lambda \sim f(T)$ якого апроксимується поліномом другого порядку).

5. Встановлено за результатами кореляційної аналізи, що між коефіцієнтом теплопровідності і радіусом атомів та порядковим номером атомів металів за температур 100, 200, 273, 300 і 900 К немає лінійного зв'язку. Подано оцінку ступенів лінійності та нелінійності, а також узагальнено залежність $\lambda = f(Z)$ та $\lambda = f(r_A)$ для 35 металів та інтервалу температур 100-900К.

РОЗДІЛ 3

Теоретичні основи та результати дослідження ентальпії

3.1. Основні означення

1. Термін «ентальпія»* введений у науковий обіг нідерландським фізиком і хеміком Хейке Камерлінг – Оннесом (Kamerlingh Onnes) (1853-1926), який займався кріогенною технікою, перший досяг температур, близьких до абсолютного нуля, отримав рідкий гелій (1908 р.), вивчав фізичні властивості металів та інших речовин за низьких температур, відкрив явище надпровідності (1911 р.).

Ентальпія – термодинамічний параметер стану термодинамічної системи, термодинамічна функція стану системи, термічний потенціал, «тепловміст»**, теплова функція Гіббса.

2. Ентальпія – фізична величина, зміна якої під час термодинамічного процесу, що відбувається у тілі (системі) без зміни зовнішнього тиску, дорівнює кількості енергії у формі тепла, одержаної тілом (системою): H [Дж].

3. Ентальпія має розмірність [Дж], а її питомі характеристики:

$$\text{а) масова} \quad h = \frac{H}{m} \quad [\text{Дж/кг}]; \quad (3.1)$$

$$\text{б) об'ємна} \quad h' = \frac{H}{V} \quad [\text{Дж/м}^3]; \quad h' = \frac{H}{V_H} \quad [\text{Дж/нм}^3]; \quad (3.2)$$

$$\text{в) мольна} \quad h_\mu = \frac{H}{n} \quad [\text{Дж/моль}], \quad (3.3)$$

де n – кількість моль.

4. Ентальпія є параметром термодинамічного стану, бо визначається через два основних термодинамічних параметрів p і T . У загальному випадку ентальпія визначається так:

$$H = H(p, T, N, x_i), \text{ а при } N, x_i = \text{const} \quad H = H(p, T), \quad (3.4)$$

але можливе визначення і через інші термодинамічні параметри:

$$H = H(p, V); H = H(V, T); H = H(T, S); H = H(p, S); \dots \quad (3.5)$$

Тобто ентальпія є однозначною функцією стану фізичної системи, однозначною функцією незалежних змінних, які визначають цей стан.

* від гр. «enthalpo-» – нагріваю

** Цей термін дає привід до невірного розуміння фізичного смислу цієї величини, бо створюється враження, що вона характеризує «кількість енергії у формі тепла в тілі».

5. Ентальпія як функція термодинамічного стану. Якщо функція **H** однозначна, то, враховуючи перше та друге начала термодинаміки, з (3.4) витікає, що повний диференціал ентальпії (при незмінних N і x_i) має вигляд:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_T dp + \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p dT; \quad (3.6)$$

$$\delta Q = dH - Vdp \text{ і далі } dH = TdS + Vdp, \quad (3.7)$$

$$\text{звідки: за } p = \text{const} \quad T = \left(\frac{\partial H}{\partial S} \right)_p; \text{ за } S = \text{const} \quad V = \left(\frac{\partial H}{\partial p} \right)_s. \quad (3.8)$$

Рівноваговому стану системи в умовах сталих p і S відповідає мінімальне значення H . Якщо $T, p = \text{const}$, то зміна ентальпії (ΔH) системи характеризує тепловий ефект хемічної реакції, а перша похідна:

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_p \quad (3.9)$$

визначає ізобарну теплоємність C_p системи.

6. Ентальпія як термодинамічний потенціал характеризує стан термодинамічної системи під час вибору в якості основних незалежних змінних ентропії S і тиску p :

$$H = H(S, p, N, x_i), \quad (3.10)$$

де N – число частинок системи;

x_i – інші параметри, а при $N, x_i = \text{const}$ $H = H(S, p)$.

7. Ентальпія пов'язана з внутрішньою енергією U і потенціальною енергією тиску $[(pV)]$ як роботою, яку необхідно витратити, щоб газ з об'ємом V внести в середовище з тиском p]:

$$H = U + pV; \quad (3.11)$$

$$h = u + pv, \quad (3.12)$$

де pV, pv – потенціальна енергія тиску.

8. Ентальпія має також фізичний смисл повної енергії розширеної системи. Розглянемо розширену систему, яка складається з робочого тіла і зовнішнього середовища (рис. 3.1).

Її повна енергія:

$$E_\Sigma = U + m_0 h_0 = U + p f_0 h_0 = U + pV = H, \quad (3.13)$$

де $(m_0 h_0) = E_0$ – потенціальна енергія вантажу (тиску p).

m_0 – маса вантажу;

f_0 – площа поршня;

p – тиск газу;

$m = 1 \text{ кг}$ газу;

h_0 – висота поршня у стані рівноваги.

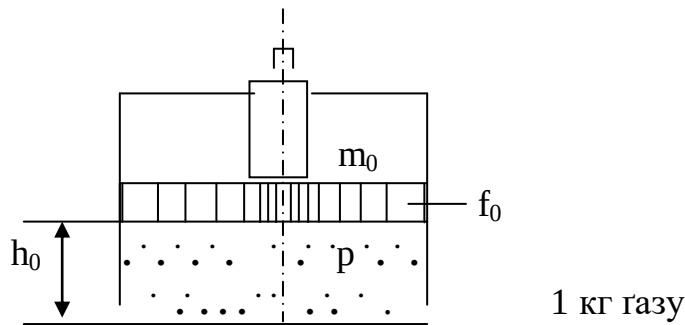


Рис.3.1. Схема розширеної термодинамічної системи.

9. Фізичний смисл ентальпії (H) стає зрозумілим для конкретного виду термодинамічного процесу:

$$h = u + pv; \quad (3.14)$$

$$dh = du + pdv + vdp; \quad (3.15)$$

але

$$du + pdv = \delta q; \quad (3.16)$$

$$dh = \delta q + vdp; \quad (3.17)$$

звідки

$$\delta q = dh - vdp; \quad (3.18)$$

$$\begin{aligned} \delta q &= du + pdv = du + d(pv) - vdp = d(u + pv) - vdp = \\ &= dh - vdp = dh + \delta l_n, \end{aligned} \quad (3.19)$$

де l_n – робота переміщення.

$$\text{І далі} \quad q_{x,1 \rightarrow 2} = (h_2 - h_1) + l_{n, x, 1 \rightarrow 2}, \quad (3.20)$$

тобто зміна ентальпії менша від зовнішнього тепла на величину роботи переміщення:

$$l_n = - \int_{p_1}^{p_2} v dp. \quad (3.21)$$

а) Якщо $v = \text{const}$ (ізохорний процес), то з (3.15) витікає:

$$dh = du + vdp; \quad (3.22)$$

$$dh = du - (-vdp); \quad (3.23)$$

$$h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + l_{n, v, 1 \rightarrow 2}. \quad (3.24)$$

Зміна ентальпії в ізохорному процесі більша зміни внутрішньої енергії на величину роботи переміщення у цьому процесі.

б) Якщо $q = 0$ (адіабатний процес), то з (3.17) витікає:

$$dh = vdp; \quad (3.25)$$

$$h_2 - h_1 = -(l_{n, s, 1 \rightarrow 2}); \quad (3.26)$$

$$h_1 - h_2 = l_{n, s, 1 \rightarrow 2}. \quad (3.27)$$

В адіабатному процесі робота переміщення виконується за рахунок зменшення ентальпії.

в) Якщо $T = \text{const}$ (ізоtermний процес), то з (3.17) та другого начала термодинаміки витікає:

$$dh = TdS + vdp; \quad (3.28)$$

$$h_2 - h_1 = T (S_2 - S_1) - l_{n, t, 1 \rightarrow 2}; \quad (3.29)$$

$$h_2 - h_1 = q_{t, 1 \rightarrow 2} - l_{n, t, 1 \rightarrow 2}. \quad (3.30)$$

Зміна ентальпії в ізотермному процесі менша зовнішньої енергії у формі тепла на величину роботи переміщення.

г) **Якщо $p = \text{const}$ (ізобарний процес)**, то

$$dh = du + pdv = \delta q_p, \quad (3.31)$$

тобто, диференціал ентальпії дорівнює елементарній кількості тепла під час ізобарного процесу або після інтегрування для кінцевого процесу:

$$\int_1^2 dh = \int_1^2 du + \int_{v_1}^{v_2} pdv; \quad (3.32)$$

$$\Delta h = h_2 - h_1 = (u_2 - u_1) + p (v_2 - v_1) = q_{p, 1 \rightarrow 2}. \quad (3.33)$$

Зміна ентальпії в ізобарному процесі чисельно дорівнює сумарній кількості енергії у формі тепла цього процесу.

Тому ΔH характеризує теплові ефекти фазових переходів (топлення, кипіння тощо), хемічних реакцій та інших процесів, які протікають за постійним тиском. При тепловій ізоляції тіл (в умовах $p = \text{const}$) величина ентальпія зберігається, тому її називають «тепловмістом» або тепловою функцією. Умови збереження ентальпії покладені в основу теорії «ефекту Джоуля – Томсона», який знайшов практичне застосування під час згоряння газів.

10. Для ідеального газу:

$$h = u + pv, \text{ звідки } h = u_K(T) + RT, \text{ тобто } h = f(T), \quad (3.34)$$

або в диференціальній формі:

$$dh = du(dT) + pdv + vdp, \quad (3.35)$$

а, враховуючи, що $pv = RT$, отримаємо після диференціювання цього виразу:

$$pdv + vdp = RdT, \quad (3.36)$$

тоді, (2.95) набуде вигляду:

$$dh = du(dT) + RdT; \text{ тобто } \Delta h = f(\Delta T), \quad (3.37)$$

де $u_K(T)$ – кінетична частина внутрішньої енергії.

11. Для реального газу:

$$h = u + pv; \quad (3.38)$$

$$h = u_K(T) + u_{\Pi}(p) + pv, \quad (3.39)$$

або в диференціальній формі:

$$dh = du_K(dT) + du_{\Pi}(dp) + pdv + vdp; \quad (3.40)$$

$$\text{тобто } h = f(T, p), \text{ а } \Delta h = f(\Delta T, \Delta p). \quad (3.41)$$

3.2. Загальні зауваги

1. Із умов однозначності ентальпії H як функції термодинамічного стану, витікає, що зміна ентальпії ΔH в процесі $1 \rightarrow 2$ визначається лише значеннями ентальпії у початковому і кінцевому станах термодинамічної системи, а не від шляху (виду, характеру) процесу, за яким він протікає:

$$\Delta H = H_2 - H_1. \quad (3.42)$$

Криволінійний інтеграл взятий на будь-якому шляху:

$$\int_{(1)} dH = \int_{acb} dH = \dots = \int_{adb} dH = \int_{amb} dH = \dots = \int_A^B dH = H_B - H_A,$$

тобто ентальпія є функція стану.

2. Для термічних величин (параметрів) p , V , T характерні їх абсолютні числові значення, а для калоричних величин U , H , S і спеціальних функцій (F , G) – їх зміни ΔU , ΔH , ΔS , ΔF , ΔG .

3. Для будь-якого замкнутого (кругового, колового) процесу, який повертає систему у початковий стан ($H_2 = H_1$), зміна ентальпії дорівнює нулю:

$$\oint dH = H_1 - H_1 = 0. \quad (3.43)$$

4. Абсолютне значення ентальпії не визначається достовірно. Методи статистичної фізики дозволяють, у принципі, теоретично розрахувати ентальпію фізичної системи, але з точністю до сталої складової, яка залежить від обраного нуля відліку (реперної точки).

Є і труднощі у визначенні нульового стану системи. За точку відліку (умовний нуль) приймають значення ентальпії при:

$$T_0 = 0\text{K}; t_0 = 0^\circ\text{C}; t_a = 0,01^\circ\text{C}; t = 20^\circ\text{C}; t = 25^\circ\text{C} (298,15\text{K}); \text{тощо.}$$

Експериментально визначають тільки приріст ентальпії у фізико-хімічному процесі (за початок відліку можна взяти вихідний стан).

Абсолютне значення ентальпії для розрахунків часто і непотрібно знати, бо

$$\Delta H = (H_2 - H_0) - (H_1 - H_0) = H_2 - H_1.$$

5. Ентальпія має властивості адитивності (рівного складання): ентальпія системи дорівнює сумі внутрішніх ентальпій її частин:

$$H_{\text{сист.}} = \sum_{i=1}^n H_i. \quad (3.44)$$

6. На ділянці низьких температур з наближенням до абсолютного нуля ентальпія рівновагових конденсованих систем (рідких і твердих тіл) наближається до певного сталого значення H_0 , стаючи незалежною від температури. Значення H_0 при $T = 0\text{K}$ можна прийняти за початок відліку ентальпії.

3.3. Залежність зміни ентальпії металів та стопів від температури

За даними [127] побудовано температурні залежності металів відносно H_0 за температури близької до 0 К та H_{298} за кімнатної температури (рис.3.1-3.10).

3.3.1. Залежність зміни ентальпії металів від температури

1. На рис. 3.1. приведено залежність приросту ентальпії ($\Delta H = H_T - H_0$) від температури (Т) для лужних металів Періодичної системи первнів. Як видно з рис. 3.1, із збільшенням температури ентальпія для всіх лужних металів Li (1), Na (2), K (3), Rb (4), Cs (5) зростає, причому із зростанням порядкового номеру первня металу (Z) ентальпія зменшується.

2. На рис. 3.2 приведено залежність приросту ентальпії від температури для металів побічної підгрупи І групи Періодичної системи елементів. Як видно з рис. 3.2, ентальпія металів Cu (1), Ag (2), Au (3) зі збільшенням температури зростає, при цьому ентальпія зменшується із зростанням порядкового номеру первня.

3. На рис. 3.3. приведено залежність приросту ентальпії від температури для металів ІІА групи Періодичної системи первнів: Be (1), Mg (2), Ca (3), Sr (4), Ba (5). Як видно з рис. 3.3, зі збільшенням температури ентальпія зростає, причому із зростанням порядкового номеру первня металу ентальпія зменшується. З підвищенням температури ентальпія для берилію (1) зростає набагато стрімкіше, ніж для магнію (2) (рис.3.3 а), а для кальцію (3) – ніж для стронцію (4) і барію (5) (рис.3.3 б).

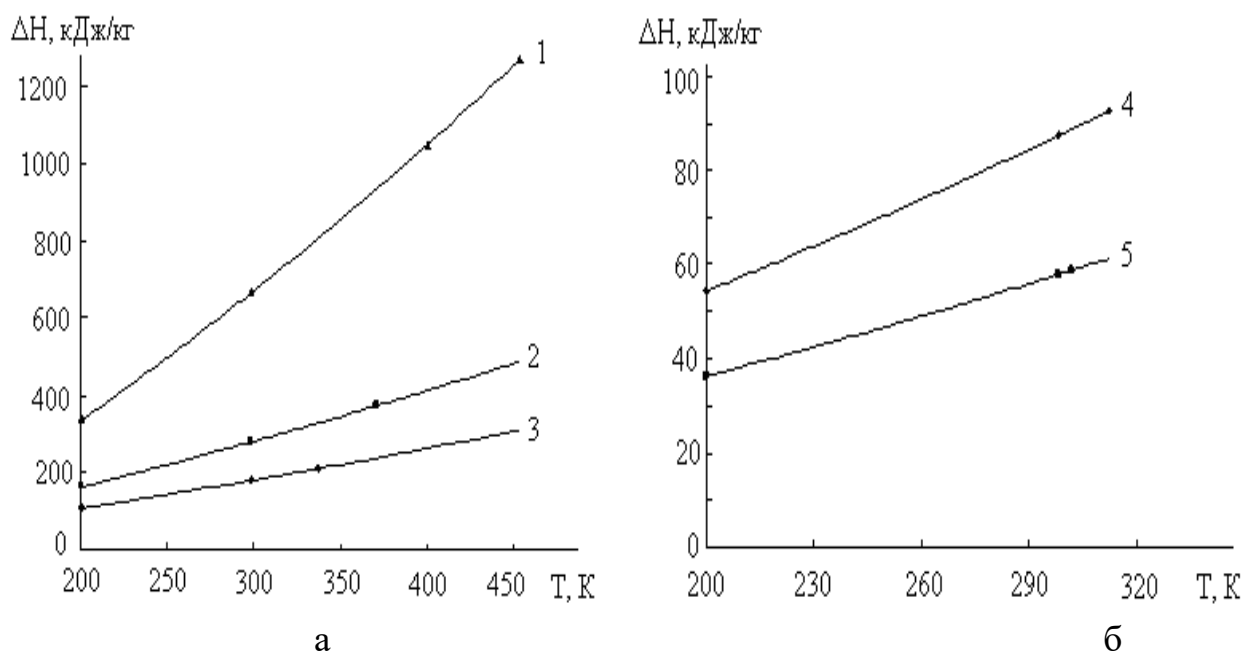


Рис. 3.1. Температурна залежність ентальпії для а: 1 – літію (Z=3), 2 – натрію (Z=11), 3 – калію (Z=19); б: 4 – рубідію (Z=37), 5 – цезію (Z=55).

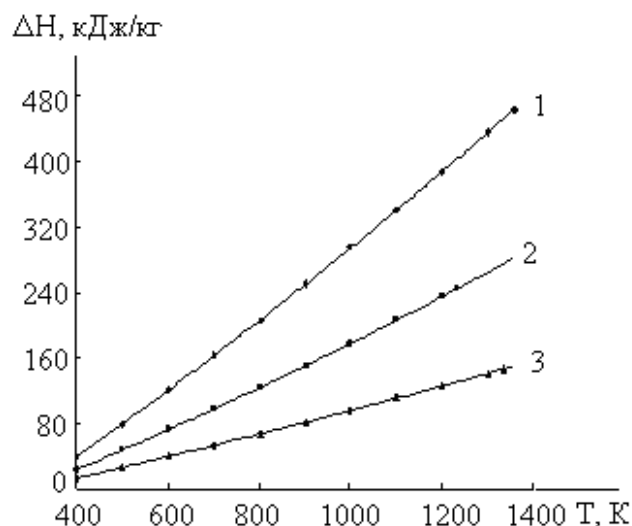


Рис. 3.2. Температурна залежність ентальпії для:
1 – міді ($Z=29$), 2 – срібла ($Z=47$), 3 – золота ($Z=79$).

4. На рис. 3.4. приведено залежність приросту ентальпії від температури для первня металу III групи Періодичної системи первнів – алюмінію (Al). Як і в попередніх випадках, з підвищенням температури зростає ентальпія, а залежність $\Delta H \sim f(T)$ носить майже лінійний характер.

5. На рис. 3.5. приведено залежність приросту ентальпії від температури для перехідних металів IV групи Періодичної системи первнів: Ti (1), Zr (2), Hf (3). Як видно з рис.3.5, ентальпія і для цих металів зростає з підвищенням температури, причому із зростанням порядкового номеру первня ентальпія зменшується.

6. На рис. 3.6. приведено залежність приросту ентальпії від температури для металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів. Як і на наведених вище рисунках, з рис. 3.6 видно, що з підвищенням температури ентальпія V (1), Nb (2), Ta (3) зростає, при цьому із зростанням порядкового номеру первня ентальпія зменшується.

7. На рис. 3.7 приведено залежність приросту ентальпії від температури для побічних металів VI групи Періодичної системи первнів. Як видно з рис. 3.7, з підвищенням температури зростає ентальпія металів Cr (1), Mo (2), W (3), при цьому із зростанням порядкового номеру первня ентальпія зменшується.

8. На рис. 3.8 приведено залежність приросту ентальпії від температури для мангану. Як видно з рис. 3.8 зі збільшенням температури ентальпія Mn зростає.

9. На рис. 3.9 приведено залежність приросту ентальпії від температури для криці (3), α -заліза (2), γ -заліза (1). Як видно з рис. 3.9, із збільшенням температури ентальпія для всіх металів зростає, при цьому величини ентальпій

для ступу (криці) є нижчими, ніж для матричного металу (Fe) на всьому проміжку температур. За температури 1400 К значення ентальпії для α -заліза і γ -заліза однакове, хоча за нижчих температур для α -заліза приріст ентальпії нижчий, ніж для γ -заліза.

10. На рис. 3.10. приведено залежність приросту ентальпії від температури для перехідних металів VIII групи Періодичної системи первнів. Як видно з рис. 3.10, з підвищенням температури ентальпія для металів Co (1), Ni (2), Pt (3) зростає. До температури 1000 К значення ентальпії для кобальту було меншим, ніж для ніколу, але після перетину кривих $\Delta H \sim f(T)$, воно перевищує значення ентальпії для ніколу. Ці залежності для Co ($Z = 27$) та Ni ($Z = 28$) близькі із-за близькості Z , для Pt ($Z = 78$) спостерігаються значно менші прирости ентальпій на всьому діапазоні температур.

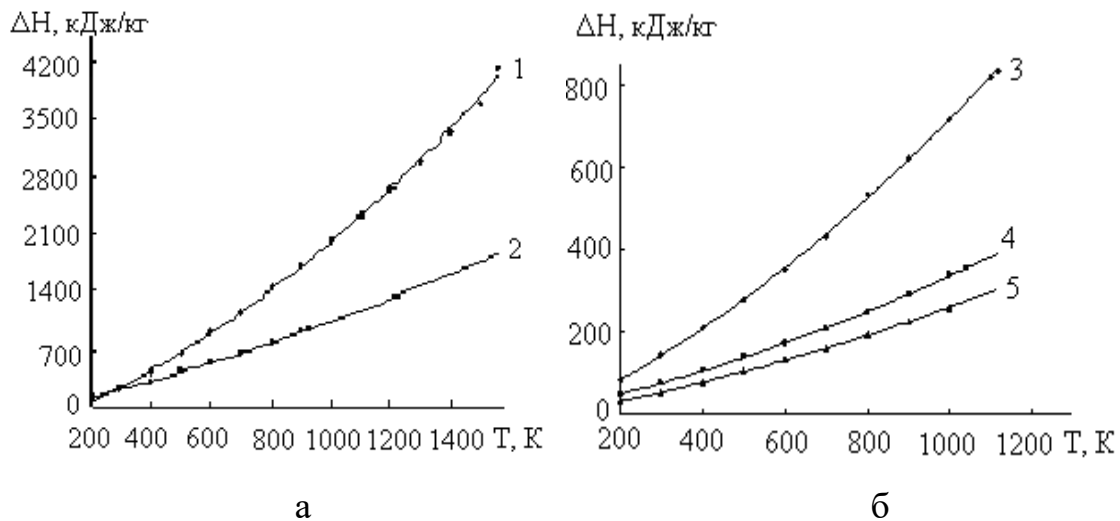


Рис. 3.3. Температурна залежність ентальпії для а: 1 – берилію ($Z=4$), 2 – магнію ($Z=12$); б: 3 – кальцію ($Z=20$), 4 – стронцію ($Z=38$), 5 – барію ($Z=56$).

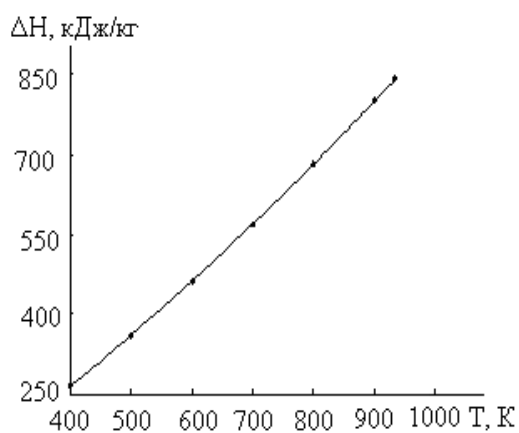


Рис. 3.4. Температурна залежність ентальпії для алюмінію ($Z=13$).

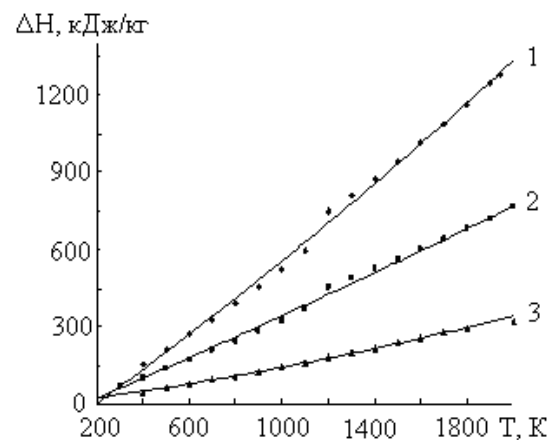


Рис. 3.5. Температурна залежність ентальпії для: 1 – титану ($Z=22$), 2 – цирконію ($Z=40$), 3 – гафнію ($Z=72$).

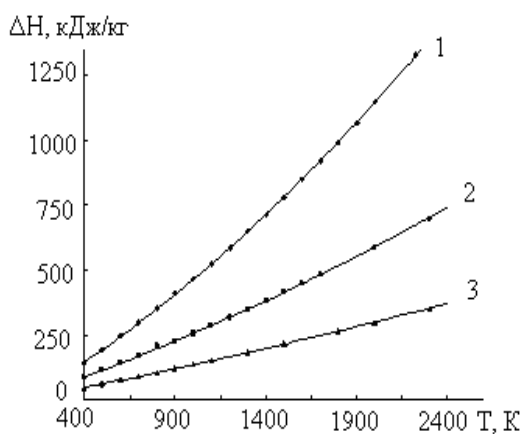


Рис. 3.6. Температурна залежність ентальпії для: 1 – ванадію ($Z=23$), 2 – ніобію ($Z=41$), 3 – танталу ($Z=73$).

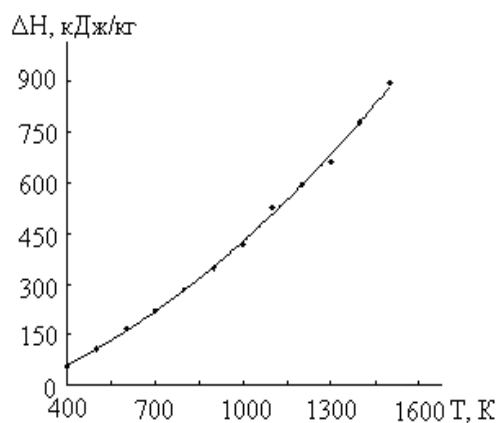


Рис. 3.8. Температурна залежність ентальпії для мангану ($Z=25$).

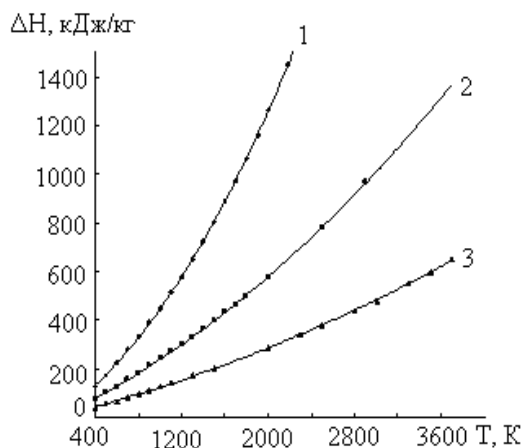


Рис. 3.7. Температурна залежність ентальпії для: 1 – хрому ($Z=24$), 2 – молібдену ($Z=42$), 3 – вольфраму ($Z=74$).

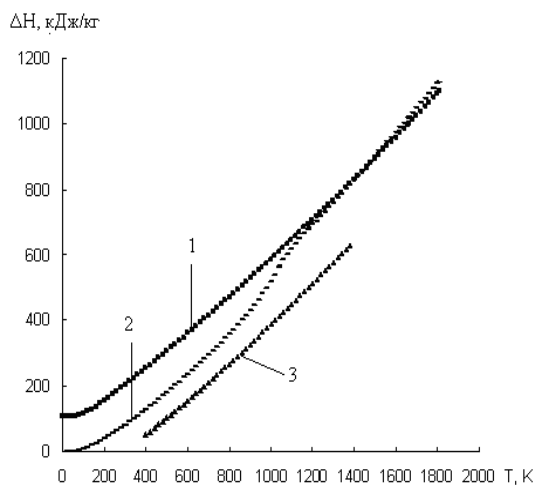


Рис. 3.9. Температурна залежність ентальпії для: 1 – γ -заліза ($Z = 26$), 2 – α -заліза ($Z = 26$), 3 – сталі.

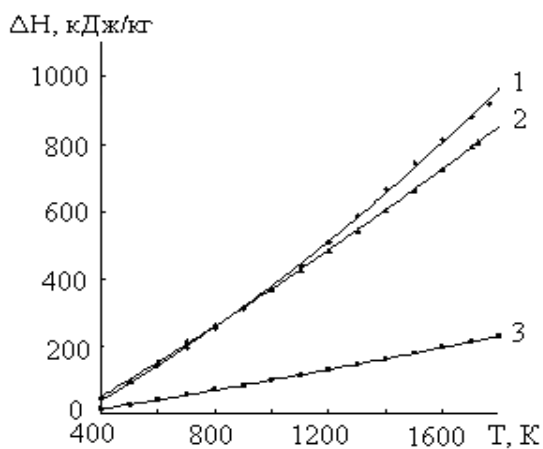


Рис. 3.10. Температурна залежність ентальпії для: 1 – кобальту ($Z = 27$), 2 – ніколу ($Z = 28$), 3 – платини ($Z = 78$).

3.3.2. Залежність ентальпії від температури (регресійна аналіза)

Шукали апроксимацію $\Delta H \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y = ax+b$) і другого ($y = ax^2+bx+c$) порядків, де $y = \Delta H$, $x = T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 . Результати регресійної аналізи зведено у табл. 3.1. Як видно з табл. 3.1, у 36 металів для залежностей $\Delta H \sim f(T)$ існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку ($R^2 = 0,9811-1,0$, окрім бісмуту, для якого $R^2 = 0,9231$), так і поліномом другого порядку ($R^2 = 0,9968-1,0$).

3.3.3. Залежність ентальпії від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза)

У табл. 3.2 зведені значення зміни ентальпії за температури 200; 298,15; 400 та 900 К, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 36 металів і стопів. У табл. 3.3. зведені результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції. Як видно з табл. 3.3, ступінь лінійності для кореляційного зв'язку «зміна ентальпії ΔH_T від порядкового номера первня Z у Періодичній таблиці» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 1,187-1,861$; $\xi_2(t) = 1,311-2,481$; $\xi_2(Z) = 1,269-2,234$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 1,029-1,466$; $\xi_2(t) = 1,054-1,831$; $\xi_2(Z) = 1,068-1,697$ (для всіх температур, окрім $T = 200$ К, для якої $\xi_2(r) = 0,960$; $\xi_2(t) = 0,929$; $\xi_2(Z) = 0,964$, тобто $\xi_2(r) > 1$, $\xi_2(t) > 1$, $\xi_2(Z) > 1$ для всіх температур T для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$ (в останньому випадку для $T = 200$ К $\xi_2 \approx 1$, бо різниця між 1 та $\xi_2(r)$ складає 4%, $\xi_2(t) - 7,1\%$, $\xi_2(Z) - 3,6\%$), при цьому із збільшенням температури від 200 до 900 К ступінь лінійності зв'язку $\Delta H_T \sim Z$ зростає. І, навпаки, для кореляційного зв'язку «зміна ентальпії ΔH_T від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює:

$\xi_2(r) < 1$, $\xi_2(t) < 1$, $\xi_2(Z) < 1$ для всіх температур T для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$, а ступінь нелінійності складає $\xi_1(r) = 1,717-22,71$; $\xi_1(t) = 1,929-23,97$; $\xi_1(Z) = 1,844-23,5$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 2,134-29,28$; $\xi_1(t) = 2,705-32,14$; $\xi_1(Z) = 2,427-30,93$ (для $\alpha = 0,01$).

У табл. 3.4 зведені величини приросту ентальпії за температури 200; 298,15; 400 та 900 К [122] та радіусів атомів металів ПА групи Періодичної системи первнів (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) [113]. На основі даних [122] (табл. 3.4) шукали лінійний кореляційний зв'язок між приростом ентальпії (ΔH_T) та радіусом (r_A) атомів металів ПА групи Періодичної системи первнів за температури $T = 200$; 298,15; 400 та 900 К. За даними табл. 3.3 розраховували [2, 205] вибіркові характеристики розподілу r_A та ΔH_T : $\bar{x}$, $\bar{y}_i$ – середні арифметичні; S_x^2 , S_y^2 –

дисперсії; S_x , S_y – середні квадратичні відхилення; γ – коефіцієнти варіації, які зведені в табл. 3.5. Результати розрахунків коефіцієнта кореляції та перевірки нульової гіпотези за $r_{кр.}$, t_T та Z_T зведені в табл. 3.4.

За значеннями коефіцієнта кореляції за [205] знайдемо лінійні рівняння:

$$\Delta H_i = \Delta \bar{H}_t + r_p \cdot \frac{S_{\Delta H}}{S_{r_A}} (r_A - \bar{r}_A): \quad (3.45)$$

$$298,15 \text{ K} \quad y = -152,569 \cdot x + 414,513; \quad (28)$$

$$400 \text{ K} \quad y = -316,294 \cdot x - 798,143; \quad (29)$$

$$900 \text{ K} \quad y = -1341,182 \cdot x + 3185,142, \quad (30)$$

де $\Delta H = y$; $r_A = x$.

За температури 200 K знайдемо нелінійне рівняння:

$$200 \text{ K} \quad y = -19753x^2 + 6238,1x - 382,45 \quad (R^2 = 0,9991). \quad (3.46)$$

Як видно з табл. 3.4, для кореляційного зв'язку «зміна ентальпії ΔH_T від радіусу атома r_A », на відміну від даних табл. 3.3 для 36 металів і стопів, для 5 металів ПА групи Періодичної системи первнів (Be, Mg, Ca, Sr, Ba) ступінь лінійності складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 1,041-1,129$; $\xi_2(t) = 1,227-4,076$; $\xi_2(Z) = 1,120-1,956$ (для всіх температур, окрім $T = 200 \text{ K}$, для якої $\xi_2(r) = 0,605$; $\xi_2(t) = 0,341$; $\xi_2(Z) = 0,427$);

- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 1,025$ та $1,034$; $\xi_2(t) = 1,578$ та $2,220$; $\xi_2(Z) = 1,301$ та $1,486$ (для температур 400 та 900 K відповідно; для $T = 200 \text{ K}$ та $T = 298,15 \text{ K}$ $\xi_2(r) = 0,554$ та $0,953$; $\xi_2(t) = 0,186$ та $0,668$; $\xi_2(Z) = 0,324$ та $0,851$, відповідно, тобто $\xi_2(r) > 1$, $\xi_2(t) > 1$, $\xi_2(Z) > 1$ для високих температур T та $\xi_2(r) < 1$, $\xi_2(t) < 1$, $\xi_2(Z) < 1$ для температур $T = 200 \text{ K}$ та $T = 298,15 \text{ K}$ для рівнів значущості $\alpha = 0,05$ та $\alpha = 0,01$, при цьому із збільшенням температури від 200 до 900 K ступінь лінійності зв'язку $\Delta H_T \sim r_A$ зростає.

Таблиця 3.1

Лінійна та поліноміальна математичні моделі залежності ентальпії первнів від температури (за вихідними даними [127])

Радіус атома, нм	Метал	$y = ax + b$	R^2	$y = ax^2 + bx + c$	R^2
0,157	Li	$y = 3,6745x - 410,72$	0,9985	$y = 0,0021x^2 + 2,323x - 210,29$	1,0
0,191	Na	$y = 1,2213x - 80,139$	0,9994	$y = 0,0006x^2 + 0,8625x - 32,416$	1,0
0,235	K	$y = 0,7351x - 36,744$	0,9996	$y = 0,0005x^2 + 0,4837x - 5,1443$	1,0
0,25	Rb	$y = 0,3399x - 13,5$	0,9999	$y = 0,0003x^2 + 0,1885x + 4,8712$	1,0
0,272	Cs	$y = 0,2214x - 7,9423$	1,0	$y = 0,0002x^2 + 0,1215x + 4,0424$	1,0

Продовження табл. 3.1

0,128	Cu	$y = 0,4433x - 144,42$	0,9992	$y = 5E-05x^2 + 0,3605x - 112,13$	1,0
0,144	Ag	$y = 0,2656x - 85,899$	0,9991	$y = 3E-05x^2 + 0,2076x - 64,5$	1,0
0,146	Au	$y = 0,143x - 45,73$	0,9994	$y = 1E-05x^2 + 0,1196x - 36,648$	1,0
0,112	Be	$y = 2,9368x - 782,43$	0,9876	$y = 0,0008x^2 + 1,4364x - 268,33$	0,9988
0,16	Mg	$y = 1,152x - 141,01$	0,9983	$y = 0,0002x^2 + 0,8804x - 77,107$	1,0
0,197	Ca	$y = 0,838x - 122,65$	0,9928	$y = 0,0003x^2 + 0,4656x - 22,137$	0,9997
0,215	Sr	$y = 0,3684x - 39,906$	0,9933	$y = 0,0001x^2 + 0,2089x + 0,7048$	0,9996
0,224	Ba	$y = 0,2875x - 36,369$	0,9953	$y = 8E-05x^2 + 0,1869x - 11,812$	0,9997
0,138	Zn	$y = 0,4279x - 131,96$	0,9997	$y = 9E-05x^2 + 0,3345x - 107,48$	1,0
0,155	Cd	$y = 0,2576x - 79,394$	0,9994	$y = 0,0001x^2 + 0,1442x - 51,966$	1,0
0,143	Al	$y = 1,0853x - 181,2$	0,9985	$y = 0,0003x^2 + 0,7065x - 63,097$	1,0
0,162	Sc	$y = 0,7786x - 189,83$	0,9811	$y = 0,0002x^2 + 0,2437x + 54,372$	0,9967
0,178	Y	$y = 0,3863x - 77,686$	0,9862	$y = 1E-04x^2 + 0,1679x + 21,612$	0,9966
0,147	Ti	$y = 0,7501x - 185,16$	0,9957	$y = 5E-05x^2 + 0,6325x - 126,84$	0,9965
0,16	Zr	$y = 0,4174x - 70,337$	0,9971	$y = 1E-05x^2 + 0,3868x - 56,784$	0,9974
0,167	Hf	$y = 0,1957x - 47,642$	0,9873	$y = 3E-05x^2 + 0,1093x + 1,8536$	0,9968
0,162	Sn	$y = 0,062x + 24,867$	0,9978	$y = -5E-05x^2 + 0,102x + 17,2$	1,0
0,175	Pb	$y = 0,1354x - 7,3296$	0,9998	$y = 2E-05x^2 + 0,117x - 3,5554$	0,9999
0,134	V	$y = 0,6413x - 158,02$	0,9946	$y = 9E-05x^2 + 0,4003x - 30,853$	0,9999
0,146	Nb	$y = 0,3395x - 77,005$	0,9947	$y = 3E-05x^2 + 0,2311x - 9,9329$	0,9998
0,149	Ta	$y = 0,172x - 33,68$	0,9971	$y = 1E-05x^2 + 0,1305x - 6,4164$	0,9994
0,1545	Bi	$y = 0,092x - 22,267$	0,9231	$y = -0,0005x^2 + 0,552x - 134,2$	1,0
0,13	Cr	$y = 0,7267x - 243,17$	0,9852	$y = 0,0002x^2 + 0,263x - 0,2073$	0,9999
0,139	Mo	$y = 0,345x - 98,314$	0,9888	$y = 5E-05x^2 + 0,1999x - 7,8854$	0,9998
0,141	W	$y = 0,1796x - 51,043$	0,9934	$y = 2E-05x^2 + 0,1067x - 1,2799$	0,9998
0,135	Mn	$y = 0,7502x - 292,22$	0,9859	$y = 0,0003x^2 + 0,2214x - 74,196$	0,9986
0,126	α -Fe	$y = 0,6775x - 129,37$	0,9894	$y = 0,0001x^2 + 0,4482x - 58,056$	0,9968
0,126	γ -Fe	$y = 0,5708x + 32,325$	0,9959	$y = 7E-05x^2 + 0,4367x + 72,762$	0,9996
0,125	Co	$y = 0,6601x - 259,75$	0,9948	$y = 0,0001x^2 + 0,4036x - 141,28$	0,9992
0,124	Ni	$y = 0,5725x - 192,87$	0,9989	$y = 5E-05x^2 + 0,4645x - 143,3$	0,9999
0,137	Pt	$y = 0,1574x - 54,774$	0,9986	$y = 1E-05x^2 + 0,1253x - 38,729$	1,0

Таблиця 3.2

Залежність зміни ентальпії металів та стопів від температури, радіусу атомів та порядкового номера первня в Періодичній таблиці первнів
(за вихідними даними [127])

Метал	Порядковий номер, Z	Радіус атома r_A , нм	ΔH , кДж/кг			
			200 К	298,15 К	400 К	900 К
Li	3	0,157	336,9	667,5	1049,1	—
Na	11	0,191	165,4	281	—	—
K	19	0,235	110,6	181,3	—	—
Rb	37	0,25	54,52	87,62	—	—
Cs	55	0,272	36,33	58,02	—	—
Cu	29	0,128	—	—	39,5	250
Ag	47	0,144	—	—	23,8	150
Au	79	0,146	—	—	13,3	81,7
Be	4	0,112	68,68	216,4	422,1	1727,3
Mg	12	0,16	109	205,6	312,5	906,1
Ca	20	0,197	81,34	143	209,8	623,1
Sr	38	0,215	45,51	74,98	106,4	293,3
Ba	56	0,221	30,89	50,31	74,29	224,8
Zn	30	0,138	—	—	40	—
Cd	48	0,155	—	—	24	—
Al	13	0,143	—	—	263,8	799,7
Sc	21	0,162	—	—	174,6	486,9
Y	39	0,178	—	—	97,81	260,95
Ti	22	0,147	—	—	155,6	456,5
Zr	40	0,16	38,1	68,2	101,2	285,3
Hf	72	0,167	—	—	47,57	126,6
Sn	50	0,162	—	—	50	—
Pb	82	0,175	—	33,2	46,4	—
V	23	0,134	—	—	140,1	408,8
Nb	41	0,146	—	—	83,61	226,9
Ta	73	0,149	—	—	45,82	121,2
Bi	83	0,1545	—	—	13	—
Cr	24	0,13	—	—	125,6	389,8
Mo	42	0,139	—	—	73,98	212,8
W	74	0,141	—	—	40,71	111,2
Mn	25	0,135	—	—	52,5	348
α -Fe	26	0,126	39,1	80,2	128	430
γ -Fe	26	0,126	155	200	254	528
Co	27	0,125	—	—	45,4	311
Ni	28	0,124	—	—	47,4	317
Pt	78	0,137	—	—	13,8	84,7

Таблиця 3.3

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $\Delta H_T \sim Z$, $\Delta H_T \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами		Рівні значущості	ΔH_T , кДж/кг			
			200 К	298,15 К	400 К	900 К
кореляційний зв'язок:			розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)			
$\Delta H_T \sim Z$			-0,6563	-0,6808	-0,5822	-0,7226
$\Delta H_T \sim r_A$			-0,2816	-0,3100	-0,0141	-0,2083
N			13	14	38	26
f = N-2			11	12	36	24
			критичний коефіцієнт кореляції			
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,5529	0,5324	0,3202	0,3882
		$\alpha = 0,01$	0,6835	0,6614	0,4128	0,4958
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	0,842	0,782	0,550	0,537
	$\xi_2(r)$		1,187	1,279	1,818	1,861
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	1,041	0,972	0,709	0,682
	$\xi_2(r)$		0,960	1,029	1,410	1,466
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,05$	1,963	1,717	22,71	1,864
	$\xi_2(r)$		0,509	0,582	0,044	0,537
	$\xi_1(r)$	$\alpha = 0,01$	2,427	2,134	29,28	2,380
	$\xi_2(r)$		0,412	0,469	0,034	0,420
кореляційний зв'язок:			статистика Стьюдента (t_p)			
$\Delta H_T \sim Z$			-2,8849	-3,2197	-4,2964	-5,1211
$\Delta H_T \sim r_A$			-0,9733	-1,1295	-0,0846	-1,0433
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,201	2,179	2,028	2,064
		$\alpha = 0,01$	3,106	3,055	2,719	2,797
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,763	0,677	0,472	0,403
	$\xi_2(t)$		1,311	1,478	2,119	2,481
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	1,077	0,949	0,633	0,546
	$\xi_2(t)$		0,929	1,054	1,580	1,831
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	2,261	1,929	23,97	1,978
	$\xi_2(t)$		0,442	0,518	0,042	0,505
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	3,191	2,705	32,14	2,681
	$\xi_2(t)$		0,313	0,370	0,031	0,373
кореляційний зв'язок:			статистика перетворення Фішера (z_p)			

$\Delta H_T \sim Z$		-0,7863	-0,8306	-0,6658	-0,9131
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,2894	-0,3205	-0,0141	-0,2114
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$	$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96
	$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_z		0,3162	0,3015	0,1690	0,2085
$(z_T \cdot \sigma_z)$	$\alpha = 0,05$	0,6198	0,5910	0,3313	0,4087
	$\alpha = 0,01$	0,8159	0,7779	0,4361	0,5380
$\Delta H_T \sim Z$	$\xi_1 (Z)$	$\alpha = 0,05$	0,788	0,712	0,498
	$\xi_2 (Z)$		1,269	1,405	2,010
	$\xi_1 (Z)$	$\alpha = 0,01$	1,038	0,937	0,655
	$\xi_2 (Z)$		0,964	1,068	1,527
$\Delta H_T \sim r_A$	$\xi_1 (Z)$	$\alpha = 0,05$	2,142	1,844	23,50
	$\xi_2 (Z)$		0,467	0,542	0,043
	$\xi_1 (Z)$	$\alpha = 0,01$	2,819	2,427	30,93
	$\xi_2 (Z)$		0,355	0,412	0,032

Таблиця 3.4

Залежність приросту ентальпії від радіусу атома металів ІА групи Періодичної системи первнів за температур 200, 298,15, 400, 900 К та кореляційна аналіза

Первень	Радіус атома r_A , нм	ΔH_T , кДж/кг			
		200 К	298,15 К	400 К	900 К
Be	0,112	68,68	216,4	422,1	1727,3
Mg	0,16	109	205,6	312,5	906,1
Ca	0,197	81,34	143	209,8	623,1
Sr	0,215	45,51	74,98	106,4	293,3
Ba	0,221	30,89	50,31	74,29	224,8
кореляційний зв'язок		розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)			
$\Delta H_T \sim r_A$		-0,5312	-0,9141	-0,9828	-0,9912
N		5	5	5	5
f = N-2		3	3	3	3
		критичний коефіцієнт кореляції			
$r_{кр.}$	$\alpha = 0,05$	0,8783	0,8783	0,8783	0,8783
	$\alpha = 0,01$	0,9587	0,9587	0,9587	0,9587
$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,05$	1,653	0,961	0,894	0,886
$\xi_2 (r)$		0,605	1,041	1,119	1,129
$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,01$	1,805	1,049	0,975	0,967

ξ_2 (r)		0,554	0,953	1,025	1,034
		статистика Стьюдента (t_p)			
t_p		-1,0859	-3,9046	-9,2177	-12,9695
t_T	$\alpha = 0,05$	3,182	3,182	3,182	3,182
	$\alpha = 0,01$	5,841	5,841	5,841	5,841
ξ_1 (t)	$\alpha = 0,05$	2,930	0,815	0,345	0,245
ξ_2 (t)		0,341	1,227	2,897	4,076
ξ_1 (t)	$\alpha = 0,01$	5,379	1,496	0,634	0,450
ξ_2 (t)		0,186	0,668	1,578	2,220
		статистика перетворення Фішера (z_p)			
z_p		-0,5918	-1,5519	-2,3737	-2,7109
z_T	$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96
	$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_z		0,7071	0,7071	0,7071	0,7071
$(z_T \cdot \sigma_z)$	$\alpha = 0,05$	1,3859	1,3859	1,3859	1,3859
	$\alpha = 0,01$	1,8243	1,8243	1,8243	1,8243
ξ_1 (Z)	$\alpha = 0,05$	2,342	0,893	0,584	0,511
ξ_2 (Z)		0,427	1,120	1,713	1,956
ξ_1 (Z)	$\alpha = 0,01$	3,083	1,176	0,769	0,673
ξ_2 (Z)		0,324	0,851	1,301	1,486

Таблиця 3.5

Набір статистичних даних для приросту радіуса атома металів ІА групи
Періодичної системи первнів

Показник	Т,К	Статистична числова характеристика	Метали ІА групи Періодичної
r_A , нм		$\bar{X}$	0,1812
		S_x^2 , од ²	0,002019
		S_x , од	0,0449
		γ , %	24,80
ΔH_{200} , кДж/кг	200	$\bar{y}_1$	67,084
		S_y^2 , од ²	934,54373
		S_y , од	30,57
		γ , %	45,57

$\Delta H_{298,15}$, кДж/кг	298,15	$\bar{y}_2$	138,058
		S_y^2 , од ²	5600,5899
		S_y , од	74,8371
		γ , %	54,21
ΔH_{400} , кДж/кг	400	$\bar{y}_3$	225,018
		S_y^2 , од ²	20878,7906
		S_y , од	144,495
		γ , %	64,21
ΔH_{900} , кДж/кг	900	$\bar{y}_4$	754,92
		S_y^2 , од ²	369968,752
		S_y , од	608,25
		γ , %	80,57

Висновки до розділу 3

- Досліджено температурну залежність** приросту ентальпії для металів та стопів, при цьому встановлено, що зі зростанням температури приріст ентальпії металів та стопів збільшується і ця залежність лінійна або близька до неї. Зі зростанням порядкового номеру атома металу приріст ентальпії зменшується.
- За результатами кореляційної аналізи встановлено**, що між приростом ентальпії і радіусом атомів металів ІІА групи Періодичної системи первнів за температури 200 К немає лінійного статистичного зв'язку, а за температур 298,15; 400 та 900 К є тісний лінійний статистичний зв'язок.

РОЗДІЛ 4

Теоретичні основи та результати дослідження лінійного коефіцієнта теплового розширення

4.1. Основні означення. Теорії теплового розширення твердих тіл.

Теорії та розрахункові формули теплового розширення твердих тіл приведені у [127, 285-292]. Існують такі теорії теплового розширення твердих тіл: двоатомної моделі та феноменологічних концепцій.

4.1.1. Теорія двоатомної моделі

1. Якщо молекула утворена двома атомами, то під час зростання довжини зв'язку (l) на величину dl сила взаємодії (F) звершує зовнішню роботу ($F dl$) за рахунок зменшення потенціальної енергії (E_n), тоді силу F моделі можна означити так:

$$F = -\frac{dE_n}{dl}. \quad (4.1)$$

Якщо $l \rightarrow \max$, то атоми моделі майже не взаємодіють – їх енергія є сталою. Якщо відстань l зменшується, то між атомами виникає сила протягування, яка стає тим більшою, чим менша відстань l між атомами, що відповідає зменшенню потенціальної енергії E_n .

За певної відстані $l=l_0$ потенціальна енергія дорівнює E_n , що відповідає $F=0$. Подальше зменшення відстані l між атомами супроводжується зростанням сили взаємодії, а за $l \rightarrow 0$, сила взаємодії $F \rightarrow \infty$ і потенціальна енергія $E_n \rightarrow \infty$. Залежність $E_n=f(l)$ має вигляд потенціала Ленарда-Джонса:

$$E_n = -E_{\text{притяг.}} + E_{\text{відштовх.}} = -\frac{B_1}{l^{n_1}} + \frac{B_2}{l^{m_2}}, \text{ де} \quad (4.2)$$

$E_{\text{притяг.}}$ – енергія протягування двох атомів;

$E_{\text{відштовх.}}$ – енергія відштовхування двох атомів;

$B_1, B_2 > 0$ – сталі;

$n_1 < m_2$.

2. У загальному випадку розклад потенціальної енергії на дві складових (4.2) не має фізичного смислу, але для металів цей смисл певним чином набуває приблизного значення, так як за $n_1=1$ перший член рівняння (4.2) уявляє собою потенціальну енергію сил кулонівського притягування між позитивними йонами у вузлах ґратки кристалу металу та системою узагальнених електронів, а другий член за $m_2=2$ уявляє собою енергію сил відштовхування, обумовленою рухом цих електронів.

3. Якщо амплітуда коливання атомів поблизу точки рівноваги є малою величиною, то діюча на атоми сила пропорційна зміщенню за гармонійним наближенням. Із зростанням амплітуди коливань сила відштовхування між атомами під час їх наближення зростає швидше, ніж сила притягування під час віддалення одного атома від іншого. Тому результуюча сила, що діє на атоми, не є лінійною функцією зміщення.

У разі агармонійних коливань картина взаємодії двох атомів сильно ускладнюється.

Відносно прикладання такої моделі і взаємодій до ґратки кристалу метала, можна стверджувати, що ці взаємодії та розподіл енергій означало б, що із зростанням повної енергії, буде спостерігатися розширення кристалу, тобто буде проявлятися від'ємне значення коефіцієнта теплового розширення.

4. Використовуючи поняття двоатомної моделі теплового розширення, Фермі і Френкель знайшли співвідношення для означення коефіцієнта теплового розширення:

$$\alpha = \frac{kL}{l_0 \cdot t^2}, \quad (4.3)$$

де L – коефіцієнт агармонічності коливань (має знак однаковий з α);

t – коефіцієнт квазіпружності зв'язку.

5. Різновиди двоатомної моделі теплового розширення є математична модель Сома та Ожі, які прийняли у цій моделі для потенціала взаємодії параболічну функцію:

$$\alpha = \frac{ky}{a_n \cdot 4R^2 E_{\text{дис}}}, \quad (4.4)$$

де a_n – міжатомна відстань;

R – стала, яка залежить від форми кривої, що характеризує потенціальну енергію біля точки рівноваги:

$E_{\text{дис}}$ – енергія дисоціації;

y – величина, яка пов'язана з температурою топлення $\Theta_{\text{топ}}$ таким співвідношенням:

$$y^2 = \frac{4R^2 E_{\text{дис}}}{k\theta_{\text{мон}}}. \quad (4.5)$$

Узагальнення потенціалу на випадок ґратки кристала металу з $3N$ – ступенями вільностей (де N – число частинок) приводить до такого ж виразу

для розрахунку теплового коефіцієнту α , як у випадку простої моделі лінійного осцилятора. Розрахунок α за формулою (4.5) добре узгоджується з експериментальними даними для металів із ГЦК – ґратки, і дещо гірше – із ОЦК – ґраткою.

6. Методами статистичної термодинаміки Макдональд і Рой перенесли теорію двотомної молекули на сукупність атомів: вивчали теплове розширення для ланцюга атомів, які взаємодіяли лише із сусідніми атомами, при цьому енергію взаємодії виразили за допомогою потенціала Ленарда-Джонса, отримавши вираз для розрахунку коефіцієнта лінійного розширення:

$$\alpha = \frac{k}{2} \left(\frac{n_1 + m_2 + 3}{n_1 m_2 E_{duc}} \right). \quad (4.6)$$

7. Температурні залежності коефіцієнта теплового розширення (α) розраховані для систем з двох атомів та лінійного ланцюжка атомів у квантомеханічному наближенні: коефіцієнт теплового розширення змінюється з температурою аналогічно теплоємності.

8. Мікроскопічна теорія теплового розширення твердих тіл створена лише для лінійних надпростих моделей. Узагальнення теорії на тривимірну модель реального кристалу твердих тіл уявляє собою надскладне наукове завдання.

4.1.2. Феноменологічна теорія

1. Із співвідношення, яке зв'язує термодинамічні величини, знайдено:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_\theta. \quad (4.7)$$

2. Вираз (4.7) перетворено за допомогою якобіанів і введено ізотермічну стисливість з урахуванням рівнянь:

$$C_V = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_V = \left(\frac{\partial U}{\partial \theta} \right)_V; \quad (4.8)$$

$$C_P = \theta \left(\frac{\partial S}{\partial \theta} \right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial \theta} \right)_P; \quad (4.9)$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial \theta} \right)_P; \quad (4.10)$$

$$\chi = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_{\theta}; \quad (4.11)$$

$$C_p - C_v = \frac{\beta^2 V \theta}{\chi}, \quad (4.12)$$

де C_v , C_p – ізохорна та ізобарна теплоємності відповідно;

θ – температура;

S – ентропія;

V – об'єм;

P – тиск;

H – ентальпія;

β – об'ємний коефіцієнт теплового розширення;

χ – ізотермічна стисливість;

U – внутрішня енергія.

Враховуючи вирази (4.8) – (4.12), отримано:

$$\beta = \frac{C_v \chi}{\theta} \left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S, \quad (4.13)$$

де $\left(\frac{\partial \theta}{\partial V} \right)_S$ — характеризує зміну температури тіла під час адіабатної зміни

його об'єму.

3. Введемо параметр Грюнайзена, який характеризує зміну θ_d із зміною об'єму:

$$\gamma = -\frac{\partial l_n \theta_d}{\partial l_n V}, \quad (4.14)$$

де θ_d – температура Дебая, отримаємо:

$$\beta = \gamma \frac{C_v \chi}{V}. \quad (4.15)$$

Параметр Грюнайзена γ є стала величина для певної речовини. У наближенні параметр Грюнайзена γ не залежить від температури. Оскільки χ та V є слабкими функціями від температури, то температурна залежність β буде визначатися функціональною залежністю C_v від температури: при низьких температурах $\beta \sim \theta^3$, а при високих температурах $\beta = \text{const}$.

Параметер Грюнайзена є мірою агармонійности сил, які діють в кристалі твердого тіла.

4. Об'ємний коефіцієнт теплового розширення пов'язаний із вільною енергією (E) системи таким чином:

$$\beta = -\frac{\partial^2 E}{V \partial p \partial \theta}. \quad (4.16)$$

Вільна енергія є адитивною функцією і для металів її можна представити як суму вільних енергій кристалічної ґратки (фононів), електронного газу, маґнонів та інших складових.

Тоді за (4.16) β теж буде адитивною функцією:

$$\beta = \beta_{\phi} + \beta_e + \beta_M + \dots, \quad (4.17)$$

де β_{ϕ} – фононова складова теплового розширення;

β_e – електронна складова теплового розширення;

β_M – маґнонна складова теплового розширення.

5. Але замітемо, що параметр **Грюнайзена** не є адитивною функцією, а середньозваженою функцією окремих складових γ_i :

$$\gamma = \frac{\sum_{i=1}^n (\gamma_i C_i)}{\sum_{i=1}^n C_i}, \quad (4.18)$$

де C_i – теплоємності i – тих внесків (ґратки, електронів маґнітної, тощо).

У загальній залежності його можна подати у вигляді:

$$\gamma(\theta, V) = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{\theta} = \frac{V}{C_V} \left(\frac{\partial p}{\partial \theta} \right)_V = \frac{V}{\theta} \left(\frac{\partial p}{\partial S} \right)_V. \quad (4.19)$$

6. За різних температур для певних речовин ґратковий, електронний і маґнітний вклади у теплове розширення будуть різні:

- за $\Theta > 0,1$ Θ_d – ґратковий вклад;
- за $\Theta < 0,1$ Θ_d – у металах електронний вклад порівняний з ґратковим;
- за $\Theta_d \rightarrow 0$ – домінує електронний вклад.

Для феромаґнітних речовин маґнітний вклад може бути порівняльним зі ґратковим та електронним вкладами у залежності від температури.

7. Ґратковий вклад у теплове розширення твердих тіл залежить від аґармонизма сил, діючих у кристалах, або внаслідок взаємодії коливань кристалічної ґратки (взаємодія фононів).

8. Електронний вклад у теплове розширення твердих тіл пов'язаний з теплоємністю електронного газу. Так як термодинаміка електронного газу за низьких температур для речовин у нормальному і надпровідному стані різна.

9. У феромагнітних матеріалах, для яких молекулярне поле Вейса значне, магнітна енергія вносить значний вклад у термодинамічні величини, тому теплове розширення буде залежить від обмінної енергії.

10. Кристалічна структура низки металів не має кубічної сингонії, що приводить до анізотропії їх фізичних властивостей, у тому числі й теплового.

11. Для визначення повного теплового розширення необхідно знайти лінійні коефіцієнти теплового розширення вздовж головних напрямків у кристалі:

А. Для кристалів кубічної сингонії α вимірюється у будь-якому напрямку.

Б. Для кристалів з гексагональною і тригональною сингоніями α вимірюється у двох напрямках – паралельному і перпендикулярному (осі шостого (третього) порядків).

В. Для кристалів ромбічної сингонії α вимірюється у трьох взаємно перпендикулярних вісях другого порядку.

Г. Для кристалів моноклінної та триклинної сингоній положення головних вісей однозначно не визначено кристалографічною системою координат.

13. Головні коефіцієнти теплового розширення мають різну температурну залежність і можуть мати позитивний чи негативний знаки. Знак коефіцієнта теплового розширення залежить від анізотропії сил, які діють між атомами в кристалі.

4.2. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів та стопів від температури

Головні коефіцієнти теплового розширення звичайно мають різну температурну залежність й можуть бути додатними та від’ємними. Знак перед коефіцієнтом залежить від анізотропії сил, що діють між атомами в кристалі. Крім того, чим більша енергія дисоціації металів та стопів (чим вища їх температура топлення), тим менший лінійний коефіцієнт теплового розширення.

4.2.1. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів від температури

За даними [127] побудовано температурні залежності металів відносно лінійного коефіцієнта термічного розширення α [K^{-1}].

1. На рис. 4.1 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α натрію (крива 1) та калію (крива 2) від температури (Т). Як видно з рис. 4.1, лінійний коефіцієнт термічного розширення обох металів незначно

збільшується від $\alpha = 38,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 74 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для натрію) та від $\alpha = 63 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 83,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для калію) із збільшенням температури від $\sim 80 \text{ K}$ до $\sim 400 \text{ K}$.

2. На рис. 4.2 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів побічної підгрупи I групи Періодичної системи первнів – міді, срібла та золота – від температури (Т) в інтервалі температур від 0 до 200 К (рис. 4.2 а), в інтервалі температур 200–1250 К (рис. 4.2 б) та в інтервалі від 0 до 1250 К (рис. 4.2 в). Як видно з рис. 4.2а, лінійного коефіцієнта теплового розширення даних металів з підвищенням температури від $\sim 0 \text{ K}$ до $T = 100 \text{ K}$ інтенсивно зростає від $\alpha = 0,008 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 10,45 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для міді), від $\alpha = 0,02 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 14,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для срібла), від $\alpha = 0,026 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для золота). Подальше підвищення температури від 100 К до 200 К приводить до незначного зростання α . Як видно з рис. 4.2 б, у всіх трьох випадках лінійний коефіцієнт теплового розширення α лінійно зростає: від $11,5 \cdot 10^{-6}$ до $19,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для золота (крива 3), від $\alpha = 10,45 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 24,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для міді (крива 1) та від $\alpha = 14,7 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 28,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для срібла (крива 2) із збільшенням температури від 100 К до $T = 1250 \text{ K}$. Як видно з рис. 4.2 в, з підвищенням температури від $\sim 0 \text{ K}$ до 100 К коефіцієнт лінійного теплового розширення Cu, Ag та Au інтенсивно зростає. В інтервалі високих температур спостерігається незначне зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення з підвищенням температури у всіх трьох випадках. Залежність $\alpha = f(T)$ описується логаритмічним рівнянням, при цьому лінійний коефіцієнт розширення не залежить від порядкового номеру первня.

3. На рис. 4.3 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α кальцію (крива 1) та алюмінію (крива 2) від температури (Т) в інтервалі температур від 0 до 200 К (рис. 4.3 а), в інтервалі температур 200–850 К (рис. 4.3 б) та в інтервалі від 0 до 850 К (рис. 4.3 в). Як видно з рис. 4.3 а, для кальцію (крива 1) спостерігається зростання лінійного коефіцієнта розширення від $\alpha = 13,2 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 20,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 70 К до 200 К, в той час як для алюмінію (крива 2) значення лінійного коефіцієнта теплового розширення змінюються від $\alpha = 0,05 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 20,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від $\sim 0 \text{ K}$ до $T = 200 \text{ K}$. Як видно з рис. 4.3 б, для кальцію та алюмінію (крива 1 та 2 відповідно) спостерігається майже однакове зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 20,4 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 33,6 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кальцію) та від $\alpha = 20,2 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 34,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для алюмінію) із збільшенням температури від 200 К до 850 К. Залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення кальцію та алюмінію від температури описуються поліномом другого порядку. Як видно з рис. 4.3 в, з підвищенням температури від $\sim 0 \text{ K}$ до $\sim 200 \text{ K}$ лінійний коефіцієнт теплового

розширення Ca та Al інтенсивно зростає. В інтервалі високих температур в обох випадках спостерігається незначне зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення з підвищенням температури. Залежність $\alpha = f(T)$ носить логаритмічний характер.

4. На рис. 4.4 приведено температурну залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α титану в інтервалі температур від 0 до 200 К (рис. 4.4 а), в інтервалі температур 200–1250 К (рис. 4.4 б) та в інтервалі від ~ 0 до 1250 К (рис. 4.4 в). Як видно з рис. 4.4 а, зі збільшенням температури від 1 до 200 К коефіцієнт лінійного теплового розширення титану інтенсивно зростає від $\alpha = 0,0048 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,27 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Подальше підвищення температури (рис. 4.4 б) від 200 до 1250 К приводить до незначного зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 7,27 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 12,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення титану від температури в інтервалі температур від 0 до 200 К та 200–1250 К описується поліномом другого порядку (рис. 4.4 а, 4.4 б), а температурна залежність α титану в інтервалі температур 0–1250 К (рис. 4.4 в) – поліномом шостого порядку.

5. На рис. 4.5 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α металів побічної підгрупи V групи Періодичної системи первнів – ванадію, ніобію, танталу – від температури (Т) в інтервалі температур 0–200 К (рис. 4.5 а), в інтервалі температур 200–2500 К (рис. 4.5 б) та в інтервалі від 0 до 2500 К (рис. 4.5 в). Як видно з рис. 4.5 а, зі збільшенням температури від ~ 0 до 100 К лінійного коефіцієнта теплового розширення ніобію та танталу інтенсивніше зростає: від $\alpha = 0,003 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 4,77 \cdot 10^{-6}$ для ніобію (крива 2) та від $\alpha = 0,0084 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 5,11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для танталу (крива 3), ніж коефіцієнт лінійного термічного розширення ванадію (крива 1) від $\alpha = 0,0025 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 3,95 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. При подальшому підвищенні температури від 100 до 200 К спостерігається інтенсивніше зростання α ванадію від $\alpha = 3,95 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж ніобію від $\alpha = 4,77 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та танталу від $\alpha = 5,11 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,17 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як видно з рис. 4.5 б, для танталу (крива 3) спостерігається зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 6,17 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,87 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, для ніобію (крива 2) більш значне зростання від $\alpha = 6,39 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 10,39 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T \approx 2500 \text{ K}$. Для ванадію (крива 1) α різко зростає від $\alpha = 7,49 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 14,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ з підвищенням температури від 200 К до $T = 1500 \text{ K}$. При цьому коефіцієнт лінійного теплового розширення зі зростанням порядкового номеру первня зменшується. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення ванадію, ніобію і танталу від температури в інтервалі температур 0-200 К та 200– 2500 К описується поліномом другого порядку (рис. 4.5 а, 4.5 б). Температурна

залежність α ніобію та танталу в інтервалі температур 0–2500 К (рис. 4.5 в) носить логаритмічний характер, а залежність $\alpha = f(T)$ ванадію (рис. 4.5в) описується поліномом шостого порядку.

6. На рис. 4.6 приведено залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення α металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів – хрому, молібдену та вольфраму – від температури (Т) в інтервалі температур від 0 до 200 К (рис. 4.6 а), в інтервалі температур від 200 К до 1900–3200 К (рис. 4.6 б) та в інтервалі від ~ 0 К до 1900–3200 К (рис. 4.6 в). Як видно з рис. 4.6 а, із збільшенням температури від 1 К до $T \approx 200$ К коефіцієнт лінійного термічного розширення хрому, молібдену та вольфраму інтенсивно зростає: хрому (крива 1) від $\alpha = -0,05 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 5,14 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, молібдену (крива 2) від $\alpha = 0,0043 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 4,60 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, вольфраму (крива 3) від $\alpha = 0,000035 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 4,09 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. Як видно з рис. 4.6 б, для вольфраму (крива 3) спостерігається незначне зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 4,09 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,80 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 3200$ К, для молібдену (крива 2) більш значне зростання від $\alpha = 4,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 9,43 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 2400$ К. Для хрому (крива 1) α різко зростає від $\alpha = 5,14 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 18,2 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ з підвищенням температури від 200 К до $T = 1900$ К. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів побічної підгрупи VI групи Періодичної системи первнів від температури в інтервалі температур 0–200 К та від 200 до 1900–3200 К описується поліномом другого порядку (рис. 4.6 а, 4.6 б). Температурна залежність α хрому, молібдену та вольфраму (рис. 4.6 в) описується поліномом шостого порядку. Як і в попередній групі, з підвищенням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення зростає, а із зростанням порядкового номера первня зменшується.

7. На рис. 4.7 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α α -мангану, β -мангану та γ -мангану від температури (Т) в інтервалі температур від 4-100 К до 200 К (рис. 4.7 а), в інтервалі температур від 200 К до 800–1400 К (рис. 4.7 б) та в інтервалі від 4–100 К до 800–1400 К (рис. В.75 в). Як видно з рис. 4.7 а, лінійний коефіцієнт теплового розширення α -мангану (крива 1) незначно зменшується від $\alpha = -0,11 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = -0,90 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ зі збільшенням температури від 4 К до 30 К. Подальше підвищення температури від 30 К до 200 К приводить до інтенсивного зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення α -мангану від $\alpha = -0,90 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 19,00 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, тоді як для β -мангану спостерігається зростання лінійного коефіцієнта теплового розширення від $\alpha = 14,80 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 21,60 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$ (крива 2) при підвищенні температури від 100 К до 200 К. Як видно з рис 4.7 б, із збільшенням температури від $T \approx 200$ до $T \approx 800$ –1400 К

лінійний коефіцієнт теплового розширення всіх модифікацій мангану значно зростає: α -мангану (крива 1) від $\alpha = 19,00 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 35,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, β -мангану (крива 2) від $\alpha = 21,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 48,20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, γ -мангану (крива 3) від $\alpha = 12,30 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 45,20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а залежність $\alpha = f(T)$ описується поліномом другого порядку. Як видно з рис. 4.7 в, найвищі значення лінійного коефіцієнта теплового розширення спостерігаються для β -мангану, а найнижчі – для γ мангану. Температурна залежність коефіцієнта лінійного теплового розширення β -мангану та γ -мангану (рис. 4.7 в, крива 2 і 3 відповідно) добре описуються поліномом третього порядку, в той час як α -мангану (рис. 4.7 в, крива 1) – поліномом четвертого порядку.

8. На рис. 4.8 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) заліза, кобальту та ніколу від температури (Т) в інтервалі температур 3–200 К (рис. 4.8 а), в інтервалі температур від 200 К до 1500–1700 К (рис. 4.8 б) та в інтервалі від 3–20 К до 800–1400 К (рис. 4.8 в). Як видно з рис. 4.8 а, із збільшенням температури від 3 К до $T \approx 200$ К лінійний коефіцієнт розширення заліза, кобальту та ніколу інтенсивно зростає: заліза (крива 1) від $\alpha = 0,011 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 9,98 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, кобальту (крива 2) від $\alpha = 0,011 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніколу (крива 3) від $\alpha = 0,06 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Як видно з рис. 4.8 б, лінійний коефіцієнт теплового розширення всіх трьох металів незначно зростає: заліза (крива 1) від $\alpha = 9,98 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до 800 К; кобальту (крива 2) від $\alpha = 11,90 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 15,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до 650 К та ніколу (крива 3) від $\alpha = 11,40 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до 600 К. Подальше підвищення температури приводить спочатку до незначного зменшення лінійного коефіцієнта теплового розширення всіх металів, а потім спостерігається незначне зростання α під час збільшенні температури до 800–1400 К. Температурна залежність α заліза, кобальту та ніколу (рис. 4.8 в) описується поліномом шостого порядку, при цьому лінійний коефіцієнт теплового розширення не залежить від порядкового номеру первня.

9. На рис. 4.9 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α перехідних металів VIII групи Періодичної системи первнів – Rh та Pd – від температури (Т) в інтервалі температур від 30–70 К до 200 К (рис. 4.9 а), в інтервалі температур від 200 К до 1100 К (рис. 4.9 б) та в інтервалі від 30–70 К до 1100 К (рис. 4.9 в). Як видно з рис. 4.9 а, коефіцієнт лінійного термічного розширення обох металів інтенсивно зростає: від $\alpha = 3,20 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,57 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для родію) із збільшенням температури від 70 К до 200 К та від $\alpha = 1,12 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 10,84 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для паладію) з підвищенням температури від 30 К до $T = 200$ К. Як видно з рис. 4.9 б, із збільшенням

температури від 200 К до $T = 1100$ К коефіцієнт лінійного термічного розширення обох металів лінійно зростає: родію (крива 1) від $\alpha = 7,57 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 12,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ та паладію від $\alpha = 10,84 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 17,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2). Температурна залежність α родію та паладію в інтервалі температур від 30–70 К до 1100 К (рис. 4.9 в) носить логаритмічний характер. Лінійний коефіцієнт теплового розширення родію та паладію зростає з підвищенням температури, і знижується зі зростанням порядкового номеру первня.

10. На рис. 4.10 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення α перехідних металів VIII групи Періодичної системи первнів – Ir та Pt – від температури (T) в інтервалі температур від 25–90 К до 200 К (рис. 4.10 а), в інтервалі температур від 200 К до 1100–2100 К (рис. 4.10 б) та в інтервалі від 25–90 К до 1100–2100 К (рис. 4.10 в). Як видно з рис. 4.10 а, лінійний коефіцієнт теплового розширення іридію (крива 1) поступово зростає: від $\alpha = 0,6 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 6,09 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 25 К до 200 К та незначно зростає від $\alpha = 6,34 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,55 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для платини (крива 2) з підвищенням температури від 90 К до $T = 200$ К. Як видно з рис. 4.10 б, лінійний коефіцієнт теплового розширення іридію (крива 1) незначно зростає від $\alpha = 6,09 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 1100$ К та α платини (крива 2) інтенсивніше зростає від $\alpha = 8,55 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 15,60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 200 К до $T = 2100$ К. Температурна залежність α іридію та платини в інтервалі температур від 25–90 К до 1100–2100 К (рис. 4.10 в) описується поліномом шостого порядку. Як і в попередньому випадку лінійний коефіцієнт теплового розширення іридію та платини зростає з підвищенням температури, і знижується зі зростанням порядкового номеру первня.

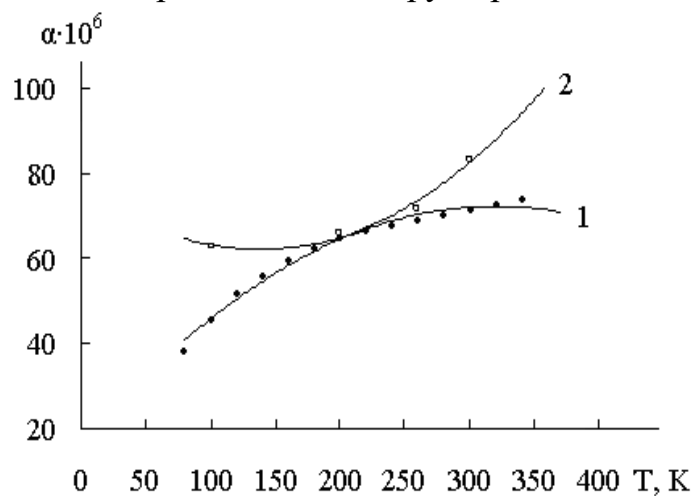


Рис. 4.1. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури: 1– натрію; 2 – калію.

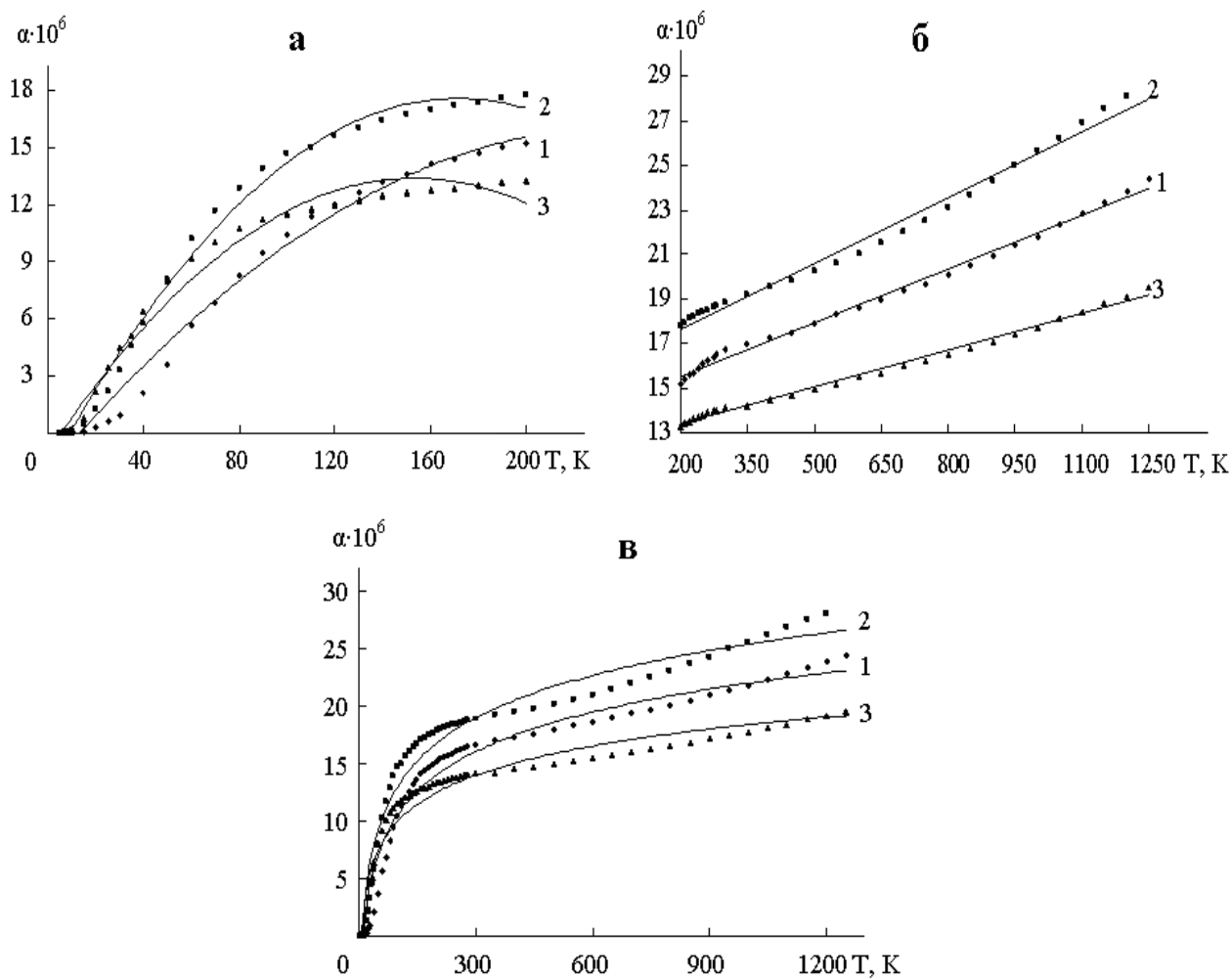
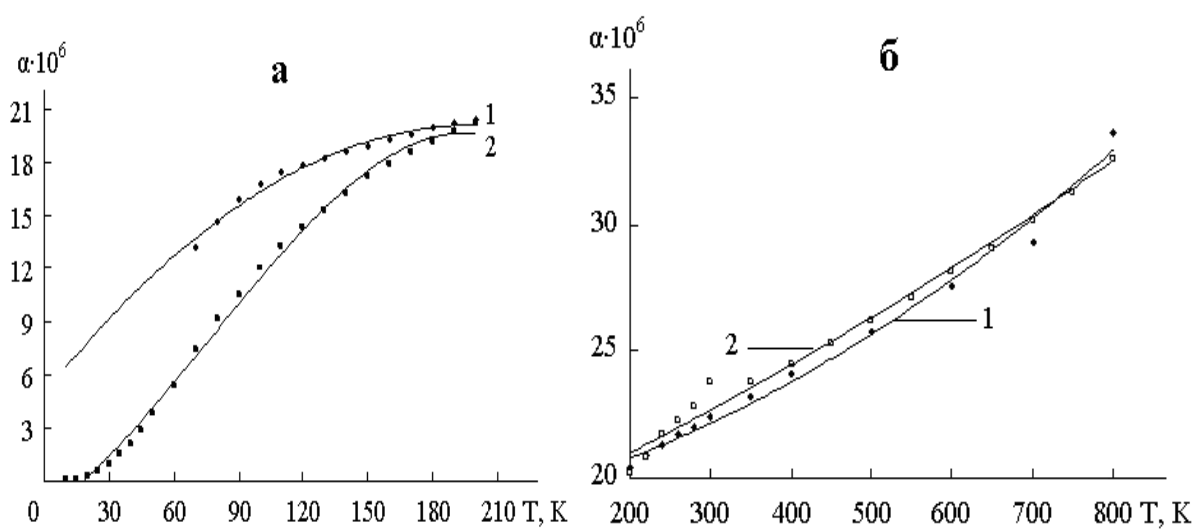


Рис. 4.2. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів від температури: 1 – міді ($Z = 29$); 2 – срібла ($Z = 47$); 3 – золота ($Z = 79$).



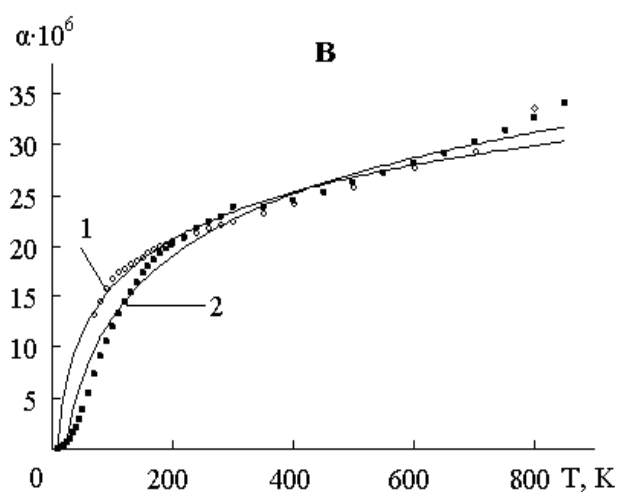


Рис. 4.3. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення: 1 – кальцію ($Z = 20$); 2 – алюмінію ($Z = 13$).

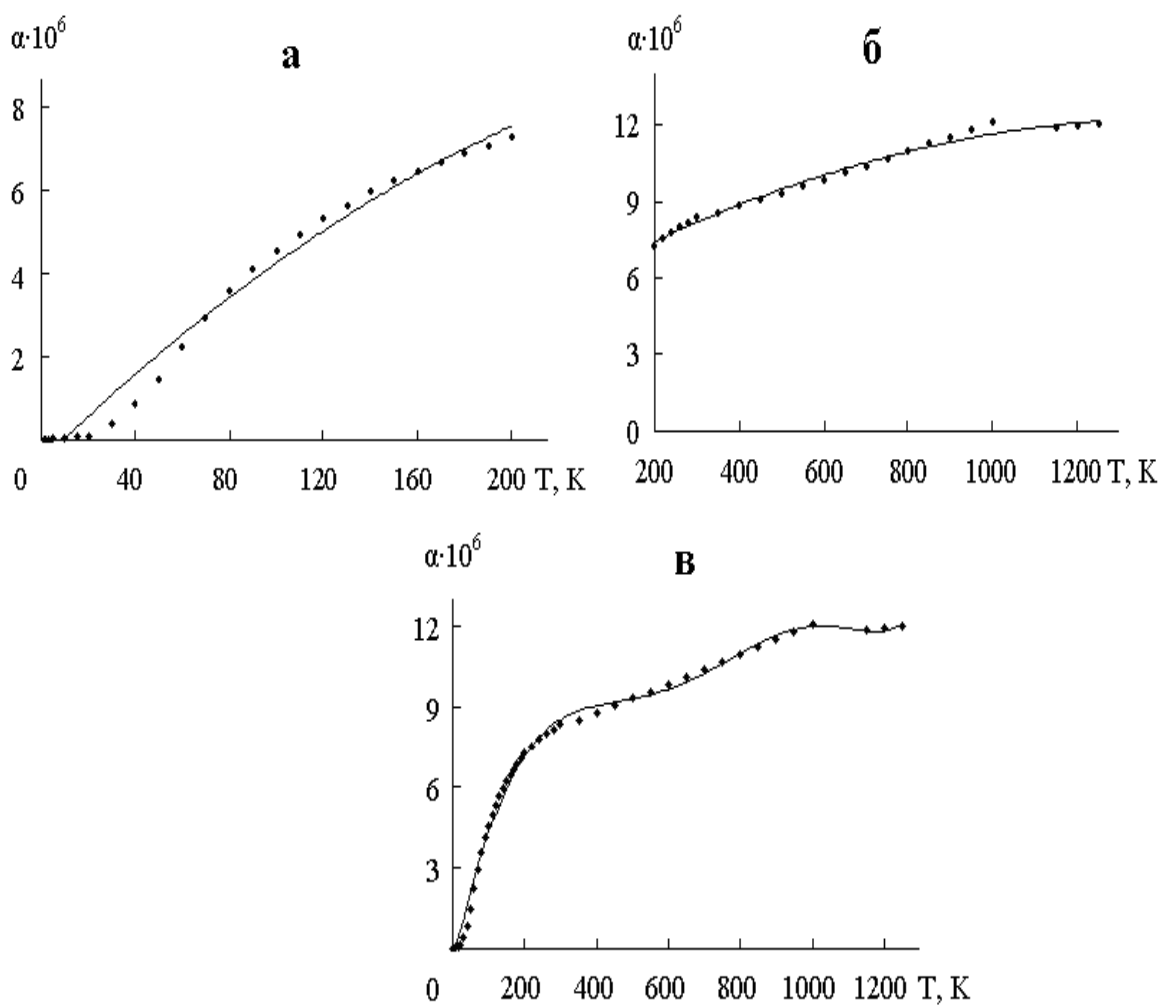


Рис. 4.4. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення титану ($Z = 22$).

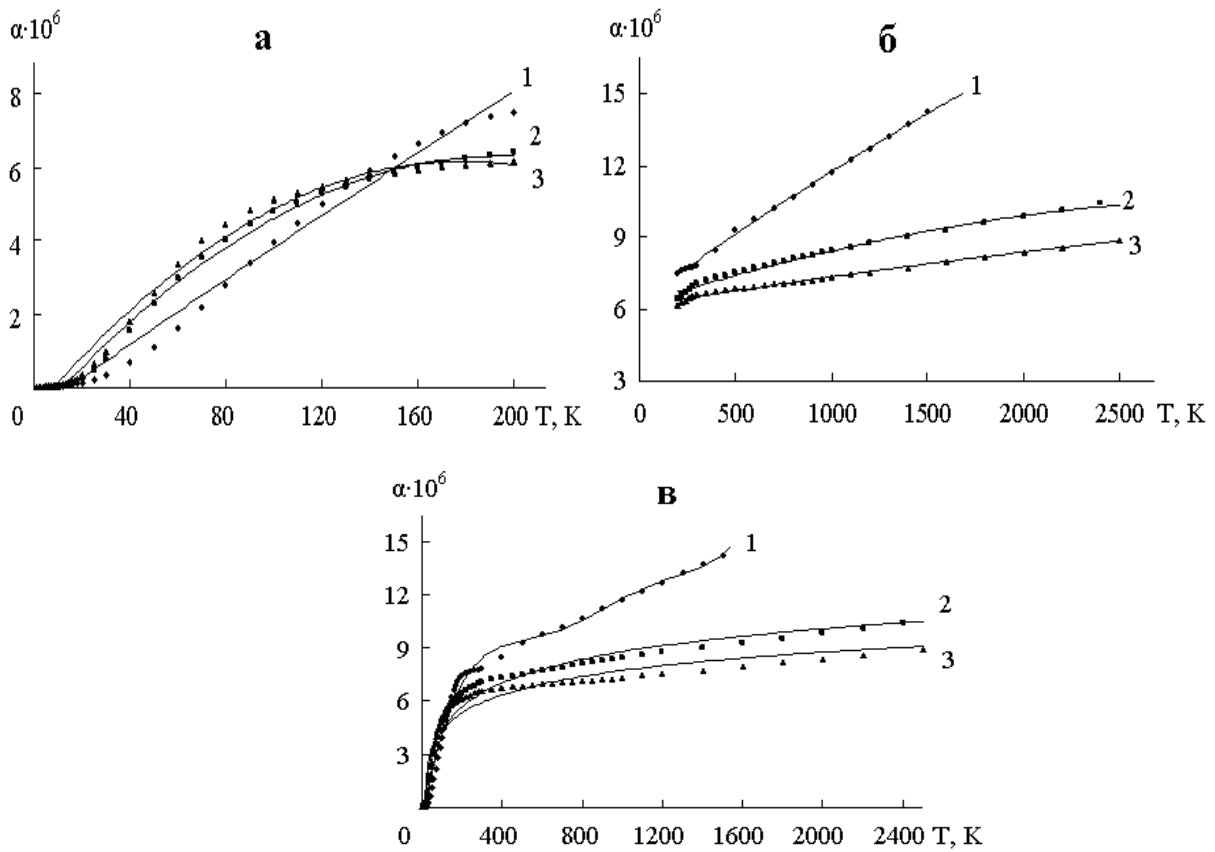


Рис. 4.5. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів: 1 – ванадію ($Z=23$), 2 – ніобію ($Z=41$), 3 – танталу ($Z=73$).

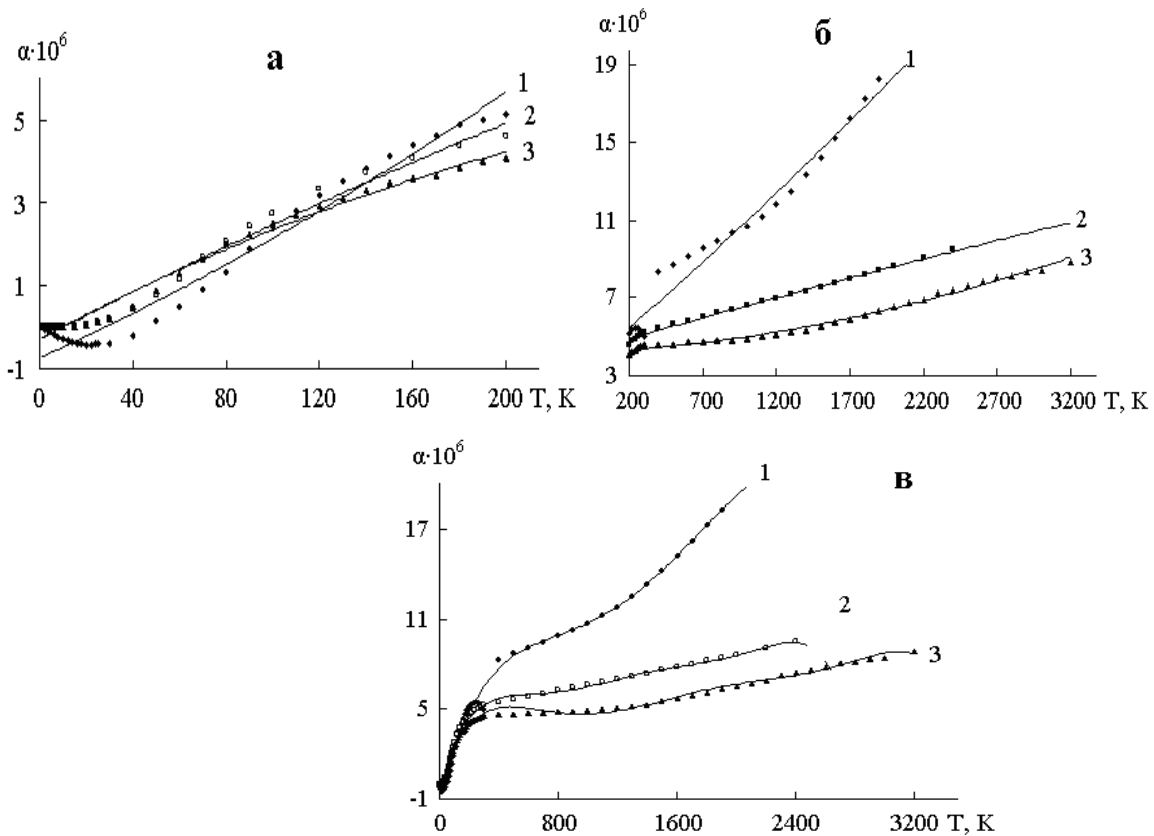


Рис. 4.6. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів: 1 – хрому ($Z=24$), 2 – молібдену ($Z=42$), 3 – вольфраму ($Z=74$).

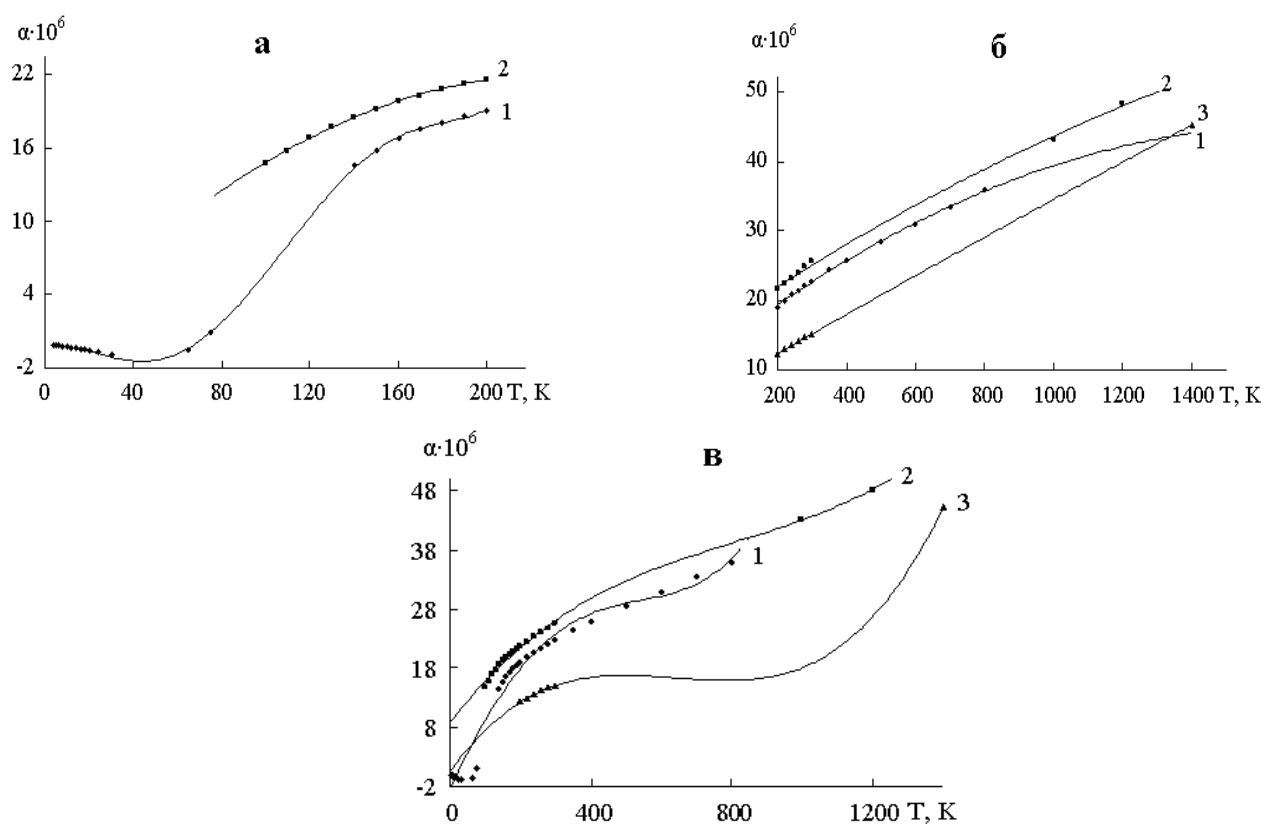


Рис. 4.7. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення: 1 – α -мангану ($Z=25$); 2 – β -мангану ($Z=25$); 3 – γ -мангану ($Z=25$).

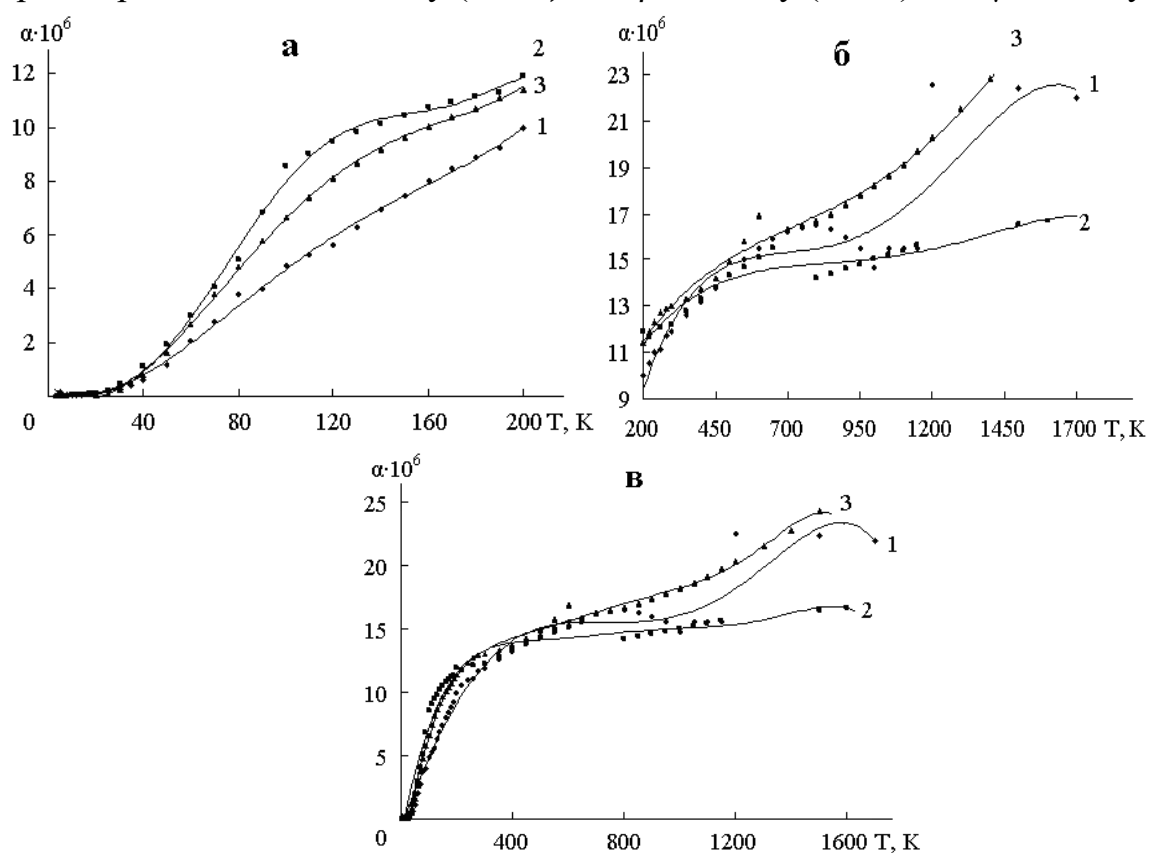


Рис. 4.8. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення: 1 – заліза, ($Z = 26$), 2 – кобальту ($Z = 27$), 3 – ніколу ($Z = 28$).

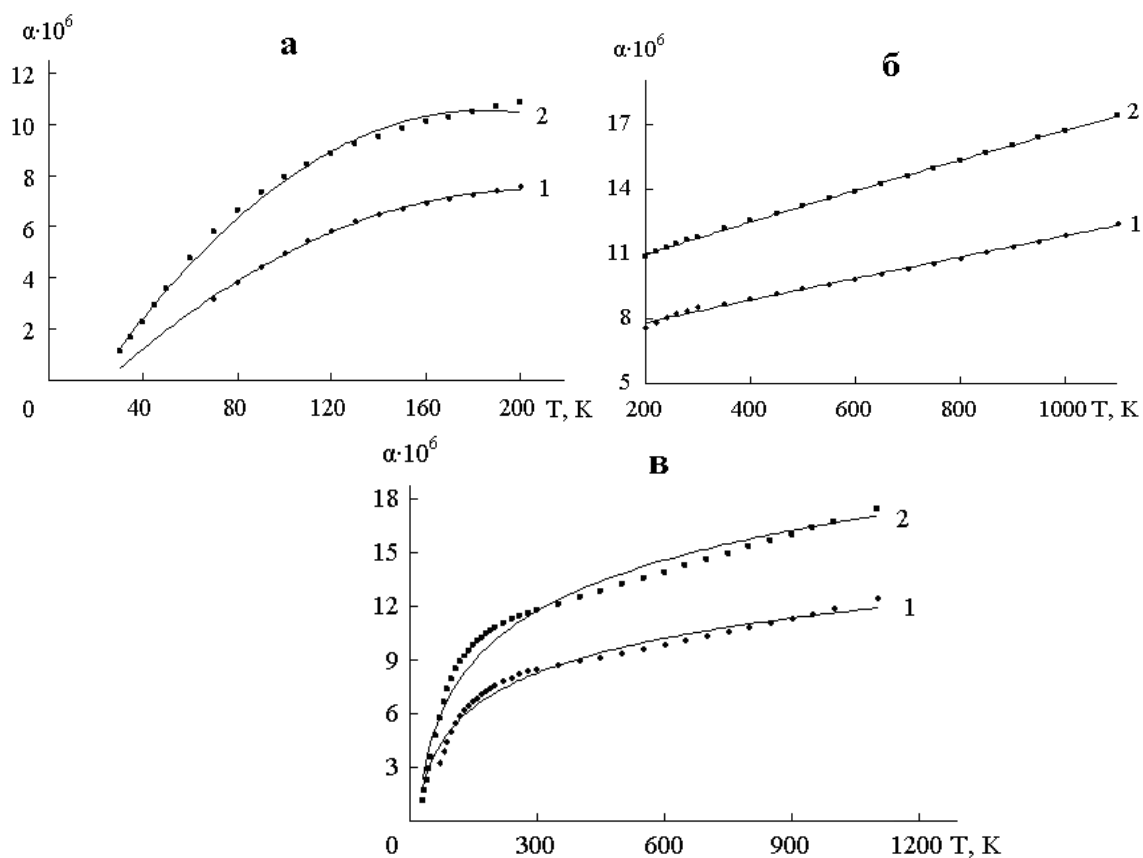


Рис. 4.9. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення для: 1 – родію ($Z = 45$), 2 – паладію ($Z = 46$).

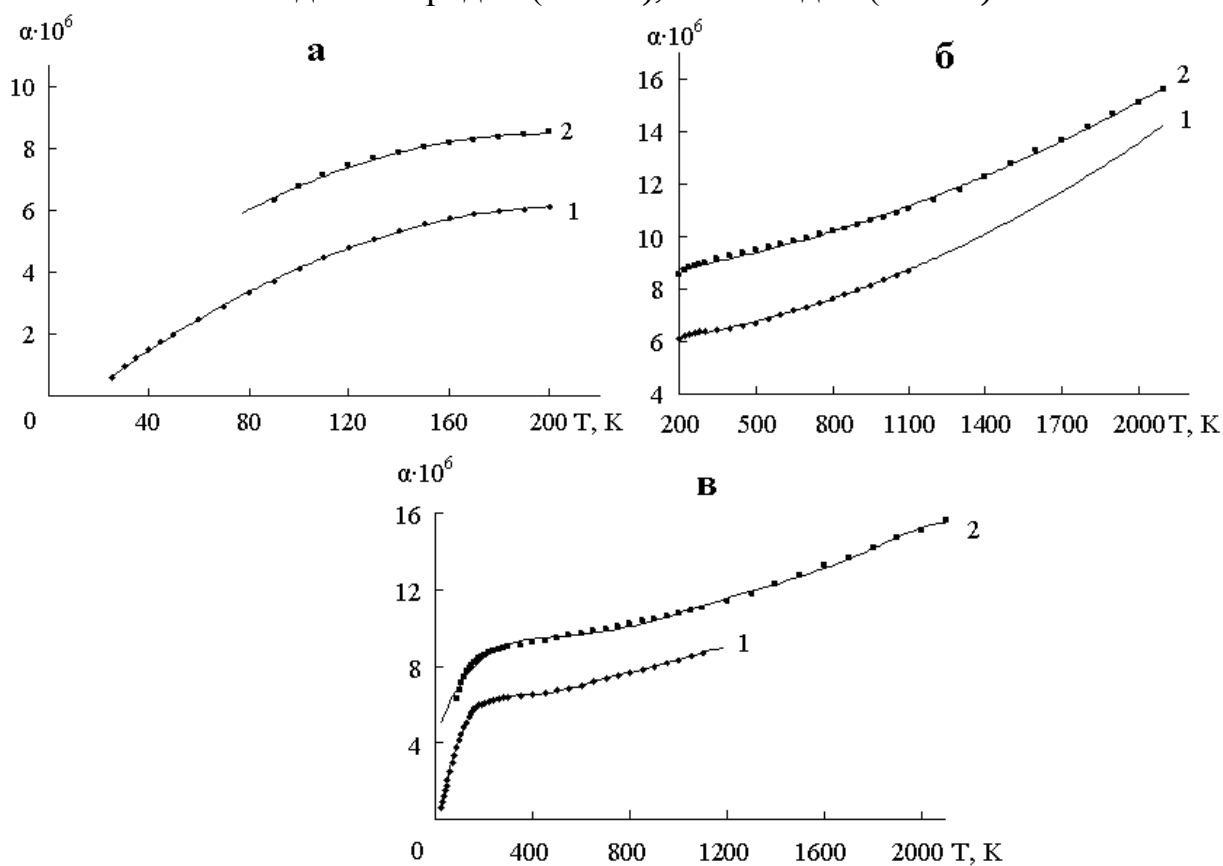


Рис. 4.10. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення для: 1 – іридію ($Z = 77$), 2 – платини ($Z = 78$).

4.2.2. Температурна залежність коефіцієнтів термічного розширення металів, виміряних паралельно та перпендикулярно до головної вісі кристалу

Під час дослідження монокристалів низької симетрії, для отримання повної характеристики теплового розширення, необхідно враховувати всі компоненти тензору теплового розширення (кількість незалежних тензорів залежить від кристалографічної симетрії кристалу) та провести відповідні виміри. Під час дослідження полікристалів отримуємо усереднений за кристалографічними напрямками коефіцієнт лінійного термічного розширення, який пов'язаний з компонентами тензора:

- для кубічної сингонії:

$$\alpha_{\text{ср}} = \alpha; \quad (4.20)$$

- для гексагональної, тригональної та тетрагональної сингоній:

$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_{\parallel} + 2\alpha_{\perp}), \quad (4.21)$$

де $\alpha_{\parallel}$, $\alpha_{\perp}$ – коефіцієнти теплового розширення, які виміряні паралельно та перпендикулярно до головної вісі кристалу;

для ромбічної сингонії:
$$\alpha_{\text{ср}} = \frac{1}{3}(\alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3), \quad (4.22)$$

де α_1 , α_2 , α_3 – коефіцієнти розширення, які виміряні паралельно до вісі другого порядку.

Об'ємний коефіцієнт термічного розширення β для всіх сингоній пов'язаний із середнім коефіцієнтом лінійного розширення так:

$$\beta = 3\alpha_{\text{ср}}. \quad (4.23)$$

Досліджували також температурну залежність коефіцієнтів теплового розширення металів, виміряних паралельно ($\alpha_{\parallel}$) та перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу.

1. На рис. 4.11 приведено залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ літію від температури (Т). Як видно з рис. 4.11, з підвищенням температури від 80 К до 130 К лінійний коефіцієнт теплового розширення літію, виміряний перпендикулярно до головної осі кристалу ($\alpha_{\perp}$), зростає інтенсивніше від $\alpha = 5,84 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 8,18 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення літію, виміряний паралельно до головної вісі кристалу ($\alpha_{\parallel}$), який із зростанням температури від 80 К до 130 К зростає від $\alpha = 3,97 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 5,68 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$. При цьому значення для $\alpha_{\parallel}$ нижчі, ніж для $\alpha_{\perp}$, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить лінійний характер.

2. На рис. 4.12 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ берилію від температури (Т). Як видно з рис. 4.12, зі

збільшенням температури від 80 К до 1200 К лінійного коефіцієнта теплового розширення берилію (крива 1), виміряний перпендикулярно до головної вісі кристалу ($\alpha_{\perp}$), зростає інтенсивніше від $\alpha = 0,70 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 23,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення берилію (крива 2), виміряний паралельно до головної вісі кристалу ($\alpha_{\parallel}$), який із зростанням температури від 80 К до 1200 К зростає від $\alpha = 0,17 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 19,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Залежність $\alpha \sim f(T)$ носить логаритмічний характер.

3. На рис. 4.13 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ магнію від температури (Т). Як видно з рис. 4.13, в інтервалі температур 5–40 К значення $\alpha_{\parallel}$ та $\alpha_{\perp}$ магнію збільшуються майже однаково: від $\alpha_{\perp} = 0,11 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1) та від $\alpha_{\parallel} = 0,007 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 3,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2). Зі збільшенням температури від 40 К до 280 К лінійний коефіцієнт теплового розширення магнію (крива 2), виміряний паралельно до головної вісі кристалу ($\alpha_{\parallel}$), зростає інтенсивніше від $\alpha = 3,20 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 26,80 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення магнію (крива 1), виміряний перпендикулярно до головної вісі кристалу ($\alpha_{\perp}$), який із зростанням температури від 40 К до 280 К зростає від $\alpha = 3,00 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 24,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Залежності $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ описуються поліномами шостого порядку.

4. На рис. 4.14 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ цинку та кадмію від температури (Т). Як видно з рис. 4.14, залежності $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ та $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ суттєво відрізняються. Так, з підвищенням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення, виміряний паралельно до головної вісі кристалів ($\alpha_{\parallel}$) цинку (крива 2) та кадмію (крива 2') інтенсивно зростає від $\alpha = 0,03 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 66,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\parallel} = 0,02 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 60,60 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) із збільшенням температури від $\sim 3 \text{ K}$ до температури піка максимального їх значення ($T_{\max} = 140 \text{ K}$ для цинку та $T_{\max} = 70 \text{ K}$ для кадмію). Після піку максимуму лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ незначно спадає від $\alpha_{\parallel} = 66,0 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 50,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\parallel} = 60,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 43,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) під час збільшення температури від $T_{\max}$ до 500–650 К. Лінійний коефіцієнт теплового розширення, виміряний перпендикулярно до головної вісі кристалів ($\alpha_{\perp}$) цинку (крива 1) та кадмію (крива 1') спочатку спадає від $\alpha_{\perp} = 0,003 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = -4,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\perp} = 0,004 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = -3,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) із збільшенням температури від $\sim 3 \text{ K}$ до температури піка мінімального їх значення ($T_{\min} = 35 \text{ K}$ для цинку та $T_{\min} = 22 \text{ K}$ для кадмію). Після піку мінімуму лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\perp}$ різко зростає від $\alpha_{\perp} = -4,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 27,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для цинку) та від $\alpha_{\perp} = -3,90 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 37,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для кадмію) під час збільшення температури від $T_{\min}$ до

500–650 К. Температурні залежності $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ цинку та кадмію в інтервалі температур від 3 К до 500–650 К описуються поліномами шостого порядку.

5. На рис. 4.15 приведені залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ скандію (рис. 4.15 а) та ітрію (рис. 4.15 б) від температури (Т). Аналіз цих результатів показує, що лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\perp}$ скандію значно зростає від $\alpha_{\perp} = 7,61 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 12,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 300 К до 1250 К (рис. 4.15 а, крива 1), в той час як лінійний коефіцієнт теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ скандію із збільшенням температури від 300 до 1250 К майже не змінюється від $\alpha_{\parallel} = 15,1 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 17,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.15 а, крива 2). Для ітрію спостерігається зростання $\alpha_{\perp}$ від $\alpha_{\perp} = 0,1 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 4,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.15 б, крива 1) та різке зростання $\alpha_{\parallel}$ від $\alpha_{\parallel} = 0,1$ до $\alpha_{\parallel} = 18,4 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (рис. 4.15 б, крива 2) із зростанням температури від ~ 10 К до 200 К. В інтервалі температур 200–1050 К $\alpha_{\perp}$ (рис. 4.15 б, крива 1) та $\alpha_{\parallel}$ (рис. 4.15 б, крива 2) із збільшенням температури змінюються незначно. Для обох металів значення $\alpha_{\perp}$ значно нижчі, ніж для та $\alpha_{\parallel}$.

6. На рис. 4.16 приведено залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ β -стануму від температури (Т). зростає інтенсивніше від $\alpha_{\parallel} = 0,08 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 41,40 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж коефіцієнт лінійного термічного розширення $\alpha_{\perp}$ β -стануму (крива 1), який із збільшенням температури від 4 К до 500 К зростає від $\alpha_{\perp} = -0,01 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 20,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. Отже, значення $\alpha_{\perp}$ β -стануму нижчі, ніж значення $\alpha_{\parallel}$ цього ж металу, а залежності $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ описуються поліномами шостого порядку.

7. На рис. 4.17 приведено залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ бісмуту від температури (Т). Як видно з рис. 4.17, зі збільшенням температури від 3 К до 50 К лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ бісмуту (крива 2), зростає інтенсивніше від $\alpha_{\parallel} = 0,054 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 16,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, ніж лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ бісмуту (крива 1), який із збільшенням температури від 3 К до 80 К зростає від $\alpha_{\perp} = 0,01 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 9,16 \cdot 10^{-6}$. В інтервалі температур від 50–80 К до 500 К $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ змінюються незначно: від $\alpha_{\parallel} = 16,0 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 17,50 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2) та від $\alpha_{\perp} = 9,16 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 11,90 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1). Як і в попередньому випадку значення $\alpha_{\perp}$ нижчі, ніж значення $\alpha_{\parallel}$ цього ж металу, а залежності $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ носять поліноміальний характер.

8. На рис. 4.18 приведено залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення $\alpha_{\perp}$ та $\alpha_{\parallel}$ рутенію (рис. 4.18 а) та осмію (рис. 4.18 б) від температури (Т). Як видно з рис. 4.18 а, зі збільшенням температури від 140 К до 2400 К $\alpha_{\parallel}$ та $\alpha_{\perp}$ рутенію різко зростають: від $\alpha_{\perp} = 4,60 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 15,72 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1) та від $\alpha_{\parallel} = 5,50 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 20,99 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2). Як видно з рис. 4.18 б, лінійні коефіцієнти теплового розширення $\alpha_{\parallel}$ та $\alpha_{\perp}$ осмію незначно зростають:

від $\alpha_{\perp} = 3,97 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\perp} = 5,68 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 1) та від $\alpha_{\parallel} = 5,84 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha_{\parallel} = 8,18 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 2) із збільшенням температури від 300 К до $T = 800 \text{ К}$. Для обох металів значення $\alpha_{\perp}$ нижчі, ніж значення $\alpha_{\parallel}$, а залежності $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ та $\alpha_{\parallel} \sim f(T)$ описуються поліномами другого порядку.

4.2.3. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів від температури

За даними [127] побудовано температурні залежності стопів відносно коефіцієнта лінійного термічного розширення.

1. На рис. 4.19 приведено залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення (α) стопів алюмінію з різними інгредієнтами (легуючими первнями) від температури (T). Як видно з рис. 4.19, зі зростанням температури від $\sim 225 \text{ К}$ до $T = 700 \text{ К}$ коефіцієнт лінійного термічного розширення стопів алюмінію лінійно зростає. Найвищі його значення спостерігаються у стопу $\text{Al} + 5\%\text{Mg}$, а найнижчими значеннями α має стоп $\text{Al} + 2\%\text{Mo}$.

2. На рис. 4.20 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів титану: $\text{Ti} + 20\%\text{Zr}$; $\text{Ti} + 50\%\text{Zr}$; $\text{Ti} + 2\%\text{Mo}$ від температури (T). Як видно з рис. 4.20, коефіцієнт лінійного термічного розширення усіх стопів титану зростає зі збільшенням температури. Найвищі його значення спостерігаються у стопу $\text{Ti} + 2\%\text{Mo}$, а найнижчі – у стопу $\text{Ti} + 50\%\text{Zr}$ у всьому інтервалі температур. Залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

3. На рис. 4.21 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів цирконію та гафнію від температури (T). Як видно з рис. 4.21, із збільшенням температури від 293 К до $T \approx 2000 \text{ К}$ лінійний коефіцієнт розширення стопу $\text{Hf} + 2\%\text{Zr}$ зростає інтенсивніше від $\alpha = 7,9 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 11,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (крива 3), ніж лінійний коефіцієнт теплового розширення стопів цирконію: від $\alpha = 5,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,8 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для стопу $\text{Zr} + 6\text{--}12\%\text{Ti}$ (крива 1) та від $\alpha = 6,8 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 7,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ для стопу $\text{Zr} + 25\%\text{Ti}$ (крива 2) зі збільшенням температури від 293 К до 1000 К. Як і в попередньому випадку, залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

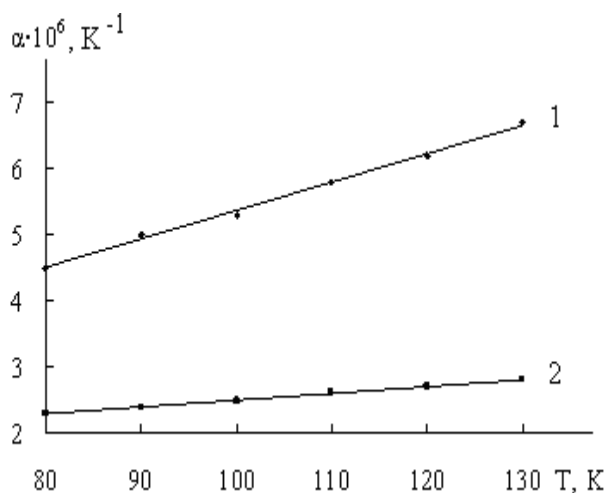


Рис. 4.11. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення літію від температури, виміряного: 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

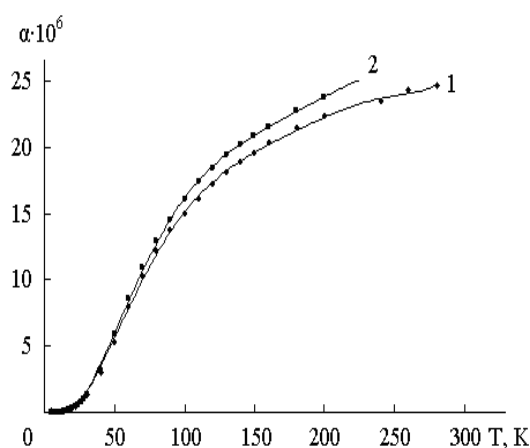


Рис. 4.13. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення магнію від температури, виміряного: 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

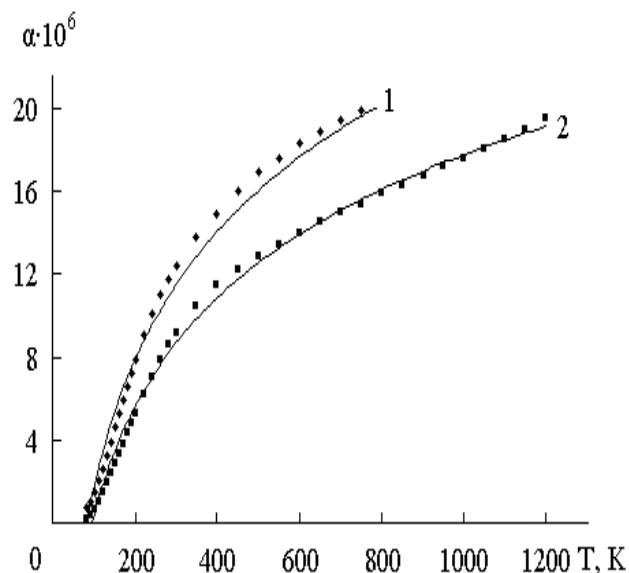


Рис. 4.12. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення берилію від температури, виміряного: 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

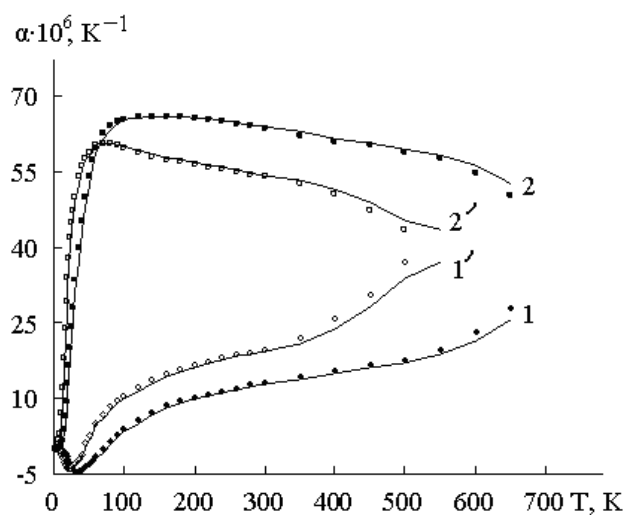


Рис. 4.14. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення цинку (1,2) та кадмію (1',2') від температури, виміряного: 1,1' – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2,2' – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

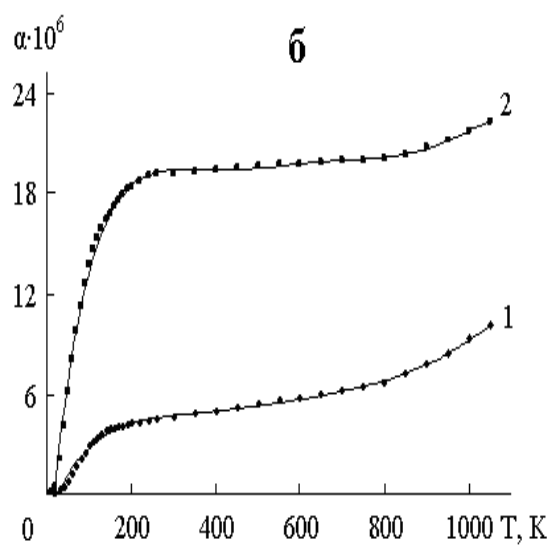
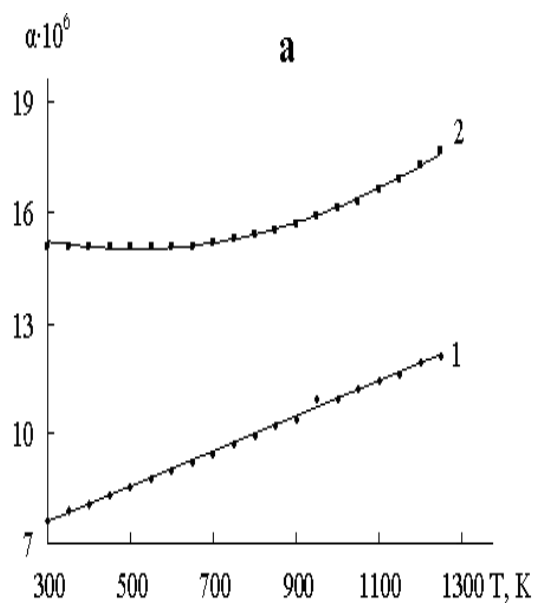


Рис. 4.15. Температурна залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення скандію ($Z=21$) (а) та ітрію ($Z=39$) (б): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу, 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

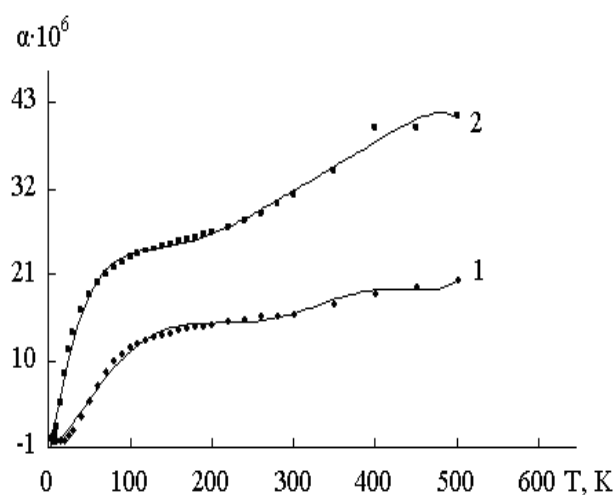


Рис. 4.16. Температурна залежність лінійного коефіцієнту теплового розширення β -олова ($Z = 50$): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

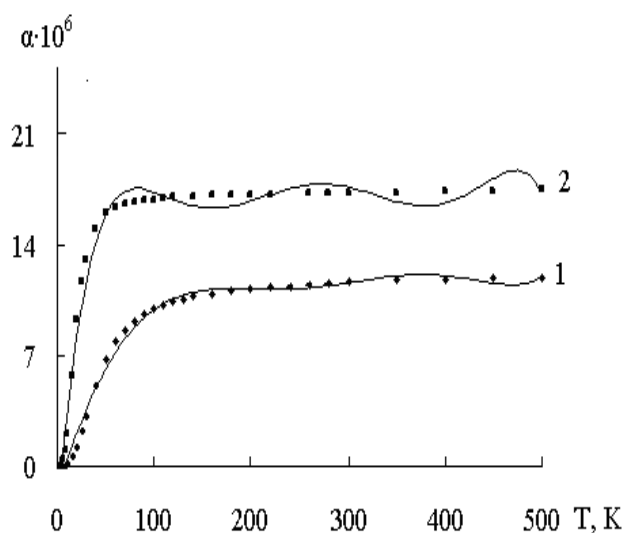


Рис. 4.17. Температурна залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення бісмуту ($Z = 83$): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

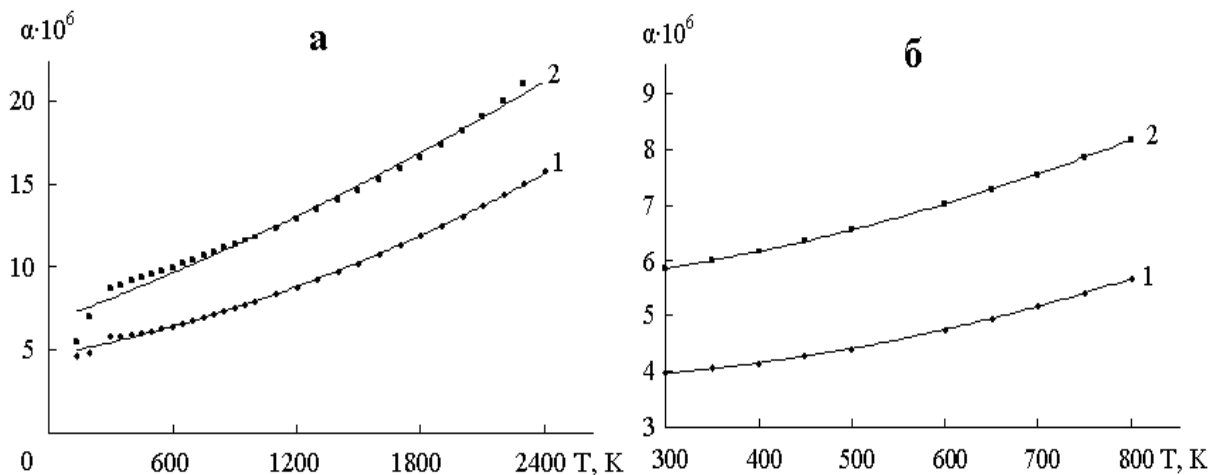


Рис. 4.18. Температурна залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення рутенію ($Z = 44$) (а) та осмію ($Z = 76$) (б): 1 – перпендикулярно ($\alpha_{\perp}$) до головної вісі кристалу; 2 – паралельно ($\alpha_{\parallel}$) до головної вісі кристалу.

4. На рис. 4.22 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів ванадію від температури (T). Як видно з рис. 4.22, лінійний коефіцієнт теплового розширення обох стопів ванадію незначно зростає зі збільшенням температури. Вищі його значення характерні для стопу $V + 20\%Ti$ (крива 1). Залежність $\alpha \sim f(T)$ стопу $V + 20\%Ti$ описується поліномом другого порядку, а залежність $\alpha \sim f(T)$ стопу $V + 40\%Mo$ – поліномом третього порядку.

5. На рис. 4.23 приведено залежність лінійний коефіцієнт теплового розширення (α) стопів ніобію від температури (T). Як видно з рис. 4.22, лінійний коефіцієнт теплового розширення усіх стопів ніобію зростає зі збільшенням температури. Найвищі його значення спостерігаються у стопу $Nb + 20\%U$, а найнижчі – у стопу $Nb + 20\%Mo$ у всьому інтервалі температур. Залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

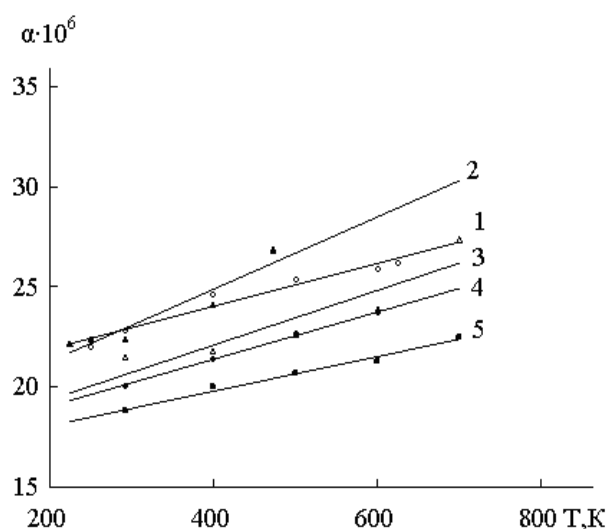


Рис. 4.19. Температурні залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення алюмінієвих сплавів: 1 – Al + 4% Cu; 2 – Al + 5%Mg; 3 – Al + 1,5%Zr; 4 – Al + 10%Si; 5 – Al + 2%Mo.

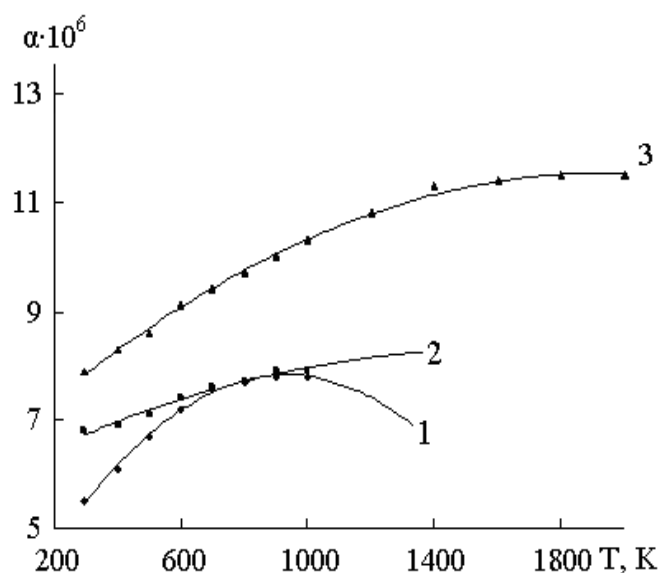


Рис. 4.21. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення сплавів цирконію та гафнію від температури: 1 – Zr + 6-12%Ti; 2 – Zr + 25%Ti; 3 – Hf + 2%Zr.

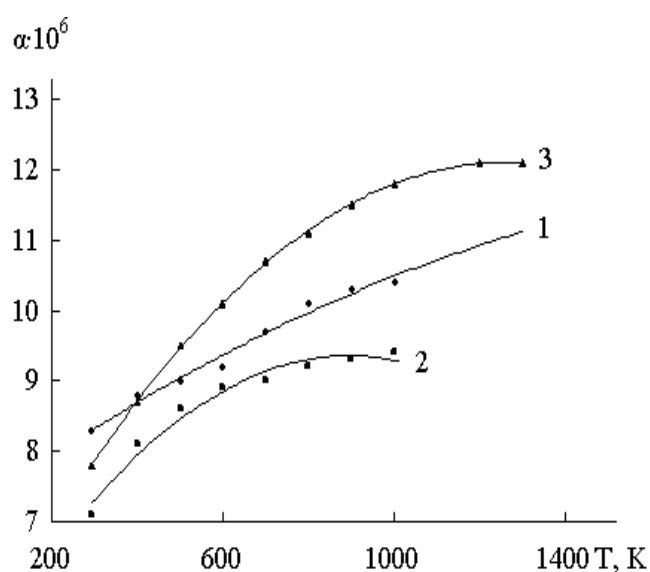


Рис. 4.20. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення титанових сплавів від температури: 1 – Ti + 20%Zr; 2 – Ti + 50%Zr ; 3 – Ti + 2%Mo.

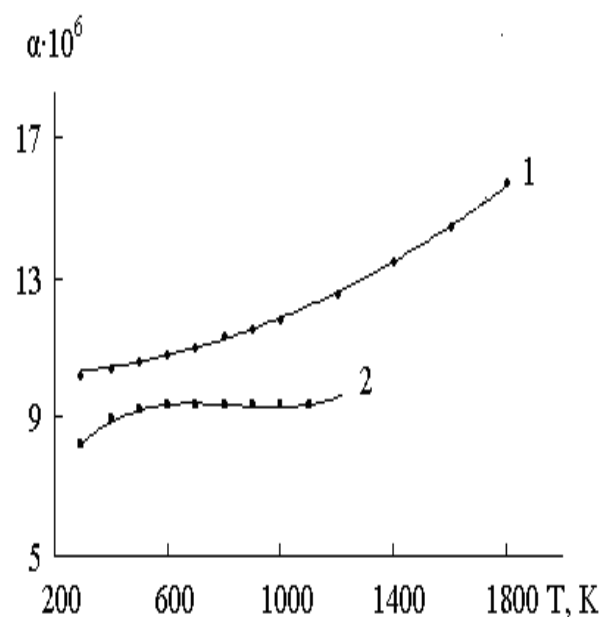


Рис. 4.22. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення сплавів ванадію від температури: 1 – V + 20%Ti; 2 – V + 40%Mo.

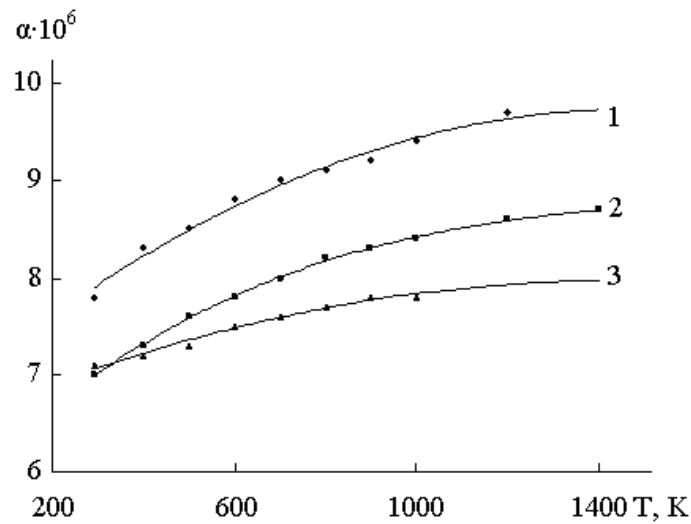


Рис. 4.23. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів ніобію від температури: 1 – Nb + 20%U; 2 – Nb + 1%Zr; 3 – Nb + 20%Mo.

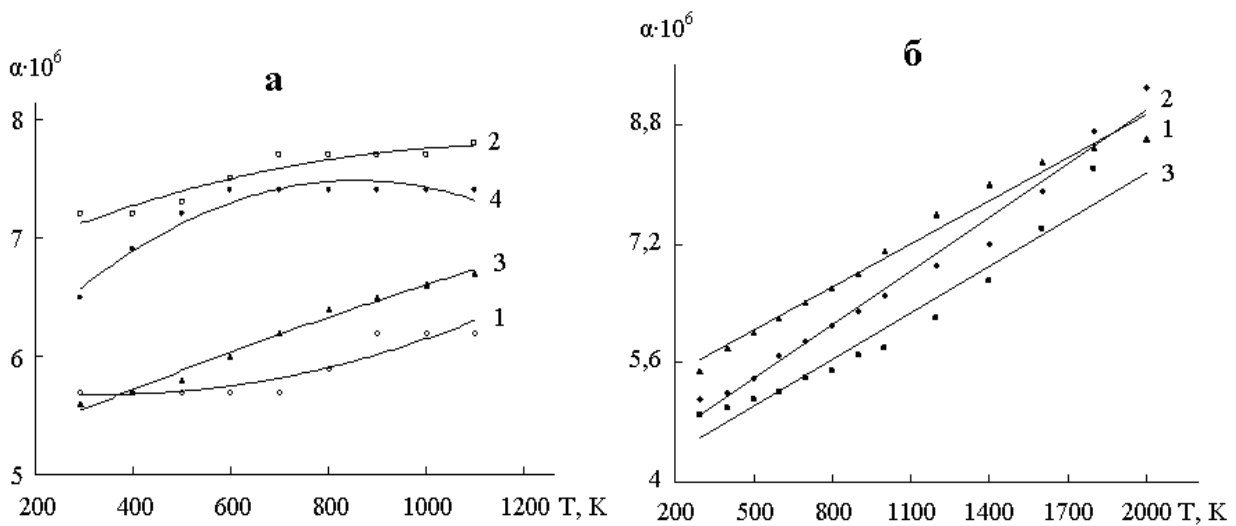


Рис.4.24. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів молібдену від температури: а) в інтервалі температур 293–1100 К: 1 – Мо + 20%Nb; 2 – Мо + 50%Nb; 3 – Мо + 10%V; 4 – Мо + 20%V б) в інтервалі температур 293–2000 К: 1 – Мо + 0,5%Ta; 2 – Мо + 50%Re; 3 – Мо + 30%W.

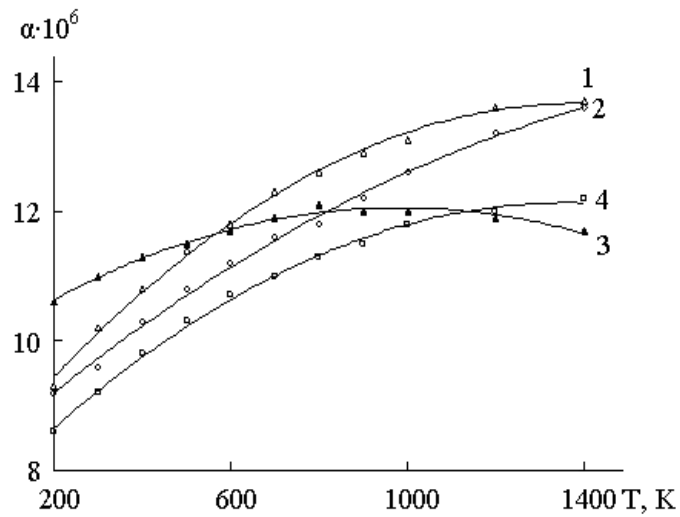


Рис. 4.25. Залежність коефіцієнта лінійного термічного розширення мартенситних, мартенситно-феритних і феритних криць від температури:

1 – X5M [Fe + 0,1%C + 18%Cr + 9%Ni + (<1,5%)Ti]; 2 – 4X13 [Fe + 0,4%C + 13%Cr]; 3 – 2X1213МБФР [Fe + 1,2%C + 18%Cr + 10%Ni + (<1,5%)Ti]; 4 – 1X12В2МФ [Fe + 17%Cr + 13%Ni + 2%Mo + (<1,5%)Ti].

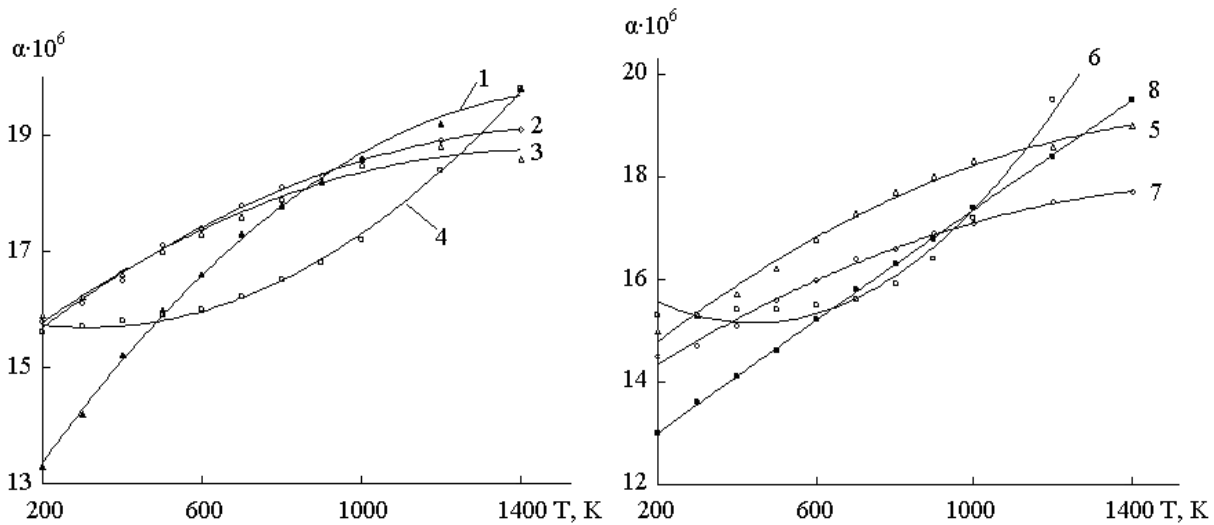


Рис. 4.26. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення нержавіючих, жаростійких та жароміцних криць від температури:

1 – 1X18Н9Т3; 2 – 0X18Н12Б; 3 – X18Н10Т; 4 – X23Н18; 5 – X17Н13М2Т; 6 – ХН35ВТ; 7 – X16Н25М6; 8 – X22Н26.

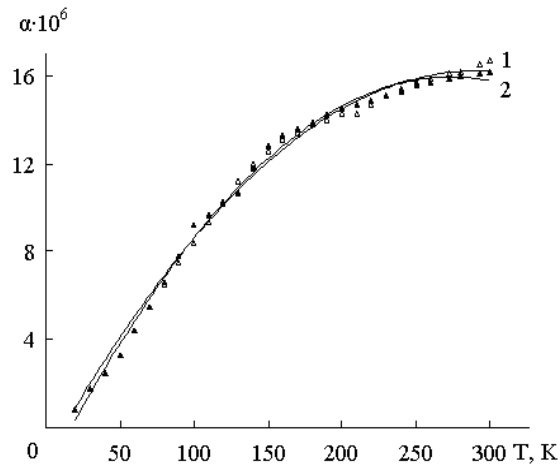


Рис.4.27. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення аустенітних криць від температури 1 – 12X18H9T; 2 – 12X18H10T.

6. На рис. 4.24 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) стопів молібдену від температури (T) в інтервалі температур 293–1100 К (рис. 4.24 а) та в інтервалі температур 293–2000 К (рис. 4.24 б). Як видно з рис. 4.24 а, лінійний коефіцієнт теплового розширення усіх стопів молібдену (Mo+20%Nb; Mo+50%Nb; Mo+10%V; Mo+20%V) незначно зростає зі збільшенням температури. Вищі його значення характерні для стопу Mo+50%Nb (крива 2). Чим вищий вміст наповнювача, тим вищі значення α (криві 1,2 та 3,4). Залежність $\alpha \sim f(T)$ для даних стопів молібдену описується поліномом другого порядку. Як видно з рис. 4.24 б, лінійний коефіцієнт теплового розширення стопів молібдену (Mo+0,5%Ta, Mo+50%Re, Mo+30%W) різко зростає зі збільшенням температури, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить лінійний характер.

7. На рис. 4.25 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) мартенситних, мартенситно-феритних і феритних криць марки: X5M, 4X13, 2X1213МБФР, 1X12В2МФ від температури (T). З рис. 4.25 видно, що зі збільшенням температури лінійного коефіцієнта теплового розширення цих криць зростає, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить нелінійний характер. Найвищі його значення спостерігаються у криці X5M в інтервалі температур 600–1400 К.

8. На рис. 4.26 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) нержавіючих, жаростійких та жароміцних криць марки: 1X18H9T3, 0X18H12Б, X18H10T, X23H18, X17H13M2T, ХН35ВТ, X16H25M6, X22H26 від температури (T). З рис. 4.26 видно, що зі зростанням температури лінійний коефіцієнт теплового розширення цих криць збільшується, а залежність $\alpha \sim f(T)$ носить нелінійний характер.

9. На рис. 4.27 приведено залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення (α) австенітних криць марки: 12X18H9T та 12X18H10T від температури (T). Як видно з рис. 4.27, лінійний коефіцієнт теплового розширення даних криць з підвищенням температури від 20–80 K до $T = 300$ K інтенсивно зростає від $\alpha = 0,8 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для криці 12X18H9T) та від $\alpha = 6,5 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 16,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ (для криці 12X18H10T). Як і в попередніх випадках, залежність $\alpha \sim f(T)$ описується поліномом другого порядку.

4.2.4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури (регресійна аналіза)

Шукали апроксимацію $\alpha \sim f(T)$, $\alpha_{II} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ у вигляді поліному першого ($y=ax+b$), другого ($y=ax^2+bx+c$), третього ($y=ax^3+bx^2+cx+d$) та шостого порядків ($y=ax^6+bx^5+cx^4+dx^3+ex^2+fx+h$) та у вигляді $y = a \ln(x)+b$, де $y=\alpha$, α_{II} , $\alpha_{\perp}$, $x=T$. Ступінь адекватності поліномів експериментальним даним оцінювали за коефіцієнтом апроксимації R^2 : Результати регресійної аналізи зведено у табл. 4.1 для металів та у табл. 4.2 для стопів. Як видно з табл. 4.1, у всіх металів для залежностей $\alpha \sim f(T)$, $\alpha_{II} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ існує надійний кореляційний зв'язок при апроксимації як поліномом другого порядку, так і поліномом шостого порядку, а також логаритмічною функцією (окрім α -, β -, γ -мангану, залежність $\alpha \sim f(T)$ яких апроксимується поліномом четвертого і третього порядків та літію і скандію, залежність $\alpha_{II} \sim f(T)$ та $\alpha_{\perp} \sim f(T)$ яких носить лінійний характер). Як видно з табл. 4.2, у більшості стопів для залежностей $\alpha \sim f(T)$ існує надійний кореляційний зв'язок при апроксимації як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку (окрім, стопу ванадію V+40%Mo, залежність $\alpha \sim f(T)$ якого апроксимується поліномом третього порядку).

4.2.5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома первня та його порядкового номера в Періодичній системі первнів (кореляційна аналіза)

У табл. 4.3 зведено значення коефіцієнта лінійного теплового розширення за температури 100, 200; 300; та 800 K, а також порядковий номер Z та радіус атома r_A для 30 металів [127].

На рис. 4.28–4.31 приведено залежності лінійного коефіцієнта розширення 30 металів [127] від порядкового номера (Z) та радіусу атома (r_A) за температури 100, 200; 300 та 800 K. Як видно з рис. 4.28–4.31, між лінійним коефіцієнтом теплового розширення, радіусом атома та порядковим номером первня металу у Періодичній системі первнів немає лінійного зв'язку за температур 100, 200; 300 та 800 K.

У табл. 4.4 зведено результати перевірки нульової гіпотези H_0 рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції залежностей $\alpha = f(Z)$ та $\alpha = f(r_A)$. Як видно з табл. 4.4, ступінь лінійності для кореляційного зв'язку «лінійного коефіцієнта теплового розширення α від порядкового номера первня Z у Періодичній системі первнів» складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,70-1,30$; $\xi_2(t) = 0,68-1,38$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,69-1,35$ (для всіх температур);

- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,55-1,02$; $\xi_2(t) = 0,50-1,02$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,52-1,03$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_1(r) = 0,77-1,42$; $\xi_1(t) = 0,73-1,48$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,74-1,46$ (для всіх температур);

- для $\alpha = 0,01$ $\xi_1(r) = 0,99-1,82$; $\xi_1(t) = 0,98-2,00$; $\xi_1(\dot{Z}) = 0,97-1,92$ (для всіх температур).

Таблиця 4.1

Поліноміальна та логаритмічна моделі залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури

	Метали	Рівняння апроксимації	R^2
α	Натрій	$y = -0,0005x^2 + 0,3517x + 16,133$	0,9865
	Калій	$y = 0,0008x^2 - 0,219x + 77,198$	0,9822
	Мідь	$y = 4,9662 \ln(x) - 12,301$	0,9604
	Срібло	$y = 5,3629 \ln(x) - 11,653$	0,9677
	Золото	$y = 3,6279 \ln(x) - 6,7154$	0,9694
	Кальцій	$y = 6,6744 \ln(x) - 14,723$	0,9551
	Алюміній	$y = 8,7491 \ln(x) - 27,303$	0,9657
	Титан	$y = 9 \cdot 10^{-17}x^6 - 3 \cdot 10^{-13}x^5 + 3 \cdot 10^{-10}x^4 - 5 \cdot 10^{-9}x^3 - 0,0001x$	0,9952
	Цирконій	$y = -3 \cdot 10^{-16}x^6 + 1 \cdot 10^{-12}x^5 - 2 \cdot 10^{-9}x^4 + 1 \cdot 10^{-6}x^3 - 0,0005x^2 + 0,0955$	
	Ванадій	$y = 8 \cdot 10^{-18}x^6 - 6 \cdot 10^{-15}x^5 - 7 \cdot 10^{-11}x^4 + 2 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0002$	0,9918
	Ніобій	$y = 1,915 \ln(x) - 4,4421$	0,9679
	Тантал	$y = 1,4681 \ln(x) - 2,42$	0,9242
	Хром	$y = 2 \cdot 10^{-19}x^6 + 1 \cdot 10^{-17}x^5 - 9 \cdot 10^{-12}x^4 + 4 \cdot 10^{-8}x^3 - 5 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0377x - 0,9223$	0,9937
	Молібден	$y = -3 \cdot 10^{-18}x^6 + 2 \cdot 10^{-14}x^5 - 7 \cdot 10^{-11}x^4 + 1 \cdot 10^{-7}x^3 - 9 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0387x - 0,4107$	0,9947
	Вольфрам	$y = -8 \cdot 10^{-19}x^6 + 8 \cdot 10^{-15}x^5 - 3 \cdot 10^{-11}x^4 + 7 \cdot 10^{-8}x^3 - 7 \cdot 10^{-5}$	0,9939
	α -манган	$y = 1 \cdot 10^{-10}x^4 - 2 \cdot 10^{-8}x^3 - 0,0002x^2 + 0,1343x -$	0,9765
	β -манган	$y = 3 \cdot 10^{-8}x^3 - 7 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0762x + 8,802$	0,9978
	γ -манган	$y = 7 \cdot 10^{-8}x^3 - 0,0001x^2 + 0,084x + 0,4913$	1
	Залізо	$y = -3 \cdot 10^{-18}x^6 - 3 \cdot 10^{-15}x^5 + 2 \cdot 10^{-11}x^4 + 1 \cdot 10^{-8}x^3 - 8 \cdot 10^{-5}$	0,9843
	Кобальт	$y = -5 \cdot 10^{-17}x^6 + 3 \cdot 10^{-13}x^5 - 6 \cdot 10^{-10}x^4 + 6 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0004$	0,9838
	Нікол	$y = -8 \cdot 10^{-17}x^6 + 4 \cdot 10^{-13}x^5 - 9 \cdot 10^{-10}x^4 + 9 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0005$	0,9966
	Родій	$y = 2,7981 \ln(x) - 7,6775$	0,9748
	Паладій	$y = 4,0993 \ln(x) - 11,642$	0,9737

Продовження табл. 4.1

	Іридій	$y = -1 \cdot 10^{-16}x^6 + 5 \cdot 10^{-17}x^5 - 9 \cdot 10^{-10}x^4 + 8 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0004x^2 + 0,0866x - 1,4462$	0,999
	Платина	$y = -5 \cdot 10^{-18}x^6 + 4 \cdot 10^{-14}x^5 - 1 \cdot 10^{-10}x^4 + 1 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0001x^2 + 0,0372x + 4,177$	0,9965
α II	Літій	$y = 0,01x + 1,5$	1
	Берилій	$y = 7,5391 \ln(x) - 34,297$	0,9951
	Магній	$y = 2 \cdot 10^{-12}x^6 - 2 \cdot 10^{-9}x^5 + 7 \cdot 10^{-7}x^4 - 0,0001x^3 + 0,0118x^2$	0,9997
	Цинк	$y = -1 \cdot 10^{-13}x^6 + 2 \cdot 10^{-10}x^5 - 2 \cdot 10^{-7}x^4 + 8 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,0191x^2$	0,9826
	Кадмій	$y = -8 \cdot 10^{-13}x^6 + 1 \cdot 10^{-9}x^5 - 9 \cdot 10^{-7}x^4 + 0,0003x^3 - 0,0427x^2$	0,9793
	Скандій	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0048x + 16,255$	0,9945
	Ітрій	$y = -6 \cdot 10^{-16}x^6 + 2 \cdot 10^{-12}x^5 - 4 \cdot 10^{-9}x^4 + 3 \cdot 10^{-6}x^3 - 0,0013x^2$	0,9964
	β-олово	$y = -1 \cdot 10^{-13}x^6 + 2 \cdot 10^{-10}x^5 - 1 \cdot 10^{-7}x^4 + 4 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,008x^2$	0,9964
	Бісмут	$y = -2 \cdot 10^{-13}x^6 + 3 \cdot 10^{-10}x^5 - 2 \cdot 10^{-7}x^4 + 6 \cdot 10^{-5}x^3 - 0,0099x^2$	0,9854
	Рутеній	$y = 6 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0046x + 6,6646$	0,9859
α I	Осмій	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0004x + 5,3745$	0,9999
	Літій	$y = 0,0431x + 1,0533$	0,9966
	Берилій	$y = 8,8702 \ln(x) - 39,077$	0,9926
	Магній	$y = 2 \cdot 10^{-12}x^6 - 2 \cdot 10^{-9}x^5 + 7 \cdot 10^{-7}x^4 - 0,0001x^3 + 0,0109x^2$	0,9996
	Цинк	$y = 5 \cdot 10^{-14}x^6 - 1 \cdot 10^{-10}x^5 + 7 \cdot 10^{-8}x^4 - 3 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0047x^2$	0,9883
	Кадмій	$y = 3 \cdot 10^{-13}x^6 - 4 \cdot 10^{-10}x^5 + 2 \cdot 10^{-7}x^4 - 7 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0082x^2$	0,9879
	Скандій	$y = 0,0048x + 6,1488$	0,9984
	Ітрій	$y = -1 \cdot 10^{-16}x^6 + 5 \cdot 10^{-13}x^5 - 8 \cdot 10^{-10}x^4 + 6 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0003x^2$	0,9947
	β-Станум	$y = 1 \cdot 10^{-13}x^6 - 2 \cdot 10^{-10}x^5 + 9 \cdot 10^{-8}x^4 - 2 \cdot 10^{-5}x^3 + 0,0022x^2$	0,9933
	Бісмут	$y = 3 \cdot 10^{-14}x^6 - 4 \cdot 10^{-11}x^5 + 1 \cdot 10^{-8}x^4 - 7 \cdot 10^{-7}x^3 - 0,0009x^2$	0,9922
	Рутеній	$y = 9 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0024x + 4,6694$	0,998
	Осмій	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0009x + 3,8934$	1

Таблиця 4.2

Математичні моделі залежностей лінійного коефіцієнта теплового розширення стопів від температури

Стопи	Рівняння апроксимації	R ²
Al + 4%Cu	$y = 0,0107x + 19,718$	0,9508
Al + 5%Mg	$y = 0,018x + 17,692$	0,8947
Al + 1,5%Zr	$y = 0,0136x + 16,635$	0,831
Al + 10%Si	$y = 0,0119x + 16,661$	0,9974
Al + 2%Mo	$y = 0,0086x + 16,379$	0,9857
Ti + 20%Zr	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0043x + 7,1237$	0,9827
Ti + 50%Zr	$y = -6 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0104x + 4,7277$	0,9714
Ti + 2%Mo	$y = -5 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0116x + 4,8142$	0,9998
Hf + 2%Zr	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0053x + 6,3713$	0,9973

Продовження табл. 4.2

Zr + 6-12%Ti	$y = -6 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0109x + 2,7582$	0,9964
Zr + 25%Ti	$y = -9 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0029x + 5,9463$	0,9791
V + 20%Ti	$y = 2 \cdot 10^{-6}x^2 - 3 \cdot 10^{-5}x + 10,15$	0,9988
V + 40%Mo	$y = 9 \cdot 10^{-9}x^3 - 2 \cdot 10^{-5}x^2 + 0,0179x + 4,6881$	0,9874
Nb + 20%U	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0039x + 6,8707$	0,9848
Nb + 1%Zr	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0037x + 6,0539$	0,9981
Nb + 20%Mo	$y = -7 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0019x + 6,552$	0,9839
Mo + 20%Nb	$y = 1 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0007x + 5,8039$	0,8637
Mo + 50%Nb	$y = -8 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,002x + 6,6164$	0,9179
Mo + 10%V	$y = -2 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0018x + 5,0313$	0,9862
Mo + 20%V	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0049x + 5,3747$	0,9474
Mo + 30%W	$y = 0,0021x + 3,9843$	0,9486
Mo + 0,5%Ta	$y = 0,0024x + 4,1958$	0,9829
Mo + 50%Re	$y = 0,0019x + 5,0684$	0,981
X5M	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0083x + 7,8971$	0,997
4X13	$y = -1 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,006x + 8,0542$	0,9968
12X1213МБФР	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0046x + 9,815$	0,9875
1X12В2МФ	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,007x + 7,3652$	0,9976
1X18H9T3	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0108x + 11,34$	0,9981
0X18H12Б	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0058x + 14,602$	0,9965
X18H10T	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0055x + 14,753$	0,9896
X23H18	$y = 3 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0021x + 16,015$	0,9969
X17H13M2T	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0066x + 13,55$	0,9924
XH35BT	$y = 7 \cdot 10^{-6}x^2 - 0,0063x + 16,543$	0,9753
X16H25M6	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0054x + 13,342$	0,995
X22H26	$y = -1 \cdot 10^{-7}x^2 + 0,0056x + 11,895$	0,9997
12X18H9T	$y = -2 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0055x + 14,753$	0,9896
12X18H10T	$y = -3 \cdot 10^{-6}x^2 + 0,0108x + 11,34$	0,9981

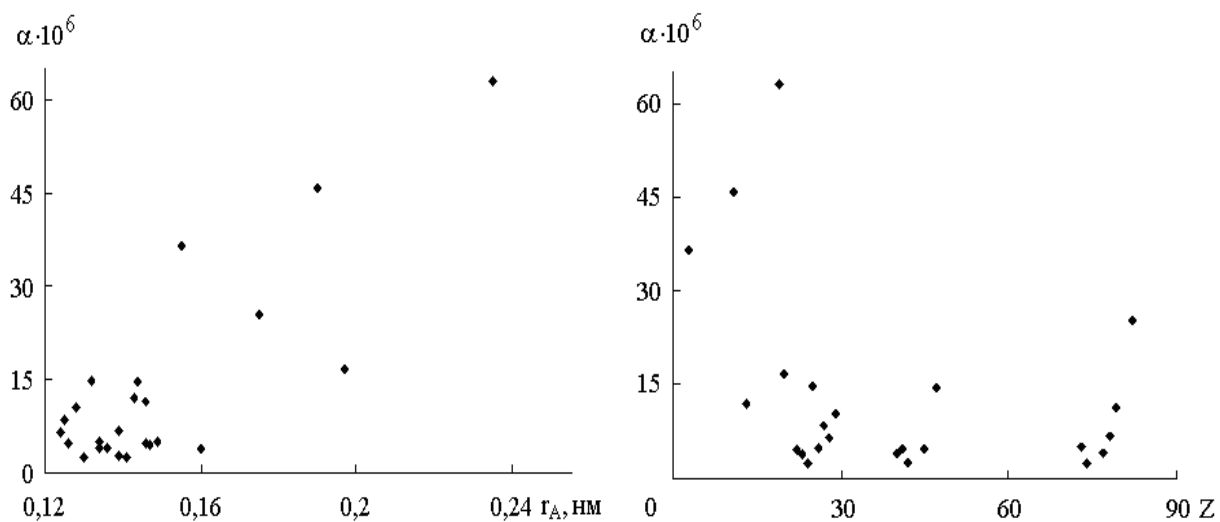


Рис. 4.28. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 100 К.

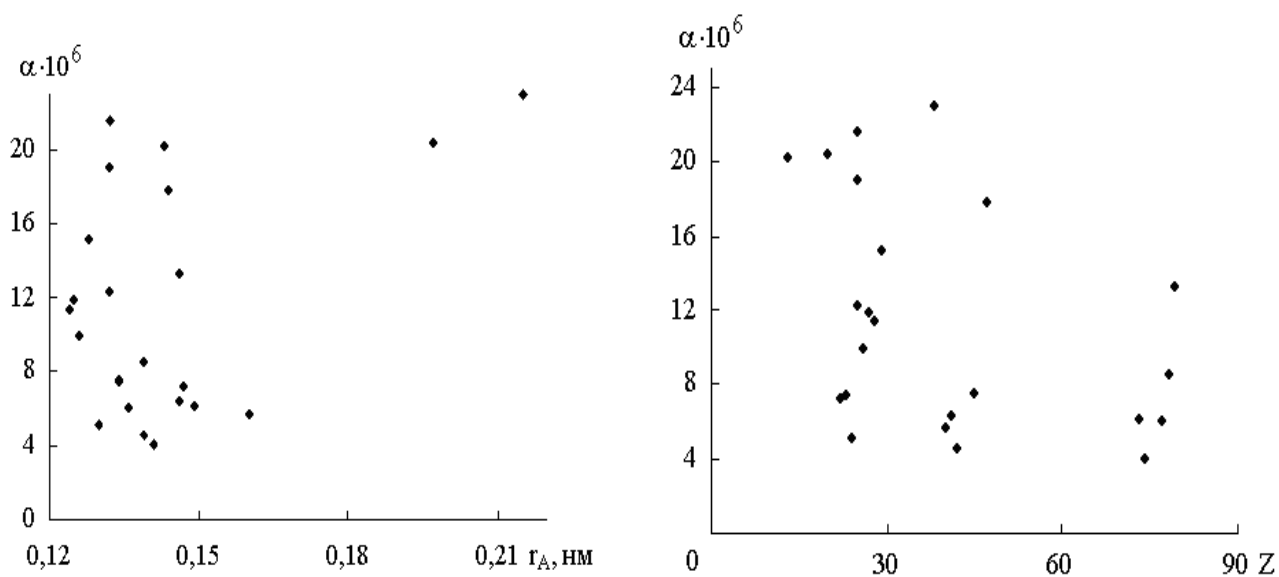


Рис. 4.29. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 200 К.

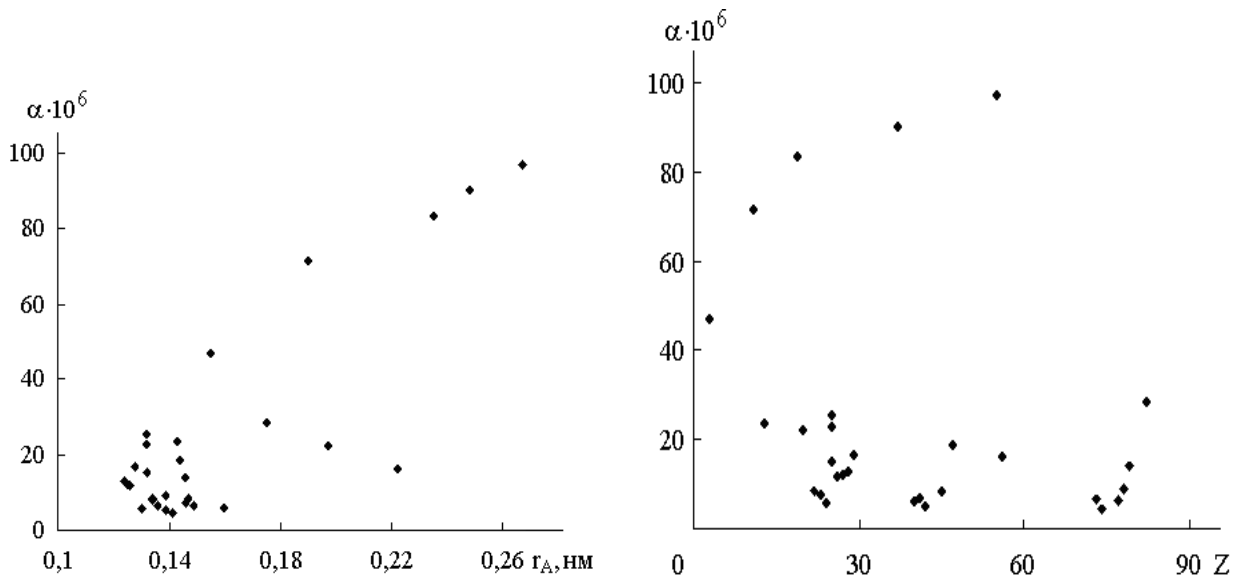


Рис. 4.30. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 300 К.

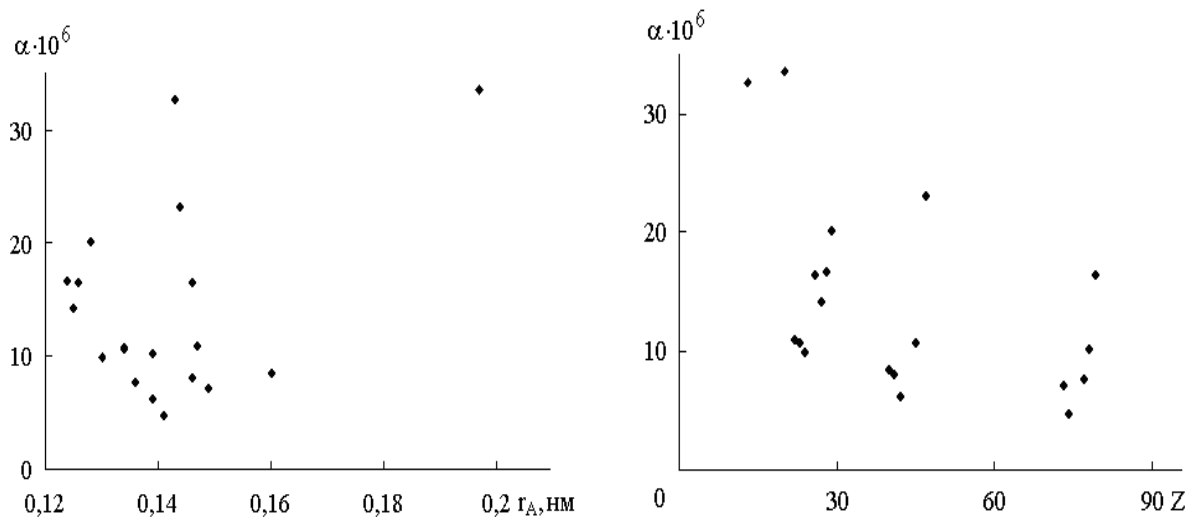


Рис. 4.31. Узагальнена залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від радіусу атома (а) та порядкового номера металу у Періодичній системі первнів (б) за температури 800 К.

І, навпаки, для кореляційного зв'язку «лінійний коефіцієнт теплового розширення α від радіусу атома r_A » ступінь лінійності дорівнює:

- для $\alpha = 0,05$ $\xi_2(r) = 0,59-2,25$; $\xi_2(t) = 0,55-3,74$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,56-3,07$ (для всіх температур);
- для $\alpha = 0,01$ $\xi_2(r) = 0,46-1,76$; $\xi_2(t) = 0,40-2,77$; $\xi_2(\dot{Z}) = 0,43-2,34$ (для всіх температур),

а ступінь нелінійності у цьому зв'язку складає: $\xi_1(r) = 0,44-1,70$; $\xi_1(t) = 0,27-1,84$; $\xi_1(Z) = 0,33-1,78$ (для $\alpha = 0,05$) та $\xi_1(r) = 0,57-2,15$; $\xi_1(t) = 0,36-2,51$; $\xi_1(Z) = 0,43-2,35$ (для $\alpha = 0,01$).

Таблиця 4.3

Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів та сплавів від температури, радіусу атомів та порядкового номера в Періодичній системі первнів (за вихідними даними [127])

Метал	порядковий номер Z	радіус атома r_A , нм	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
			100 K	200 K	300 K	800 K
Li	3	0,155	36,4	43,1	47,1	—
Na	11	0,190	45,7	64,7	71,5	—
K	19	0,235	63	66	83,3	—
Rb	37	0,248	—	—	90	—
Cs	55	0,267	—	—	97	—
Cu	29	0,128	10,45	15,2	16,7	20,1
Ag	47	0,144	14,7	17,8	18,8	23,1
Au	79	0,146	11,5	13,3	14,1	16,5
Ca	20	0,197	16,8	20,4	22,4	33,6
Sr	38	0,215	—	23	—	—
Ba	56	0,222	—	—	16,4	—
Al	13	0,143	12,05	20,2	23,8	32,6
Ti	22	0,147	4,54	7,27	8,40	10,96
Zr	40	0,160	4,09	5,72	6,18	8,52
Pb	82	0,175	25,4	27,3	28,5	—
V	23	0,134	3,95	7,49	7,84	10,7
Nb	41	0,146	4,77	6,39	7,07	8,09
Ta	73	0,149	5,11	6,17	6,60	7,12
Cr	24	0,130	2,42	5,14	5,90	9,90
Mo	42	0,139	2,72	4,60	5,23	6,20
W	74	0,141	2,50	4,09	4,58	4,80
α -Mn	25	0,132	—	19,0	22,8	35,9
β -Mn	25	0,132	14,8	21,6	25,6	—
γ -Mn	25	0,132	—	12,3	15,1	—
Fe	26	0,126	4,85	9,98	11,90	16,50
Co	27	0,125	8,55	11,9	12,18	14,20
Ni	28	0,124	6,61	11,40	13,00	16,70
Rh	45	0,134	4,99	7,57	8,50	10,80
Ir	77	0,136	4,11	6,09	6,40	7,66
Pt	78	0,139	6,77	8,55	8,99	10,20

Таблиця 4.4

Результати перевірки нульової гіпотези рівності нулю генерального коефіцієнта кореляції зв'язків $c_p \sim Z$, $c_p \sim r_A$ за його критичним значенням ($r_{кр.}$), критерієм Стюдента (t_T) та перетворенням Фішера (z_T)

Зв'язки між величинами		Рівні значущості	$\alpha \cdot 10^6, K^{-1}$			
			100 К	200 К	300 К	800 К
кореляційний зв'язок:			розрахунковий коефіцієнт кореляції (r_p)			
$\alpha \sim Z$			−0,445 5	−0,494 1	−0,258 1	−0,506 4
$\alpha \sim r_A$			0,8116	0,6946	0,8278	0,2606
N			24	27	29	20
f = N-2			22	25	27	18
			критичний коефіцієнт кореляції			
$r_{кр.} \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	0,4044	0,3809	0,3673	0,4438
		$\alpha = 0,01$	0,5151	0,4869	0,4705	0,5614
$\alpha \sim Z$	$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,05$	0,908	0,771	1,423	0,876
	$\xi_2 (r)$		1,102	1,297	0,703	1,141
	$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,01$	1,156	0,985	1,823	1,109
	$\xi_2 (r)$		0,865	1,015	0,549	0,902
$\alpha \sim r_A$	$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,05$	0,498	0,548	0,444	1,703
	$\xi_2 (r)$		2,007	1,824	2,254	0,587
	$\xi_1 (r)$	$\alpha = 0,01$	0,635	0,701	0,568	2,154
	$\xi_2 (r)$		1,576	1,427	1,759	0,464
кореляційний зв'язок:			статистика Стьюдента (t_p)			
$\alpha \cdot 10^6 \sim Z$			−2,334 0	−2,841 6	−1,388 2	−2,491 6
$\alpha \cdot 10^6 \sim r_A$			6,5160	4,8277	7,6670	1,1452
$t_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}; f = N-2\}$		$\alpha = 0,05$	2,074	2,060	2,052	2,101
		$\alpha = 0,01$	2,819	2,787	2,771	2,878
$\alpha \sim Z$	$\xi_1 (t)$	$\alpha = 0,05$	0,889	0,725	1,478	0,843
	$\xi_2 (t)$		1,125	1,379	0,677	1,186
	$\xi_1 (t)$	$\alpha = 0,01$	1,208	0,981	1,996	1,155
	$\xi_2 (t)$		0,828	1,020	0,501	0,866

Продовження табл. 4.4

$\alpha \sim r_A$	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,05$	0,318	0,427	0,268	1,835
	$\xi_2(t)$		3,142	2,344	3,736	0,545
	$\xi_1(t)$	$\alpha = 0,01$	0,433	0,577	0,361	2,513
	$\xi_2(t)$		2,311	1,732	2,767	0,398
кореляційний зв'язок:			статистика перетворення Фішера (z_p)			
$c_p \sim Z$			-0,479 1	-0,541 5	-0,264 1	-0,204 9
$c_p \sim r_A$			1,1317	0,8568	1,1811	0,2668
$z_T \{q = 1 - \frac{\alpha}{2}\}$		$\alpha = 0,05$	1,96	1,96	1,96	1,96
		$\alpha = 0,01$	2,58	2,58	2,58	2,58
σ_z			0,2182	0,2041	0,1961	0,2425
$(z_T \cdot \sigma_z)$		$\alpha = 0,05$	0,4277	0,4000	0,3844	0,4753
		$\alpha = 0,01$	0,5630	0,5266	0,5059	0,6257
$\alpha \sim Z$	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	0,893	0,739	1,456	0,852
	$\xi_2(\dot{Z})$		1,120	1,354	0,687	1,174
	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	1,175	0,972	1,916	1,122
	$\xi_2(\dot{Z})$		0,851	1,028	0,522	0,891
$\alpha \sim r_A$	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,05$	0,378	0,467	0,325	1,781
	$\xi_2(\dot{Z})$		2,646	2,142	3,073	0,561
	$\xi_1(\dot{Z})$	$\alpha = 0,01$	0,497	0,615	0,428	2,345
	$\xi_2(\dot{Z})$		2,010	1,627	2,335	0,426

Пояснити виявлені закономірності можна наступним чином. Під час кристалізації металів (наприклад, у процесі охолодження розтопів) одночасно утворюється величезна кількість дрібних кристалів, які заважають один одному вирости і набути правильної форми.

Тому будь-який металевий виріб має полікристалічну структуру, що складається із великої кількості дрібних кристалів – так званих кристалітів, або зерен, які на відміну від чітко огранених монокристалів інших неорганічних речовин мають неправильну форму і різну просторову орієнтацію. З цієї причини у кристалічній структурі металів виникають дефекти, які суттєво впливають на фізичні властивості металів.

4.2.6. Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів

Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів за [24, 130] приведені в табл. 4.5, а саме: металів, сплавів металів, різних інших матеріалів

[електрографіту, слюди (мусковіту), кварцу (топленого), скла та кераміки].

Як видно з табл. 4.5, під час зміни атомної маси криць від 47,90 до 195,09 температура топлення змінюється від 931 до 3683 K, а середній температурний лінійний коефіцієнт теплового розширення в інтервалі температур 273 – 373 K (для Ti та Zr – від 293 до 473 K) змінюється від $(44\text{--}238) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура топлення стопів змінюється від 1211 до 1723 K, а середній температурний лінійний коефіцієнт теплового розширення в інтервалі температур 273-373 K (для коварі (ферніко) – від 293 до 573 K) змінюється від $(45\text{--}184) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$. Температура топлення електрографіту, слюди (московіту), кварцу (топленого), скла та кераміки змінюється від 1573 до 4173 K, а середній температурний лінійний коефіцієнт теплового розширення в інтервалі температур 273-373 K (для кераміки – від 293 до 373 K) змінюється від $(5\text{--}120) \cdot 10^{-7} \text{ K}^{-1}$.

Для порівняння на рис. 4.32 приводимо залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення полімеру – ароматичного поліаміду фенілон С-1 – від температури [204].

Як видно з рис. 4.32, лінійний коефіцієнт теплового розширення фенілону С-1 інтенсивно зростає від $\alpha = 39,8 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 99,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ із збільшенням температури від 80 K до температури піка максимального його значення ($T_{\text{max}} = 98 \text{ K}$). Після піку максимуму лінійний коефіцієнт теплового розширення різко спадає від $\alpha = 99,3 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 30,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ під час збільшення температури від T_{max} до 213 K. З подальшим підвищенням температури від 213 до 508 K лінійний коефіцієнт теплового розширення незначно зростає від $\alpha = 30,2 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 38,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, а потім дещо зменшується від $\alpha = 38,9 \cdot 10^{-6}$ до $\alpha = 25,9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$.

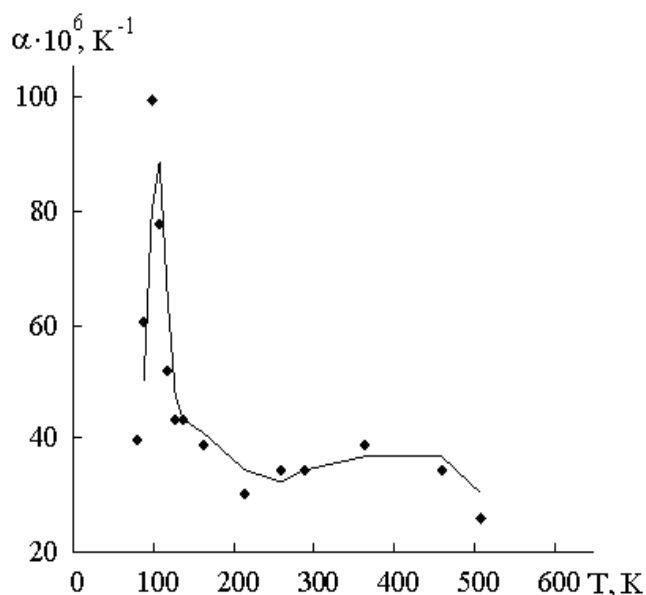


Рис. 4.32. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення ароматичного поліаміду фенілон С-1 від температури.

Таблиця 4.5

Теплофізичні властивості вакуумних матеріалів (за вихідними даними [127])

Класи матеріалів	Матеріал (хімічний символ)	Протонне число (порядковий номер у Періодичній системі)	Відносна атомна маса	Температура топлення, К	Середній температурний коефіцієнт лінійного термічного розширення (за температур 273-373 К) (α , 10^{-7}), K^{-1}
метали	Al	13	26,981	931	238
	W	74	183,850	3683	44
	Fe	26	55,847	1808	119
	Cu	29	63,546	1356	165
	Mo	42	95,940	2898	55
	Ni	28	58,700	1725	133
	Pd	46	106,400	1827	116
	Pt	78	195,090	2046	90
	Ag	47	107,868	1233	189
	Ta	73	180,948	3269	65
	Ti (йодидний)	22	47,900	1998	81*
	Zr (йодидний)	40	91,220	2118	54*
стопи	мосяж Л-68	—	—	1211	184
	монель	—	—	1523	137
	ніхром	—	—	1673	125
	ковар	—	—	1723	45–55**
	(ферніко)	—	—	1673	160
	криця 1X18H9	—	—	1723	160
різні	криця 1X18H9T	—	—	—	—
	електрографіт	—	—	4073–4173	8–18 (II)
	слюда	—	—	1573	30
	(мусковіт)	—	—	1973	5
	кварц (топлений)	—	—	—	30–120
кераміка	скло	—	—	—	—
	глиноземна	—	—	2273	46–70***
	магnezіальна	—	—	1873	70–80***

* за 293 – 473 К; ** за 293 – 573 К; *** за 293 – 373 К

Додаткову інформацію по металам для більш глибокого розуміння їх

теплофізичних властивостей дає їх характеристика за електродним потенціалом (табл.4.6) [176,177].

Таблиця 4.6

Характеристика металів за електродним потенціалом для ряду активності
[176,177])

Рівняння електродного процесу	Окиснена і відновлена форми, електродна пара	Електродний потенціал, Е, В
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	$\text{Cd}^{2+} / \text{Cd}$	-0,404
$\text{In}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{In}$	$\text{In}^{3+} / \text{In}$	-,0338
$\text{Tl}^+ + \text{e}^- = \text{Tl}$	Tl^+ / Tl	-0,336
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	$\text{Co}^{2+} / \text{Co}$	-0,277
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	$\text{Ni}^{2+} / \text{Ni}$	-0,234
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Mo}$	$\text{Mo}^{3+} / \text{Mo}$	-0,200
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	$\text{Sn}^{2+} / \text{Sn}$	-0,141
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	$\text{Pb}^{2+} / \text{Pb}$	-0,126
$\text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Fe}$	$\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}$	-0,036
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	$2\text{H}^+ / \text{H}_2$	0,000
$\text{Sn}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Sn}$	$\text{Sn}^{4+} / \text{Sn}$	+0,010
$\text{Sb}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Sb}$	$\text{Sb}^{3+} / \text{Sb}$	+0,240
$\text{Re}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Re}$	$\text{Re}^{3+} / \text{Re}$	+0,300
$\text{Bi}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Bi}$	$\text{Bi}^{3+} / \text{Bi}$	+0,317
$\text{Co}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Co}$	$\text{Co}^{3+} / \text{Co}$	+0,330
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	$\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}$	+0,338
$\text{Tc}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Tc}$	$\text{Tc}^{2+} / \text{Tc}$	+0,400
$\text{Ru}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ru}$	$\text{Ru}^{2+} / \text{Ru}$	+0,450
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	Cu^+ / Cu	+0,520
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	$\text{Hg}_2^{2+} / 2\text{Hg}$	+0,789
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	Ag^+ / Ag	+0,799
$\text{Rh}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Rh}$	$\text{Rh}^{3+} / \text{Rh}$	+0,800
$\text{Pb}^{4+} + 4\text{e}^- = \text{Pb}$	$\text{Pb}^{4+} / \text{Pb}$	+0,840
$\text{Os}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Os}$	$\text{Os}^{2+} / \text{Os}$	+0,850
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}$	$\text{Hg}^{2+} / \text{Hg}$	+0,852
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pd}$	$\text{Pd}^{2+} / \text{Pd}$	+0,915
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pt}$	$\text{Pt}^{2+} / \text{Pt}$	+0,963
$\text{Ir}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Ir}$	$\text{Ir}^{3+} / \text{Ir}$	+1,150
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	$\text{Au}^{3+} / \text{Au}$	+1,498
$\text{Au}^+ + \text{e}^- = \text{Au}$	Au^+ / Au	+1,691

Висновки до розділу 4

1. Досліджено температурну залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення металів та стопів, при цьому встановлено, що лінійний коефіцієнт

теплового розширення більшості металів зростає з підвищенням температури. Для більшості досліджених металів значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної вісі кристалу нижчі, ніж значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної вісі кристалу, окрім Li та Be, для яких значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної вісі кристалу вищі, ніж значення лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної вісі кристалу, що можна пояснити їхніми особливими властивостями.

2. Встановлено, що лінійний коефіцієнт теплового розширення всіх досліджених стопів з підвищенням температури зростає.

3. Отримані апроксимаційні залежності лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури для 30 металів та стопів. Встановлено, що для залежностей лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури, лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної вісі кристалу, від температури та лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної вісі кристалу, від температури існує надійний зв'язок при апроксимації як поліномом другого порядку, так і поліномом шостого порядку, а також логаритмічною функцією (окрім α -, β -, γ -Mn, залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури яких апроксимується поліномом четвертого і третього порядку та Li і Sc, залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного паралельно до головної вісі кристалу, від температури та лінійного коефіцієнта теплового розширення, виміряного перпендикулярно до головної вісі кристалу, від температури яких носить лінійний характер. Для більшості стопів залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури апроксимується як поліномом першого порядку, так і поліномом другого порядку, окрім, стопу ванадію (V + 40%Mo), залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури якого апроксимується поліномом третього порядку.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ ІНФОРМАЦІЇ

1. Авдеев М.А. Конструкционные материалы и изделия на основе углерода / М.А. Авдеев, В.Д. Белогорский, Г.Н. Багров и др. – Москва: Металлургия, 1970. – 64 с.
2. Адлер Ю.П. Планирование эксперимента при поиске оптимальных условий / Ю.П. Адлер, Е.В. Маркова, Ю.В. Грановский. – М.: Наука, 1976. – 280 с.
3. Айнбиндер С.Б. Антифрикционные свойства композиций на основе полимерных материалов, наполненных относительно твердыми наполнителями // Трение и износ. – 1982. – Т.3.– №4. – С. 610-620.
4. Айнбиндер С.Б. Введение в теорию трения полимеров/ С.Б. Айнбиндер, Э.Л. Тюнина – Рига: Зинатне, 1978. – 224 с.
5. Айрман К. Зависимость теплопроводности полимеров от их строения, температуры и предыстории [Текст.: моногр.] / К. Айрман // Химия и технология полимеров. – 1962. – № 7. – С. 53-56.
6. Антифрикционная композиция флубон-15: А.с. 1244933, C08J5/16, C08L27/18 / [Г.А. Сиренко, Н.И. Кретов, В.П. Свидерский, Б.О. Таланкин, С.С.Кононюк].– № 3697338; Заяв. 30.11.83; Оpubл. 1986. – Бюл. № 26.
7. Антифрикционные термостойкие полимеры / [Г.А. Сиренко, В.П. Свидерский, В.Д. Герасимов, В.З. Никонов]. – Київ: Техніка, 1978. – 246 с.
8. Антифрикционный материал: А.с. 1467893 СССР, МКИ B32B3/12; D04C5/00, F16C33/12. / [Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник, А.М. Сиренко]. – Оpubл. 1988.
9. Антифрикционный материал: А.с. 1635523 СССР, МКИ C08J5/16; C08L27/18; C08K13/00. / [Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник, Г.М. Сорокин, Л.М. Кириченко, В.И. Ящук]. – Оpubл. 1990.
10. Антифрикційні властивості термостійких полімерів та їх сумішей в умовах надграничних та граничних навантажень під час тертя з обмеженим мащенням / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.11. – № 1. – 2010. – С. 224-239.
11. Ахназарова С.Л. Оптимизация эксперимента в химии и химической технологии. / С.Л. Ахназарова, В.В. Кафаров. – Москва: Высшая школа, 1978. – 320с.
12. Бабицкий Ю.М. Взаимодействие атомов кислорода и углерода в кремнии / Ю.М. Бабицкий, П.М. Гринштейн, М.Г. Мильвидский // Изв. АН СССР. – Сер. Неорганические материалы. – 1985. – Т.21, №5. – С.739-743.
13. Бажант В. Силиконы / В. Бажант, В. Хваловски, И. Ратоуски – Москва: Госхимиздат, 1960. – 710 с.
14. Базюк Л.В. Вплив параметрів графітів на антифрикційні та механічні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду //

«Наукові дослідження – теорія та експеримент ‘2008»: Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 19-21 травня 2008. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т.9. – С. 84-85.

15. Базюк Л.В. Вплив типу і форми наповнювачів на теплофізичні властивості композитів на основі політетрафторетилену і ароматичного поліаміду / Л.В. Базюк, В.П. Свідерський // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Вип. V. – С. 47-54.

16. Базюк Л.В. Залежність зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів графітів / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. XI Української конференції з високомолекулярних сполук. – м. Дніпропетровськ, 1-5 жовтня 2007. – Дніпропетровськ: Інститут хімії високомолекулярних сполук, 2007. – С. 74.

17. Базюк Л.В. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон / Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Тези допов. VI Відкритої української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук «ВМС-2008». – м. Київ, 30 вересня – 3 жовтня 2008. – Київ: Інститут ВМС НАН України, 2008. – С. 74.

18. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №4. – 2011. – С. 1026-1038.

19. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.13, №1. – 2012. – С. 244-258.

20. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 2. Залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, Н.І. Бертолон // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2011. – Вип. XIII. – С. 102-121.

21. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 3. Залежність коефіцієнта теплоємності від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2012. – Вип. XIV. – С. 130-148.

22. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 4. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.13, №2. – 2012. – С. 528-543.

23. Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 5. Залежність лінійного коефіцієнта теплового розширення від температури та радіусу атомів. / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2012. – Вип. XV. – С. 109-131.
24. Бартенев Г.М., Лаврентьев В.В. Трение и износ полимеров. Химия, 1972. – 240 с.
25. Басов В.П. Хімія / В.П. Басов, В.М. Радіонов – Київ: Каравела, 2005. – 320с.
26. Белий В.А., Свириденко А.И., Петроковец М.И., Савкин В.Г. Трение полимеров. – Москва: Наука, 1972. – 204 с.
27. Бендат Дж., Пирсол А. Измерение и анализ случайных процессов /Пер. с англ. Г.В. Матушевского, В.Е. Привальского / Под ред. И.Н. Коваленко. – Москва: Мир, 1971. – 408с.
28. Бессонов М.И. Полиимиды – новый класс термостойких полимеров / М.И. Бессонов, М.М. Котон, В.В. Кудрявцев, Л.А. Лайус – Ленинград: Наука, 1983. – 328 с.
29. Білий О.В. Фізична і колоїдна хімія / О.В. Білий, Л.М. Біла. – Київ: Вища школа, 1981.-128 с.
30. Богатин О.Б. Идентификация эффективного коэффициента теплопроводности композиционных покрытий / О.Б. Богатин, Н.П. Старостин // Трение и износ. – 1988. – Т.9.– №4. – С. 642-646.
31. Болотин В.В. // Механика полимеров, 1975. – №1. – С. 126-133.
32. Боуден Ф.П. Трение и смазка твердых тел / Пер. с англ. под ред. И.В. Крагельского. / Ф.П. Боуден, Д. Тейбор – Москва: Машиностроение, 1968. – 544 с.
33. Браутман Л. Композиционные материалы. Разрушение и усталость. /Под ред. Л. Браутмана, Р.Крока. – Москва: Мир, 1978. – Т.5. – 486 с.
34. Будник А.Ф. Критерий выбора наполненных полимеров для узлов трения с абразивом/ А.Ф. Будник, Е.И. Бондаренко // Тез. докл. Всесоюз. науч.-техн. конф. «Обеспечение надежности узлов трения машин». Ворошиловград, 1988. – С.79.
35. Будник А.Ф. Проблемы повышения абразивостойкости полимерных материалов / Тез. докл. науч.-техн. конф. «Применения композиционных материалов в узлах трения технологического оборудования». – Хмельницький, 1986. – С. 6-7.
36. Будник А.Ф. Пути повышения абразивной стойкости наполненных полимеров / Тез. докл. III Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Композиционные полимерные материалы – свойства, производство и применение». – Москва, 1987. – С. 79.

37. Будник А.Ф. Разработка абразивостойкого трехкомпонентного композитного материала на основе политетрафторэтилена: Дис. ... канд. техн. наук. Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1993. – Київ. 132с.
38. Будницкий Ю.М. Теплофизические свойства полимерных композиционных материалов. (сост.) / Ю.М. Будницкий, Г.М. Данилова-Волковская – Москва: Изд-во РХТУ, 2003. – 19 с.
39. Булгак И.А. Интеркалированные графиты / И.А. Булгак, А.С. Скоропанов // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1986. – 3с.
40. Бунин К.П. Графитизация / К.П. Бунин, А.А. Баранов. // БСЭ. – 1972. – №7. – С.261.
41. Василенко С.М. Основи тепломасообміну: Підручник / С.М. Василенко, А.І. Українець, В.В. Ольшевський – Київ: НУХТ, 2004.– 250 с.
42. Власов В.М. Работоспособность упрочненных трущихся поверхностей. / В.М. Власов. – Москва, 1987. – С.5.
43. Волков С.Д. Статистическая механика композитных материалов. / С.Д. Волков, В.П. Ставров. – Минск: Белорус. Гос. ун-т, 1978. – 206с.
44. Волокнистые композиционные материалы /Пер. с англ. Г.С.Петеленой, И.Л. Светловой; под ред. С.З. Бокштейна. – Москва: Мир, 1967. – 284с.
45. Волощук М.Ю. Теплофізичні властивості антифрикційних матеріалів на основі термостійких полімерів / М.Ю. Волощук, Л.В. Базюк // Тези допов. IX Всеукраїнської конференції «Сучасні проблеми хімії». – м. Київ, 14-16 травня 2008р. – Київ: Київський національний ун-т імені Т. Г. Шевченка, 2008. – С. 196.
46. Вплив концентрації вуглецевого, базальтового волокон і графіту на теплопровідність та зношування композиційного матеріалу на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, С.М. Тараненко // Полімерний журнал. – 2006. – Т.28, №3. – С. 214-222.
47. Вплив природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна на тертя та зношування без мащення композитів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // Матеріали V Міжнародної науково-технічної WEB-конференції «Композиційні матеріали». – м. Київ, травень 2010 р.: Київ: НТУУ «КПІ», 2010. – С. 91-92.
48. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Орієнтовані карбопластики / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот, Л.В. Караванович // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 2. – С. 317-326.
49. Вплив суміжних поверхонь на антифрикційні властивості композиційних матеріалів. Карбопластики за ХМА-технологією / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак,

- В.П. Свідерський, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 4. – С. 692-701.
50. Гетьманчук Ю.П., Братичак М.М. Хімія та технологія полімерів. Львів: Бескид Біт, 2006. – 496 с.
51. Глазов В.М. Основы физической химии / В.М. Глазов – Москва: Высшая школа, 1981. – 456 с.
52. Гомонай В.І. Фізична та колоїдна хімія. – Підручник. / В.І. Гомонай – 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.
53. Горшков В.И. Физическая химия / В.И. Горшков, И.А. Кузнецов – Москва: Издательство Московского университета, 1986. – 263 с.
54. Горяинова А.В. Фторопласты в машиностроении / [А.В. Горяинова, Г.К. Божков, М.С. Тихонова] – Москва: Машиностроение, 1971. – 232с.
55. Графитованная ткань / В.Г. Морозов, Н.М. Черненко, А.Т. Каверов, Г.А. Сиренко // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Катря Молдовеняскэ, 1975. – С.56-60.
56. Гриневич Р.В. Специализированные машины трения / Р.В. Гриневич, В.В. Цасюк, А.С. Смирнов // Применение синтетических материалов. – Кишинев: Катря Молдовеняскэ, 1975. – С. 33-36.
57. Даниэльс Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Оберти. – Москва: Мир, 1978. – 647 с.
58. Дослідження зносостійкості і теплопровідності деформованого композиційного матеріалу флубон-15 // Сіренко Г. О., Вельбой В. П., Кириченко Л. М., Свідерський В. П. Темат. зб. наук. праць техн. ун-ту Поділля „Проблеми сучасного машинобудування”. – Хмельницький: ТУП. – 1996. – С. 83-84.
59. Дудукаленко В.В. Выбор структуры трехфазного карбопластика для износостойких уплотнений / В.В. Дудукаленко, С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Сб. науч. Трудов «Химическое машиностроение: расчет, конструирование, технология». – Киев, 1992. – С. 94-100.
60. Дудукаленко В.В. О пластических свойствах материала, содержащего пластинчатые включения. / В.В. Дудукаленко, Н.Н. Лысач // Изв. АН СССР. Сер. МТТ. – №1. – 1980. – С. 103-109.
61. Дудукаленко В.В. О пластичности композиционного материала, содержащего сферические включения. / В.В. Дудукаленко, В.В. Мешков // Изв. АН СССР. Сер. МТТ. №5. – 1983. – С. 109-112.

62. Дудукаленко В.В. Оптимальное использование собственной прочности волокон в композитах с пластической матрицей. / В.В. Дудукаленко // СФ ХПИ, Сумы, 1990. – С. 1-10.
63. Дудукаленко В.В., Минаев В.А. // Изв. АН СССР. Сер. ПММ, 1970. – Т.34. – Вып. 5. – С. 942-944.
64. Дудукаленко В.В., Шаповалов С.П. // Применение композиционных материалов на полимерной и металлической матрицах. – Пермь, 1985. – С.23-24.
65. Дульнев Г.Н. Теория протекания и проводимость неоднородных сред. 1. Базовая модель неоднородной среды / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // ИФЖ. – 1983. – Т. 45. – № 3. – С. 443-451.
66. Дульнев Г.Н. Теплопроводность смесей и композиционных материалов. / Г.Н. Дульнев, Ю.П. Заричняк. – Ленинград: Энергия, 1974. – 264с.
67. Дульнев Г.Н. К определению проводимости в наполненных гетерогенных системах / Г.Н. Дульнев, В.В. Новиков // ИФЖ. – 1979. – Т. 37, № 2. – С.657-660.
68. Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия. / [К.И. Евстратова, Н.А. Купина, Е.Е. Малахова] – Москва: Высшая школа, 1990.
69. Жуховицкий А.А. Краткий курс физической химии. / А.А. Жуховицкий, Л.А. Шварцман – Москва: Металлургия, 1979. – 368 с.
70. Зажигаев Л.С. Методы планирования и обработки результатов физического эксперимента. / [Л.С. Зажигаев, А.А. Кишьян, Ю.И. Романиков] – Москва: Атомиздат, 1978. – 232 с.
71. Залежність антифрикційних властивостей карбопластиків з орієнтованими волокнами від температури суміжної поверхні пари тертя / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, В.П. Свідерський, О.С. Дробот // Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10. – № 4. – С.929-934.
72. Залежність інтенсивності зношування композитів від природи полімерної матриці та типу вуглецевого волокна під час тертя без мащення / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Кузишин, В.П. Свідерський // «Наукові дослідження – теорія та експеримент'2010»: Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 17-19 травня 2010р.: Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т.5. – С. 84-85.
73. Залежність теплофізичних властивостей від температури для багатокомпонентної композиції на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, С.М. Тараненко // Фізика і хімія твердого тіла. – 2005. – Т.6, № 3. – С. 486-494.
74. Зв'язок теплофізичних та антифрикційних властивостей композиційних матеріалів з концентрацією багатокомпонентних наповнювачів / Г.О. Сіренко,

- Л.В. Базюк, В.П. Свідерський, Л.Я. Мідак // Фізика і хімія твердого тіла. – 2006. – Т.7, № 2. – С. 357-366.
- 75.** Зеленев Ю.В. // Заводская лаборатория. – 1969. – 29. – С. 86-88.
- 76.** Зимон А.Д. Физическая химия: Учебник. / А.Д. Зимон, Н.Ф. Лещенко. – Москва: Химия, 2000. – 320 с.
- 77.** Зиновьев Е.В., Левин А.Л., Бородулин М.М., Чичинадзе А.В. Полимеры в узлах трения машин и приборов: Справочник / Под ред. А.В. Чичинадзе. – Москва: Машиностроение, 1980. – 208 с.
- 78.** Ивлев Д.Д. Теория идеальной пластичности. / Д.Д. Ивлев. – Москва: Наука, 1966. – С.5.
- 79.** Исаченко В.П., Осипова В.А., Сукомел А.С. Теплопередача. – Москва: Энергия, 1975. – 448 с.
- 80.** Исикава Н., Кобаяси Е. Фтор: Химия и применение. –Москва: Мир, 1982. – 278 с.
- 81.** Исикава Т. Углеродные волокна. / Т. Исикава. – Хёмэн, 1970. – Т.9. – № 8. – С. 543-560.
- 82.** Использование компьютерной системы для исследований температурных зависимостей теплофизических характеристик материалов / Н.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, С.В. Балашов, А.А. Балашов // Компьютерные технологии в науке, производстве, социальных и экономических процессах: Материалы международной научно-практической конференции, Новочеркасск, 25 ноября 2000 г. – Новочеркасск: Набла, 2000. – Ч.5. – С. 19-20. Измерительно-вычислительная система для исследования температурных зависимостей теплопроводности и теплоемкости материалов / С.В. Балашов, Н.П. Жуков, В.И. Ляшков, Н.Ф. Майникова, В.В. Орлов // Вестн. ТГТУ, 2001. – Т.7. – №1. – С. 35-43.
- 83.** Использование ламинарных соединений графита с хлористым железом в качестве наполнителя полимерных систем / В.В. Коршак, М.Е. Вольпин, И.А. Грибова и др. // Пласт. массы. – 1973. – № 1. – С. 20-23.
- 84.** Исследование влияния напряженности электростатического поля и содержания коллоидного графита на теплопроводность фторопласта / И.А. Бубликов, П.А. Бударин, А.Н. Шевейко, Ж.И. Беспалова, Л.Г. Мирошниченко // Повышение эффективности теплообменных процессов и систем: 2 Международная научно-техническая конференция, Вологда. – 19-22 апр., 2000: Материалы конференции. – Ч.1. Вологда: Изд-во ВоГТУ, 2000. – С. 139-142.
- 85.** Ільницький Р.В. Електрохімічна інтеркаляція нанодисперсного діоксиду титану літієм. – Канд. дис. кандидата фізико-математичних наук. – Івано–

Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника. – 01.04.2004. – Фізика колоїдних систем. – 165 с.

86. Каданер Л.І. Фізична і колоїдна хімія / Л.І. Каданер – Київ: Вища школа, 1983. – 287 с.

87. Караванович Л.В. Аналіз концентраційної залежності теплопровідності композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену, ароматичного поліаміду і поліїмиду / Л.В. Караванович, В.П. Свідерський // Тези доповід. X Української конференції з високомолекулярних сполук. – м. Київ, 12-14 жовтня 2004. – Київ: Інститут хімії ВМС, 2004. – С. 207.

88. Караванович Л.В. Вплив природи, дисперсності графітів на теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі поліїмиду ПМ-69 // Тези допов. V Регіональної конференції молодих вчених та студентів з актуальних питань хімії. – м. Дніпропетровськ, 2-4. 06. 2003р. – Дніпропетровськ: Дніпропетровський національний ун-т, 2003. – С. 77.

89. Караванович Л.В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних полімерних матеріалів // Тези допов. V Української конференції молодих вчених з високомолекулярних сполук. – м. Київ, 20-21. 05. 2003р. – Київ: НАНУ, 2003. – С. 127.

90. Караванович Л.В. Дослідження теплофізичних властивостей композиційних матеріалів на основі політетрафторетилену з різними наповнювачами // Тези допов. IV Всеукраїнської наукової конференції студентів та аспірантів «Сучасні проблеми хімії». – м. Київ, 21-22. 05. 2003р. – Київ: Київський національний ун-т імені Т. Г. Шевченка, 2003. – С. 26-27.

91. Караванович Л.В. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі поліїмідів та ароматичних поліамідів, наповнених порошком графіту і вуглецевими волокнами // Тези допов. Звітної наукової конференції викладачів, аспірантів кафедр та студентів Прикарпатського ун-ту імені Василя Стефаника за 2002р. – м. Івано-Франківськ, 15-23. 04. 2003р. – Івано-Франківськ: Прикарпатський ун-т імені Василя Стефаника, 2003. – С. 37.

92. Караванович Л.В. Теплофізичні властивості політетрафторетилену з двокомпонентним наповнювачем / Лілія Караванович // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – К.: Українська видавнича спілка, 2004. – Вип. 4. – С. 67-71.

93. Караванович Л.В., Тараненко С.М. Встановлення кореляційного зв'язку між антифрикційними та теплофізичними властивостями багатокомпонентної полімерної композиції / Л.В. Караванович, С.М. Тараненко // Тези допов. I Міжнародної науково-технічної конференції студентів і аспірантів «Хімія і сучасні технології». – м. Дніпропетровськ, 26-28. 05. 2003р. – Дніпропетровськ: Український державний хіміко-технологічний ун-т, 2003. – С. 110-111.

- 94.** Карапеньянц М.Х. Общая и неорганическая химия / М.Х. Карапетьянц, С.И. Дракин. – Москва: Химия, 1981. – 632 с.
- 95.** Карапетьянц М.Х. Химическая термодинамика. / М.Х. Карапетьянц. – Москва: Химия, 1975. – 584 с.
- 96.** Кацнельсон М.Ю., Балаев Г.А. Полимерные материалы: Справочник. Ленинград: Химия, 1982. – 317 с.
- 97.** Качанов Л.М. Основы теории пластичности. / Л.М. Качанов. – Москва: Наука, 1969. – С.5.
- 98.** Киреев В.А. Краткий курс физической химии. / В.А. Киреев. – Москва: Химия, 1978. – 624 с.
- 99.** Киреев В.А. Курс физической химии / В.А. Киреев – Москва: Химия, 1975. – 776 с.
- 100.** Кнорре Д.Г. Физическая химия / [Д.Г. Кнорре, Л.Ф. Крылова, В.С. Музыкантов] – Москва: Высш. шк., 1981. – 328 с.
- 101.** Кобец Л.П. // Механика полимеров. – 1978. – № 3. – С. 430-436.
- 102.** Кобец Л.П. // Механика полимеров. – 1978. – №6. – С. 1005-1010.
- 103.** Коваленко Н.А. Исследование физико-механических свойств композиций на основе ПТФЕ с углеродными наполнителями / Н.А. Коваленко, И.М. Черский // Мех. композ. матер. – 1991. – №1. – С. 14-19.
- 104.** Комисаров Ю.А. Математическое моделирование тепло- и электропроводности структурно-неоднородных полимерных композиций / Ю.А. Комисаров, Ю.В. Зеленев, К.Б. Тлебаев // 17 Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, Казань, 21-26 сент. 2003: Тезисы докладов. – Т.3. – Казань: Типогр. «Центр операт. печ.», 2003. – С. 414.
- 105.** Композиционные материалы. [Справочник] / Под ред. Д.М. Карпиноса. – К.: Наук. думка, 1985. – 592с.: 57 ил., 319 табл. – Библиогр.: С. 564-588 (505 назв); Предм. указ.: С. 589-592.
- 106.** Конкин А.А. Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы. / А.А. Конкин. – Москва: Химия, 1974. – 376с.: ил. (191 рис.). – Табл. 68. – Список литературы: в конце разд. (539 ссылок).
- 107.** Кононський О.І. Фізична і колоїдна хімія: Підручник. / О.І. Кононський – Київ: Центр учбової л-ри, 2009. – 312 с.
- 108.** Корн Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн – Москва: Наука, 1978. – 832 с.
- 109.** Коршак В.В. Термостойкие полимеры. – Москва: Наука, 1969. – С.12-14.
- 110.** Коршак В.В. Химическое строение и температурные характеристики полимеров. – Москва: Наука, 1970. – 420 с.
- 111.** Костенко Г.М. Технічна термодинаміка. – Київ: Держтехвидав, 1958. – 420 с.

112. Коттрел А. Прочность материалов / А. Коттрел // Механические свойства новых материалов. – Москва: Мир, 1996. – С. 7-20.
113. Крагельский И.В. Основы расчетов на трение и износ. / [И.В. Крагельский, М.Н. Добычин, В.С. Комбалов] – Москва: Машиностроение, 1987. – С.5.
114. Крагельский И.В. Трение и износ. – 2-е изд. перераб. и доп. / И.В. Крагельский – Москва: Машиностроение, 1968. – 480 с.
115. Краснов А.П. Химическое строение полимеров и триботехнические превращения в полимерах и наполненных системах / А.П. Краснов, И.А. Грибова, А.Н. Чумаевская // Трение и износ. – 1997. – Т.18. – №2. – С. 258-279.
116. Краснов К.С. Физическая химия. / К.С. Краснов. – Москва: Высш. шк., 1995. – Ч.1. – 512с.; Ч.2. – 332 с.
117. Красовский И.В. Физическая и коллоидная химия. / [И.В. Красовский, Е.И. Вайль, В.Д. Безуглый] – Киев: Вища шк., 1983. – 296 с.
118. Краткий справочник физико-химических величин / Под ред. А.А. Равделя и А.М. Пономаревой. – Ленинград: Химия, 1983. – 232 с.
119. Краткий справочник химика. – Москва: Госхимиздат, 1954. – 560 с. – Имен. указ.: С.548. – Предмет. указ.: С. 549-559.
120. Крейт Ф. Основы теплопередачи / Ф. Крейт, У. Блэк – Москва: Мир, 1983. – 512 с.
121. Крыжановский В.К. Износостойкие реактопласты. / В.К. Крыжановский. – Москва: Химия, 1984. – С.3.
122. Кузишин О.В. Формування та властивості наноплівки з неорганічних та органічних рідин на металевих поверхнях під час динамічного контакту при надвисоких тисках // Дис. на здоб. наук. ст. к.ф.-м. н. – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. Василя Стефаника, 2014. – Додатки: С. 8-21.
123. Кузьмин А.А. О выборе критериев оценки герметизирующей способности полимерных материалов / А.А. Кузьмин, А.С. Тимошук // Рук. деп. в НИИТЭХИМ №465 ХП-Д-81. – С. 3.
124. Курс физической химии: В 2 т./ Под ред. Я. Й. Герасимова. – Москва: Химия, 1964-66. - Т. 1 – 624с.; Т. 2 – 656с.
125. Кутателадзе С.С. Основы теории теплообмена / С.С. Кутателадзе – Москва: Атомиздат, 1979. – 416 с.
126. Лабай В.Й. Тепломасообмін / В.Й. Лабай. – Львів: Тріада-Плюс, 1998. – 255 с.
127. Лариков Л.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник: Тепловые свойства металлов и сплавов [для научн. работников, инжен. и констр., работ. в области физики тв. тела, физ. металлург., механики,

физикохимии, технологии неорг. материалов, а также для препод. и студ. старших курсов техн. факультетов] / Л.Н. Ларионов, Ю.Ф. Юрченко. – К.: Наук. думка, 1985. – 438с.: 75 ил., 294 табл., приложения: С. 400–413. – Библ. список: С. 414-430 (317 назв).

128. 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.

129. Левин В.М. // Изв. АН СССР. Сер. МТТ, 1976. – №6. – С. 137-145.

130. Липатов Ю.С. Адсорбция полимеров / Ю.С. Липатов, Л.М. Сергеева – Киев: Наук. думка, 1972. – 196 с.

131. Ліпатніков В.Є. Фізична і колоїдна хімія. / В.Є. Ліпатніков, К.М. Козаков. – Київ: Вища шк., 1983. – 198 с.

132. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. / А.Б. Лукьянов – Москва: Химия, 1988. – 288 с.

133. Лыков А.В. Тепломассообмен / А.В. Лыков – Москва: Энергия, 1972. – 560 с.

134. Люпис К. Химическая термодинамика материалов. / К. Люпис – Москва: Металлургия, 1989. – 503 с.

135. Макеев В.В. Теплоемкость неупорядоченных систем с сильными кулоновскими корреляциями. // Труды 6 Российского семинара «Компьютерное моделирование физико-химических свойств стекол и расплавов». – Курган, 21-24 окт. 2002 г. – Курган: Изд-во Курган гос ун-та, 2002. – С. 57.

136. Мартинсон Е.Н., Плещенко Е.Г. Вакуумные материалы. // БСЭ. – Т.4. – 1971. – С.245-246.

137. Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. / П.М. Маршев. – Москва: Высшая школа, 1967. – 151 с.

138. Медведев Ю.Н. // Неорганические материалы. – 1974. – Т.10, №2. – С.2240-2241.

139. Методика статистичних оцінок ступенів лінійності (нелінійності) кореляційних зв'язків та адекватності математичних моделей при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент'2010»: Матеріали шостої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 17-19 травня 2010р.: Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т.5. – С. 21-23.

140. Методика статистичних оцінок ступенів прийняття або відкидання нульових гіпотез відносно закону розподілу та рівності двох дисперсій і середніх при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент '2009»: Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м.

Полтава, 18-20 травня 2009. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2009. – Т.8. – С.34-37.

141. Методика статистичних оцінок ступенів рівності ряду генеральних дисперсій та математичних сподівань при дослідженнях в біології / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак, О.Г. Сіренко, О.В. Кузишин, Л.В. Базюк // «Розвиток наукових досліджень' 2009»: Матеріали п'ятої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 23-25 листопада 2009 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2010. – Т. 6. – С. 51-54.

142. Методы определения физико-механических и теплофизических свойств углеродных волокон в продольном и поперечном направлениях / П.И. Золкин, Х.М. Аберахимов, И.А. Дмитриев, И.М. Маркелова // Моск. междунар. конф. по композитах, 14-16 ноября 1990г. – Тез. допов. – Ч.1. – Москва: 1990. – С. 169-170/

143. Михеев М.А. Основы теплопередачи. 2-е изд. / М.А. Михеев, И.М. Михеева – Москва: Энергия, 1977.– 344 с.

144. Мідак Л.Я. Фізико-хімічні та антифрикційні властивості композитів термостійких полімерів під час взаємодії з титановими сплавами. – Дис. на здоб. наук. ступ. к.х.н. – Прикарпат. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2006. – 240с.

145. Мідак Л.Я. Формування тонких плівок з політетрафторетилену на металевих поверхнях / Л.Я. Мідак, Л.В. Базюк // Матеріали XI Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – м. Івано-Франківськ, 7-12 травня 2007. – Івано-Франківськ: Видавничо-дизайнерський відділ ЦІТ Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника, 2007. – Т.2. – С. 121-122.

146. Мікульонюк І.О. Полімерні композиційні матеріали. Визначення теплофізичних властивостей. – Хім. пром-сть України. – 2003. – №5. – С.25-28.

147. Многомодельный метод неразрушающего теплофизического контроля структурных превращений в полимерных материалах / М.П. Жуков, Н.Ф. Майникова, Ю.Л. Муромцев, С.А. Чех // Вестн. ТГТУ. – 2003. – Т.9. – №2. – С. 4-35.

148. Мороз А.С. Фізична та колоїдна хімія / А.С. Мороз, А.Г. Ковальова – Львів: Світ, 1994. – 270 с.

149. Мюллер П. Таблицы по математической статистике. / [П. Мюллер, П. Нойман, Р. Шторм]. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272 с.

150. Налимов В.В. Статистические методы планирования экспериментальных экспериментов. / В.В. Налимов, Н.А. Чернова – Москва: Наука, 1965. – 340 с.

151. Некоторые физико-механические свойства полимерных композиционных материалов на основе фторопласта-4 и кокса / В.М. Барановский, А.А. Хомик, Т.В. Ляшко, С.И. Бондаренко и др. // Трение и износ. – 1990. – Т.11.– №5. – С. 878-881.
152. Николаев Л.А. Физическая химия. / Л.А. Николаев, В.А. Тулупов – Москва: Высшая школа, 1967. – 523 с.
153. Никулин И.Л. Стенд для определения теплофизических характеристик материалов // Вестн. ПГТУ прикл. мат. и мех., 2004. – №1. – С. 19-21.
154. Нильсен Л. Механические свойства полимеров и полимерных композиций / Л. Нильсен – Москва: Химия, – 1978 – 230 с.
155. Новиков И.И. Бессмазочные поршневые уплотнения в компрессорах / И.И. Новиков, В.П. Захаренко, Б.С. Ландо – Ленинград: Машиностроение, 1981. – 238 с.
156. Нурканов Е.Ю. Компьютерное моделирование плотной упаковки композиционных материалов / Е.Ю. Нурканов, Р.М. Кадушников, Д.А. Бекетов // Уральский государственный технический университет – УПИ. Электромеханика и управляемые электромеханические системы: Вестник Уральского государственного технического университета. УГТУ-УПИ. – Екатеринбург: Изд-во УГТУ-УПИ, 2000. – С. 241-244.
157. О шаровом температурном поле внутри тела кубической формы / Т.А. Семенова, В.М. Фокин, Г.П. Бойков // Вестн. Волгоград. гос. архит.-строит. акад. – Сер. тех. науки. – 2001. – №1. – С. 126-127.
158. Оделевский В.И. Расчет обобщенной проводимости гетерогенных систем / В.И. Оделевский // Техн. физики. – 1951. – Т.21. – №6. – С.667-685.
159. Определение оптимального расхода смазки цилиндров установок полиэтилена / А.М. Завойко, И.И. Новиков, Г.А. Сиренко и др. // Химическое и нефтяное машиностроение. – 1984. – № 1. – С. 19-21.
160. Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко, А.Ф. Будник, С.П. Шаповалов // «Розвиток наукових досліджень» 2011»: Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 28-30 листопада 2011 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2011. – Т.8. – С. 46.
161. Оптимізація полімерного композиту, наповненого сферичними та еліпсоїдними частинками, за теоретичним критерієм узгодження пружних та пластичних властивостей / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, А.Ф. Будник, С.П. Шаповалов // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №3.– 2011. – С. 727-747.
162. Пайерлс Р. Квантовая теория твердых тел / Пер. с англ. А.А. Абрикосова / Р. Пайерлс. – Москва: Изд-во иностр. лит-ры, 1956. – 259 с.

- 163.** Паншин Ю.А. Фторопласты / [Ю.А. Паншин, С.Г. Малкевич, Ц.С. Дунаевская] – Ленинград: Химия, 1978. – 231 с.
- 164.** Планирование эксперимента в исследовании технологических процессов / [К. Хартман, Э. Лецкий, В. Шеффер и др.] – Москва: Мир, 1977. – 287 с.
- 165.** Пластики конструкционного назначения (реактопласты) / Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1974. – 304 с.
- 166.** Полторак О.М. Термодинамика в физической химии. / О.М. Полторак. – Москва: Высш. шк., 1991. – 320 с.
- 167.** Прогнозирование теплофизических свойств полимерных композиционных материалов с учетом модельных представлений / В.М. Барановский, С.В. Темникова, А.В. Черенков, Т.П. Зеленева, Ю.В. Зеленев // Пласт. массы. – 2004. – №3. – С. 13-18.
- 168.** Протодяков И.А. Статистическая теория явлений переноса в процессах химической технологии. / И.А. Протодяков, С.Р. Богданов. – Ленинград: Химия, 1983. – 400с.
- 169.** Свідерський В.П. Аналітичний огляд науково-технічних основ і властивостей антифрикційних карбопластиків: 1. Вуглецеві волокна. / В.П. Свідерський, О.І. Федоришин // Вісник Прикарпат. ун-ту. Сер. Хімія. – № 1. – 2001. – С. 118-132.
- 170.** Свідерський В.П. Дослідження теплофізичних властивостей полііміду, наповненого графітовими матеріалами / В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Вісник Прикарп. ун-ту. Сер. Хімія. – К.: Українська видавнича спілка, 2002. – Випуск 2. – С. 70-75.
- 171.** Свідзинський А.В. Лекції з термодинаміки: Навч. посібник. / А.В. Свідзинський. – Луцьк: Вежа, 1999. – 83 с.
- 172.** Свойства конструктивных материалов на основе углерода. Справочник / Под ред. В. П. Соседа. – М.: Металлургия, 1975. – 336 с.
- 173.** Семиохин И.А. Физическая химия. / И.А. Семиохин. – Москва: Изд-во МГУ, 2001. – 272 с.
- 174.** Сенатрев А.Н. К механизму фрикционного переноса и самосмазывания ПТФЭ / А.Н. Сенатрев, В.А. Смуругов, В.Г. Савкин // Трение и износ. – 1991. – Т.12. - №6. – С. 1023-1027.
- 175.** Сигорский В.П. Математический аппарат инженера / В.П. Сигорский. – Київ: Техніка, 1977. – 768 с.
- 176.** Сиренко Г.А. Абразивное изнашивание наполненных полимеров в уплотнительных узлах нефтегазового и нефтехимического оборудования / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник // Тез. докл. 5 Всесоюзн. науч.-техн. совещания по уплотнительной технике. – Сумы, 1988. – С. 43.

- 177.** Сиренко Г.А. Антифрикционные материалы графелон и флубон // Межвуз. сб. "Машиностроение и металлообработка". – Киев: «Вища школа», 1977. – №20. – С.44-45.
- 178.** Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики для износостойких уплотнений средс абразивом / Г.А. Сиренко, Г.М. Сорокин, А.Ф. Будник // Тез. докл. Всесоюзн. науч.-техн. конф. «Современные проблемы триботехнологии. Николаев, 1988. – С.125-127.
- 179.** Сиренко Г.А. Антифрикционные карбопластики. / Г.А. Сиренко – Киев: Техника, 1985. – 195 с.
- 180.** Сиренко Г.А. Стратегия создания абразивостойкого композиционного материала, смоделированного сферическими и эллипсоидными частицами / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник // Сб. науч. трудов «Управление триботехническими и прочностными свойствами механических систем. – Киев, 1990. – С. 20-26.
- 181.** Сиренко Г.О. Теплопроводность углетекстолитов / Г.О. Сиренко, О.С. Дробот, В.П. Свидерский // Композиційні полімерні матеріали. – 2000. – Т.22, №1. – С. 43-46.
- 182.** Сирено Г.А. Управление физико-химическими характеристиками композитных материалов с целью повышения износостойкости / Г.А. Сиренко, С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Тез. докл. науч.-техн. конф. «Качество и надежность узлов трения». – Хмельницкий, 1992. – С. 88.
- 183.** Сиренко Г.О. Створення антифрикційних композитних матеріалів на основі порошків термотривких полімерів та вуглецевих волокон: Дис. доктора техн. наук: 05.16.06.- К.: Ін-т матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАНУ, 1997.– 431 с.
- 184.** Сиренко Г.А. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками / Г.А.Сіренко, А.С. Будник, О.В Шийчук // Вісник Прикарп. Університету ім. Василя Стефаника. Сер. Хімія, 2002. – Вип.ІІІ. – С.55-83.
- 185.** Сіренко Г.О. Вплив операції видалення поверхневих проміжних сполук та термомеханічної дії на активність поверхні частково-карбонізованих вуглецевих волокон, отриманих із гідратцелюлози / Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – № 2. – С.93-101.
- 186.** Сіренко Г.О. Вплив параметрів графітів на зносостійкість композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 2. – С. 397-404.
- 187.** Сіренко Г.О. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Математичні методи в хімії і біології. – 2013. – Т. 1, № 1. – С. 165-174.

- 188.** Сіренко Г.О. Вплив параметрів розподілу вуглецевих волокон на фізико-механічні властивості композитного матеріалу на основі політетрафторетилену / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук // Вісник Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника. Серія Хімія. – Івано-Франківськ: Гостинець, 2008. – Вип. VI. – № 3. – С. 36-45.
- 189.** Сіренко Г.О. Вплив складу полімерної композиції на інтенсивність зношування та коефіцієнт теплопровідності / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Тези допов. Міжнародної науково-технічної конференції «Зносостійкість і надійність вузлів тертя машин (ЗНМ-2003)». – м. Очаків, 17-19. 09. 2003р. – Хмельницький: Технологічний ун-т Поділля, 2003р. – С. 27-28.
- 190.** Сіренко Г.О. Вплив складу полімерної композиції на основі ароматичного поліаміду на зношування і коефіцієнт теплопровідності / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак // Вопросы химии и химической технологии. – 2006. – №3. – С. 107-117.
- 191.** Сіренко Г.О. Вплив температури термообробки на газовиділення з карбонових волокон у високому вакуумі / Г.О. Сіренко, О.І. Федоришин, Л.Я. Мідак // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.7. – №2. – 2006. – С.274-288.
- 192.** Сіренко Г.О. Дослідження впливу технологічних параметрів та твердого мастила на тертя, зношування та інші механічні властивості композиційного матеріалу на основі політетрафторетилену та карбонового волокна / Г.О. Сіренко, Л.Я. Мідак // Полімерний журнал. – 2004. – Т.26. – №3. – С. 186-195.
- 193.** Сіренко Г.О. Залежність відносної зносостійкості композиційних матеріалів на основі ароматичного поліаміду від параметрів розподілу частинок графіту / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // «Наукові дослідження – теорія та експеримент '2008»: Матеріали четвертої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 24-26 листопада 2008. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2008. – Т.7. – С. 99-100.
- 194.** Сіренко Г.О. Залежність показників фізико-механічних властивостей композитного матеріалу на основі політетрафторетилену від параметрів розподілу вуглецевих волокон / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, О.В. Шийчук // Фізика і хімія твердого тіла. – 2007. – Т.8, № 3. – С. 601-610.
- 195.** Сіренко Г.О. Залежність теплофізичних властивостей полімерних матеріалів від типу і форми наповнювачів / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Караванович // Фізика і хімія твердого тіла. – 2004. – Т.5. - № 3. – С. 557-563.
- 196.** Сіренко Г.О. Залежність фізико-механічних властивостей композитного матеріалу від параметрів розподілу волокон за довжинами / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк // Фізика і хімія твердого тіла. – 2008. – Т.9, № 4. – С. 541-549.

- 197.** Сіренко Г.О. Математичний опис процесу дроблення вуглецевих волокон для наповнених полімерів / Г.О. Сіренко, О.В. Шийчук // Композиційні полімерні матеріали. – 2001. – Т. 25. – №1. – С. 49-53.
- 198.** Сіренко Г.О. Модель абразивостійкого композиційного матеріалу на основі полімерної матриці, наповненої сферичними та еліпсоїдними частинками / Г.О. Сіренко, А.Ф. Будник, О.В. Шийчук. // Вісник Прикарп. Університету ім. Василя Стефаника. – Сер. Хімія, III. – 2002. – С. 55-83.
- 199.** Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості металів та сплавів: 1. Залежність зміни ентальпії від температури та радіусу атомів / Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Н.В. Мещерякова // Фізика і хімія твердого тіла. – Т.12, №3. – 2011. – С. 197-207.
- 200.** Сіренко Г.О. Теплофізичні властивості композиційних матеріалів на основі ароматичного полііміду, наповнених графітами / Г.О. Сіренко, В.П. Свідерський, Л.В. Базюк // Полімерний журнал. – Т. 27. – № 4. – 2005. – С. 272-277.
- 201.** Сіренко Г.О. Утворення та властивості поверхневих плівок під час фрикційного контакту пари полімерний композит-метал / Г.О. Сіренко, Л.М. Солтис, Л.В. Базюк // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарп. нац. ун-т ім. В.Стефаника, 2009. –Т.ІІ – С. 261-264.
- 202.** Скоропанов А.С. Пенообразный графит / А.С. Скоропанов // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1987. – 3 с.
- 203.** Скоропанов А.С. Термически расщепленный графит/ А.С. Скоропанов, И.А. Булгак, Г.И. Курневич // Докл. Беларус. республ. научно-технич. совещания «Применение термического анализа для интенсификации технологических процессов и создание прогрессивных материалов». – Минск, 10-11. 02. 1988. – Минск, 1988. – С. 48.
- 204.** Скоропанов А.С. Термозащитное покрытие из термически расщепленного графита / А.С. Скоропанов, С.А. Альфер // Инф. л. – Минск: НИИ физхимпроблем Белорус. гос. ун-та, 1984. – 3 с.
- 205.** Соколкин Д.В. Механика деформирования и разрушения структурно неоднородных тел. / Д.В. Соколкин, А.А. Ташкинов. – Москва, 1984. – 146 с.
- 206.** Солтис Л.М. Фізико-хімічні трибоконтактні явища на мікрошорстких поверхнях полімерного композиту та металу. – Дис. на здоб. наук. ступ. к.х.н. – Прикарп. нац. ун-ту ім. Василя Стефаника. – Івано-Франківськ. – 2012. – 329 с.
- 207.** Спиридонов А.А. Планирование эксперимента: Уч. пособ. / [А.А. Спиридонов, Н.Г. Васильев]. – Свердловськ: Изд. Урал. политех. ин-та, 1975. – 150 с.

- 208.** Способ определения коэффициента теплопроводности полимеров / [Ивановский В.А.]: Пат. 2180440 (Россия), МПК7 G01N25/18. Тамбов. воен. авиац. инж. ин-т. – №2000100440/28; Заявл. 06.01.2000; Оpubл. 10.03.2002.
- 209.** Способ получения антифрикционной композиции «флубон»: А.с. 1736171 (СССР), МКИ С 08 J5/16; С 08 L 27/18 / Г.А. Сиренко, А.Ф. Будник – №4741996; Заяв. 3.10.89; Оpubл. 22.01.92.
- 210.** Справочник по пластическим массам / Под ред. С.В. Шуцкого, А.В. Голубева, К.Н. Власова и др. – Москва: Химия, 1967. – 285 с.
- 211.** Справочник по пластическим массам. В 2-х том. / Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. – Москва: Химия, 1975. – Т.1. – 448 с., – Т.2. – 568с.
- 212.** Справочник по пластическим массам. У 2-х томах. Т.1. / Под ред. М.И. Гарбара, М.С. Акутина, Н.М. Егорова. – Москва: Химия, – 1967. – 463с.; Т.2. / Под ред. М.И. Гарбара, В.М. Катаева, М.С. Акутина. – Москва: Химия, – 1969. – 518 с.
- 213.** Степнов М.Н. Статистическая обработка результатов механических испытаний / М.Н. Степнов. – Москва: Машиностроение, 1972. – 232 с.
- 214.** Стромберг А.Г. Физическая химия: Учебник. / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва: Высш. шк., 1999. – 528 с.
- 215.** Стромберг А.Т. Физическая химия. / А.Т. Стромберг, Д.П. Семченко – Москва: Высшая школа, 1988. – 496 с.
- 216.** Стукач А.В. Взаимосвязь триботехнических и тепловых характеристик для наполненного полиамида / А.В. Стукач, О.Ф. Киреенко, Ю.А. Фадин // Трение и износ, 2004. – Т.25. – №5. – С. 539-541.
- 217.** Таблицы планов эксперимента для факторных и полиномиальных моделей / В.З. Бродский, Л.И. Бродский, Т.И. Голикова и др. – Москва: Металлургия, 1982. – 752 с.
- 218.** Тененбаум М.М. Сопротивление абразивному изнашиванию. / М.М. Тененбаум. – Москва: Машиностроение, 1976. – 271 с.
- 219.** Теплопроводность деформированных антифрикционных полимерных материалов / Г.А. Сиренко, В.П. Свицерский, В.Ф. Вельбой, Л.М. Кириченко // Композиционные полимерные материалы. – 1992. – Т.14 – С. 43-45.
- 220.** Теплофизические и реологические характеристики и коэффициенты трения наполненных термопластов: Справочник / Под ред. Ю.С. Липатова. – Киев: Наукова Думка, 1983.
- 221.** Теплофизические свойства смазочных материалов при их переходе у состояние граничных слоев / В.А. Смуругов, И.О. Деликатная, Т.Г. Чмыхова, В.Г. Савкин // Трение и износ. – 2002. – Т.23. – №4. – С. 455-459.
- 222.** Теплофізичні властивості металів та стопів: залежність коефіцієнта теплопровідності від температури та радіусу атомів / Л.В. Базюк, Г.О. Сіренко,

- Н.І. Бертолон // «Розвиток наукових досліджень' 2011»: Матеріали сьомої міжнародної науково-практичної конференції. – м. Полтава, 28-30 листопада 2011 р. – Полтава: Вид-во «ІнтерГрафіка», 2011. – Т.8. – С. 45.
- 223.** Термопласты конструкционного назначения / Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1975. – 240 с.
- 224.** Термостойкие ароматические полиамиды / [Л.Б. Соколов, В.Д. Герасимов, В.М. Савинов, В.К. Беляков] – Москва: Химия, 1975. – 254 с.
- 225.** Техническая термодинамика / Е.В. Дрыжаков, Н.П. Козлов, Н.К. Корнейчук и др.; под ред. В.И. Крутова. – Москва: Высш. шк., 1971. – 472 с.
- 226.** Технологія та антифрикційні властивості карбонізованих вуглецевих волокон, покритих тонкими шарами міді / М.Б. Складанюк, Г.О. Сіренко, Л.В. Базюк, Л.Я. Мідак, Л.М. Кириченко // Матеріали XII Міжнародної конференції «Фізика і технологія тонких плівок та наносистем». – 18-23 травня 2009 року, м. Івано-Франківськ, Україна – Івано-Франківськ: Прикарпатський національний ун-т імені Василя Стефаника, 2009. –Т.ІІ – С. 268-271.
- 227.** Тиканиси Кунио. Коге дзайре. – Т.5. – № 29. – С. 29-34.
- 228.** Тихомиров В.Б. Планирование и анализ эксперимента. / В.Б. Тихомиронов – Москва: Легкая индустрия, 1974. – 262с.
- 229.** Толстогузов В.Б. Неорганические полимеры. / В.Б. Толстогузов – Москва: Наука, 1967. – 192 с.
- 230.** Трение и знос в вакууме / И.В.Крагельський, И.М. Любарський, А.А. Гусяков и др. – Москва: Машиностроение, 1973. – 216 с;
- 231.** Трение и износ материалов на основе полимеров / В.А. Белий, А.И. Свириденко, М.И. Петроковец, В.Г. Савкин – Минск: Наука и техника, 1976. – 432 с.
- 232.** Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – В 2-х кн./ Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина / Авт.: В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров и др. – Москва: Машиностроение, 1978. – Кн.1. – 400 с.
- 233.** Трение, изнашивание и смазка: Справочник. – В 2-х кн./ Под ред. И.В. Крагельского, В.В. Алисина / Авт.: В.В. Алисин, А.Я. Алябьев, А.М. Архаров и др. – Москва: Машиностроение, 1979. – Кн.2. – 358 с.
- 234.** Уббелоде А.Р., Льюис Ф.А. Графит и его кристаллические соединения. – Москва: Мир, 1965. – 256 с.
- 235.** Федорченко А.М. Квантова механіка, термодинаміка і статистична фізика // Теоретична фізика / А.М. Федорченко – Київ: Вища школа, 1993. – Т. 2. – 415 с.
- 236.** Физическая химия. / Под ред. Б.П. Никольского. – Ленинград: Химия, 1987. – 880 с.

237. Физическая химия. В 2-х кн. / [К.С. Краснов, Н.К. Воробьев, И.Н. Годнев и др.] – Москва: Высш. шк., 2001. – 319 с.
238. Фізична та колоїдна хімія / В.І. Кабачний, Л.К. Осіпенко, Л.Д. Грицан та ін. – Харків: Прапор, 1999. – 368 с.
239. Фізична та колоїдна хімія. Навч. пос. / А.І. Костржицький, О.Ю. Калінков, В.М. Тіщенко, О.М. Берегова – Київ: Центр учбової літератури, 2008. – 496 с.
240. Флом Д.Г., Халтнер А.Д., Гаулин К.А. Трение и раскалывание ламелярных тел в глубоком вакууме // Новое о смазочных материалах. – Москва: Химия, 1967. – С.201-222.
241. Фляйшер Г. Управление зносом и надежностью – главная задача триботехники / Г. Фляйшер // Теория трения, износа и проблемы стандартизации. – Брянск, 1978. – С. 171-180.
242. Фролов Ю.Г. Физическая химия. / Ю.Г. Фролов, В.В. Белик – Москва: Химия, 1993. – 464 с.
243. Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1969. – 368с.
244. Хмельницький Р.А., Лукашенко И.М., Бродський Е.С. Пиролитическая мас-спектрометрия высокомолекулярных соединений. – Москва: Химия, 1980. – 280с.
245. Чегодаев Д.Д. Фторопласты. / Д.Д. Чегодаев, З.К. Наумова, Ц.С. Дунаевская – Ленинград: Госхимиздат, 1960. – 192 с.
246. Чепель Н.И. Теплопроводность композиционных материалов, имеющих разные свойства компонентов / Н.И. Чепель, А.В. Чигарев, Ю.В. Чигарев // Вестн АН БССР. Сер. физ.-энерг. н. – 1991. – №3. – С. 109-112.
247. Чепурний М.М. Основи технічної термодинаміки / М.М. Чепурний, С.Й. Ткаченко – Вінниця : Поділля-2000, 2004. – 358 с.
248. Черкасова Л.Н. Влияние структуры на теплопроводность полимеров [Текст.: моногр.] / Л.Н. Черкасова. // Журнал физической химии. – 1959. – Т.33. – № 9. – С. 63-66.
249. Чех А.С. Контроль структурных превращений у полимерных материалах. // 7 Научная конференция ТГТУ, Тамбов, 23 – 24 апр., 2002: Пленарные доклады и тезисы стендовых докладов. – Ч.1. Тамбов: Изд-во ТГТУ, 2002. – С. 56.
250. Чудновский А.Ф. Теплофизические характеристики дисперсных материалов [Текст] / А.Ф. Чудновский. – Москва: Гос. изд-во физ.-мат. Л-ры, 1962. – 456 с.
251. Чумак В.Л. Фізична хімія: Підручник / В.Л. Чумак, С.В. Іванов – Київ: Книжкове вид-во НАУ, 2007. – 648 с. – ISBN 978-966-598-403-0.

252. Шаповалов С.П. //Динамика и прочность машин. – Харьков, 1985. – Вып. 41. – С. 34-38.
253. Шаповалов С.П. Проектирование трехфазных композитов и исследование напряжений в элементах структуры. Дис. канд. ф.-м. наук. – Харьков, 1987. – 172 с.
254. Шаповалов С.П. Разработка новых структур износостойких композитов, применяемых в узлах трения / С.П. Шаповалов, А.Ф. Будник // Тез. докл. респуб. науч.-техн. конф. «Материалы и упрочняющие технологии-92». – Курск, 1992. – С. 117.
255. Шулепов С.В. Физика углеграфитовых материалов. – Москва: Металлургия, 1972. – 256 с.
256. Эрган С., Ментсер М. Реакции углерода с двуокисью углерода и парами воды // Химические и физические свойства углерода / Под ред. Ф. Уокера. – Москва: Мир, 1969. – С. 210-265.
257. Эткинс П. Физическая химия / П. Эткинс – Москва: Мир, 1980. I том – 580 с., II том – 584 с.
258. Baziuk L.V. Thermophysical Properties of Metals and Polymer Compositions (Review) / L.V. Baziuk, H.O. Sirenko // Physics and Chemistry of Solid State. – 2013. – V. 14, № 1. – P. 21-27.
259. Bazyuk L.V. Effekt of graphites and carbon fibers parameters on wear syability and physical–mechanical properties of composite materials based on polytetrafluoro-ethylene and aromatic polyamide / L.V. Bazyuk, H.O. Sirenko, O.V. Shyichuk // Abstracts of V Polish–Ukrainian conference Polymers of special applications. – Poland, Radom, 17–19 June, 2008. – Radom: Święta Katarzyna, 2008. – P. 19.
260. Bean A.K., Newman K.S. The effect of carbon on thermal donor formation in heat treated pulled silicon crystals // J. Phys. and Chem. Solids – 1972. – T.53. – №2. – P. 255-258.
261. Brandon D.B. I.S.A. Journal, 1959. – T.7. –№ 6.
262. Decarlis A. Determination of the effective thermal conductivity tensor of heterogeneous media using a self-consistent finite element method: application to the pseudo-percolation thresholds of mixtures containing nonspherical inclusions / A. Decarlis, M. Jaeger, R. Martin // J. Heat Transfer, 2000. – T.122. – №1. – P. 171-175.
263. Foreman P. J. The measurement of thermal conductivity, thermal diffusivity and specific heat of polymers and composites. //1st Inf. Conf. Therm. Charact. Polym., Windermere, 9 – 10 Apr., 1990. – [Brandford], 1990 – P. 8-13.

264. Fridrich K. Wear of reinforced polymers by different abrasive counterparts / K. Fridrich // Friction and wear polymer composites. Amsterdam e.a., 1986. – P. 233-287.
265. Gupta Murlidhar. Modelling the effective thermal conductivity in polydispersed bed systems: A unified approach using the linear packing theory and unit cell model / Murlidhar Gupta, Jin Yang, Christian Can. Roy. // J. Chem. Eng. – 2002. – T.80. – №5. – C.830-839.
266. Hisano K. Simultaneous measurement of specific heat capacity, thermal conductivity, and thermal diffusivity by thermal radiation calorimetry / K. Hisano, S. Sawai, K. Morimoto // Int. J. Thermophys, 1999. – T.20. – №2. – P. 733-742.
267. Ho Kai. Simultaneous determination of thermal conductivity and specific heat for refractory materials / Kai Ho, Robert D. Pehlke // J. Amer.Ceram. Soc. – 1990. – T. 73. – №8. – P. 2316-2322.
268. Hashin Z. A variational approach to the theory of the effective magnetic permeability of multiphase materials. / Z. Hashin, S. Strikman. // J. Appl. Phys. – 1962. – №33. – P. 1514-1517.
269. Hashin Z. Analysis of composite materials a survey / Z. Hashin // Trans. ASME: J. Appl. Mech., 1983. – Vol.50. – №3. – P. 481-505
270. Islam R. Thermal conductivity of fiber reinforced composites by the FEM / R. Islam, A. Pramila // J. Compos. Mater. – 1999. – T.33. – №18. – P. 1699-1715.1/23
271. Itaru Mita. Thermally stable polymers / Mita Itaru // J. Chem. Soc. Jap (Ind. Chem. Sec.). – 1970. – T.73. – № 7. – P. 1961-1971.
272. Kerner E.N. The electrical conductivity of composite materials / E.N. Kerner // Proc. Phys. Soc N69B, 1956. – P. 802-807.
273. Lerouille O. Influence of carbon and oxygen behaviour in silicon // Phys. Status Solid (a). – 1981. – Vol.67, №1. – P.177-180.
274. Lim T.S. Unified practical bounds for the thermal conductivity of composite materials // Matter. Lett., 2002. – T.54. – № 2-3. – C.152-157.
275. Price Duncan M. Thermal conductivity of PTFE and PTFE composites / M. Price Duncan, Mark Jarratt // Thermochim. acta. – 2002. – T.392-393. – P. 231-236.
276. Semnard Vosteen. Zum nassen Wärme durch gang an rieselfähige Schüttgüter bei der Kontakt – trocknung // Chem.-Ing.-Techn. – 1990. – T.62. – №8. – C. 676-677.
277. Shapiro J. Oxidative characteristics of carbon fibers and grafites // 10-th Bienniel Conf. Carbon Amer. Carbon Comm. and Lehigh Univ. –Bechlenem, 1971.–P. 83-84.

278. Sirenko H. Thermophysical properties of metals and polymer compositions / H. Sirenko, L. Baziuk // «Eastern-European Journal of Enterprise Technologies» – Т.5. – № 8(65). – 2013. – С. 52-58.
279. Tan T.V., Oxygen precipitation and the generation of dislocation in silicon / T.V. Tan, W.K. Tice // Phil. Mag. – 1976. – Vol.34, №4. – P.615-618.
280. The thermal conductivity of ribbon-shaped carbon fibres / N.C. Gallego, D.D. Edie, B. Nysten, J.P. Issi, J.W. Treleven, G.V. Deshpande // Carbon. – 2000. – Т.38. – №7. – P. 1003-1010.
281. Thermochemical study on the properties of polyimide BPADA-m-PDA / Yong-Ji Song, Shuang-He Meng, Fu-Dong Wang, Cai-Xia Sun, Zhi-Cheng Tan // Thermochim. acta. – 2002. – Т.389. – №1 – 2. – С. 19-24.
282. Thermophysical properties of metals and polymer compositions (review) / Sirenko H.O., Baziuk L.V., Sviderskiy V.P., Talankin B.O. // Сб. научн. тр. Междунар. научн. - практ. конф. “Актуальные проблемы инженерных наук в области промышленности, экологии и охраны водных ресурсов». – Пенза: ПГУАС, 2012. – С. 47-52. – ISBN 978-5-9282-0816-5.
283. Zhorov Yu.M. Thermo-dynamics of Chemical Processes / Yu.M. Zhorov/ – Moskov: Mir, 1987. – 520 p.
284. Мюллер П., Нойман П., Штурм Р. Таблицы по математической статистике / Пер. с нем. И прелисловие В.М. Ивановой. – Москва: Финансы и статистика, 1982. – 272с.
285. Ежкова З.И., Жданов Г.С., Уманский М.М. Методика рентгенографического определения Тензора термического розширення в низкосимметричных кристаллах // Кристаллография. – 1959. – Т.4. – Вып.5. – С.723-726.
286. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Москва: Физматгиз, 1963. – 696с.
287. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. – Москва: Наука, 1965. – 336с.
288. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика. – Москва: Наука, 1964. – 567с.
289. Лебфильд Г. Микроскопическая теория механических и тепловых свойств кристаллов. – Москва – Ленин – град: Физматгиз, 1963. – 312с.
290. Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – Москва: Наука, 1974. – 292с.
291. Ферми Э. Молекулы и кристаллы. – Москва: Изд. иностр. лит, 1974. – 266с.
292. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Москва: Физматгиз, 1958. – 368с.

293. Хоткевич В.И., Сиренко Г.А. Скрытая энергия деформации сплавов свинец-кадмий // Укр.физ.ж. – 1969. – Т.14.-№9. – С.1558-1563.

ДОДАТКОВІ ЛІТЕРАТУРНІ ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ

- 1.** Антонов-Романовский В.В. Кинетика фотолюминесценции кристаллофосфоров. – Москва: Наука, 1966.
- 2.** Бартенев Г.М., Зеленов Ю.В. Курс физики полимеров/ Под ред. С.Я. Френкеля. – Ленинград: Химия, 1976. - 288 с.
- 3.** Берг А., Дин П. Светодиоды. – Москва: Мир, 1979.
- 4.** Бернштейн М.Л. Прочность стали. – Москва: Металлургия, 1974. - 199 с.
- 5.** Бернштейн М.Л. Термомеханическая обработка металлов и сплавов в 2-х т. – Москва: Металлургия, 1968. - Т. 1. - 586 с; Т. 2. - 575 с.
- 6.** Бернштейн М.Л., Займовский В.А. Механические свойства металлов. – Москва: Металлургия, 1979. – 494 с.
- 7.** Блантер М.Е. Фазовые превращения при термической обработке стали. – Москва: Металлургиздат, 1962. - 268 с.
- 8.** Блатт Ф. Физика электронной проводимости в твердых телах. – Москва: Мир, 1971.
- 9.** Бокштейн С.З. Строение и свойства металлических сплавов. – Москва: Металлургия, 1971. - 496 с.
- 10.** Болтакс Б.И. Диффузия и точечные дефекты в полупроводниках. – Ленинград: Наука, 1972.
- 11.** Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – Москва: Наука, 1990.
- 12.** Булярский С.В., Фистуль В.И. Термодинамика и кинетика взаимодействующих дефектов в полупроводниках. – Москва: Наука, 1997.
- 13.** Бунин К.П., Баранов А.А. Металлография. – Москва: Металлургия, 1970. - 253 с.
- 14.** Бушманов Б.Н., Хромов Ю.А. Физика твердого тела. – Москва: Высш. школа, 1971.
- 15.** Бындин В.М., Добровольская В.И., Ратников Д.Г. Индукционный нагрев при производстве особо чистых материалов. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
- 16.** Вавилов В.С., Кекелидзе Н.П., Смирнов Л.С. Действие излучений на полупроводники. – Москва: Наука, 1988.
- 17.** Вейс Р. Физика твердого тела. – Москва: Атомиздат, 1968.
- 18.** Верещагин И.К. Электролюминесценция кристаллов. – Москва: Наука, 1974.

19. Верещагин И.К., Косяченко Л.А., Кокин С.М. Введение в оптоэлектронику. – Москва: Высш. школа, 1991.
20. Вихман Э. Квантовая физика. – Москва: Наука, 1977.
21. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. – Москва: Металлургия, 1983. - 525 с.
22. Геллер Ю.А. Инструментальные стали. 4-е изд. – Москва: Металлургия, 1975. – 584 с.
23. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение. – Москва: Металлургия, 1975. – 448 с.
24. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.: ил. (292 рис.). – Табл. 49. – Библиогр.: С. 384 (10 назв).
25. Геллер Ю.А., Рахштадт А.Г. Материаловедение: Методы анализа, лабораторные работы и задачи. – Москва: Металлургия, 1983. – 384 с.: ил. (292 рис.). – Табл. 49. – Библиогр.: С. 384 (10 назв.).
26. Глазунов С.Г., Мойсеев В.Н. Конструкционные титановые сплавы. – Москва: Металлургия, 1974. – 368 с.
27. Горелик С.С. Рекристаллизация металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1967. – 402 с.
28. Горелик С.С., Дашевский М.Я. Материаловедение полупроводников и металловедение. – Москва: Металлургия, 1973. - 496 с.
29. Грибковский В.П. Полупроводниковые лазеры. – Минск: Универс. изд., 1988.
30. Гринберг Б.Г., Иващенко Т.М. Лабораторный практикум по металлотоведению и термической обработке. – Москва: Высшая школа, 1968. - 320 с.
31. Гудремон Э. Специальные стали. Пер. с нем. – Москва: Металлургиздат, 1959. - Т. 1. – 801 с; Т. 2. – 1638 с.
32. Гуляев А.П. Металловедение. – Москва: Металлургия, 1978. - 480 с.
33. Гуляев А.П. Металловедение. 5-е изд.– Москва: Металлургия, 1977. - 664с.
34. Гуляев А.П. Чистая сталь. – Москва: Металлургия, 1975. - 183 с.
35. Гурвич А.М. Введение в физическую химию кристаллофосфоров. – Москва: Высш. шк., 1982.
36. Гуревич С.Г., Моргун В.В. Источники питания средней частоты установок индукционного нагрева. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
37. Гусева М.Б., Дубинина Е.М. Физические основы твердотельной электроники. – Москва: Изд. МГУ, 1986.
38. Дашкевич И.П. Высокочастотные разряды в электротермии. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
39. Денис В., Пожела Ю. Горячие электроны. – Вильнюс: Минтис, 1971.

40. Детлаф А.А., Яворский Б.М. Курс физики. – Москва: Высш. школа, 2000.
41. Дринберг С.А., Верхоланцев В.В. Органодисперсные лакокрасочные материалы и покрытия. – Москва: Химия, 1976. - 144 с.
42. Дубинин Г.Н., Авраамов Ю.С. Конструкционные проводниковые и магнитные материалы. – Москва: Машиностроение, 1973. - 295 с.
43. Ежкова З.И., Жданов Г.С., Уманский М.М. Методика рентгенографического определения тензора термического расширения в низкосимметричных кристаллах // Кристаллография. – 1959. – Т.4, Вып. 5. – С 723-726.
44. Елифанов Г.И. Физика твердого тела. – Москва: Высш. школа, 1977 (и 1965).
45. Елифанов Г.И. Физические основы микроэлектроники. – Москва: Сов. радио, 1971.
46. Елифанов Г.И., Мома Ю.А. Твердотельная электроника. – Москва: Высш. школа, 1986.
47. Захаров А.М. Диаграммы состояния двойных и тройных систем. – Москва: Металлургия, 1990. – 240 с.
48. Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. – Москва: Металлургия, 1972. - 384 с. - ил.
49. Захаров М.В., Захаров А.М. Жаропрочные сплавы. – Москва: Металлургия, 1972. -384 с.
50. Захарова М.И. Атомно-кристаллическая структура и свойства металлов и сплавов. – Москва: Изд-во МГУ, 1972. - 215 с.
51. Зеегер К. Физика полупроводников. – Москва: Мир, 1977.
52. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. – Москва: Мир, 1984.
53. Кидин И.Н. Физические основы электротермической обработки металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1969. - 375 с.
54. Киреев П.С. Физика полупроводников. – Москва: Высшая школа, 1969.
55. Кирпичников П.А., Аверко-Антонович Л.А., Аверко-Антопович Ю.О. Химия и технология синтетического каучука. 2-е изд. – Ленинград: Химия, 1975. - 480 с.
56. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Москва: Наука, 1978.
57. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела. – Москва: Физматгиз, 1963. – 696 с.
58. Киттель Ч. Элементарная физика твердого тела. – Москва: Наука, 1965. – 336 с.
59. Княжевская Г.С., Фирсова М.Г. Высокочастотный нагрев диэлектрических материалов. 6 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).

60. Коган Л.М. Полупроводниковые светоизлучающие диоды. – Москва: Энергоатомиздат, 1983.
61. Козловский И.С. Химико-термическая обработка шестерен. – Москва: Машиностроение, 1970. – 232 с.
62. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Металлургия, 1981. – 415 с.: ил. (162 рис.). – Табл. 71. – Предмет. указ.: С. 410-411. – Библиогр.: С. 409 (8 назв.)
63. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – Изд. 2-е, испр. и доп. – Москва: Металлургия, 1981. – 415 с.: ил. (162 рис.). – Табл. 71. – Предмет. указ.: С. 410-411. – Библиогр.: С. 409 (8 назв.)
64. Колачев Б.А., Ливанов В.А., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1972. – 480 с.
65. Колачев Б.А., Ливанов В.Л., Елагин В.И. Металловедение и термическая обработка цветных металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1981. – 416 с.
66. Композиционные материалы: Справочник / Редакция: Л.Р. Вишняков, Т.В. Грудина, В.Х. Кадыров и др. / Под ред. Д.М. Карпиноса. – Киев: Наукова думка, 1985. – 592 с. – Библиогр.: С 564-588 (505 назв). – Предм. указ.: С. 589-592.
67. Копецкий Ч.В. Структура и свойства тугоплавких металлов. – Москва: Металлургия, 1974. – 208 с. – ил.
68. Корицкий Ю.В. Основы физики диэлектриков. – Москва: Энергия, 1979.
69. Крейдер К. Композиционные материалы в 8 том.: Том 4. Композиционные материалы с металлической матрицей/ ред. Л. Браутман, Р. Крок/ ред. тома 4 К. Крейдер/ Пер.с англ. под ред. К.И. Портного. – Москва: Машиностроение, 1978. – 503 с.
70. Криль Я.А. Матеріалознавство: Тлумачний словник: у 2-х том. / Я.А. Криль, О.Р. Флюнт, Г.В. Криль. – Т.1 (А-М) / За ред. Я.А. Криля. – Львів: Новий світ, 2000, 2011. – 432 с. – ISBN 978-966-4186145-4.
71. Кузьмина И.П., Никитенко В.А. Окись цинка. Получение и оптические свойства. – Москва: Наука, 1984.
72. Лакокрасочные покрытия в машиностроении / Под ред. М.М. Гольдберга. – Москва: Машиностроение, 1974. – 575 с.
73. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Статистическая физика. – Москва: Наука, 1964. – 567 с.
74. Ландау Л.Д., Лившиц Е.М. Теоретическая физика. Т. III. – Москва: Наука, 1989.

75. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка металлов. – Москва: Металлургия, 1977. – 406 с.
76. Лахтин Ю.М. Металловедение и термическая обработка. – Москва: Машиностроение, 1990. – 528 с.
77. Лахтин Ю.М., Коган Я.Д. Азотирование стали. – Москва: Машиностроение, 1976. – 256 с.
78. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение. – Москва: Машиностроение, 1972. – 510 с.
79. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1980. – 494 с.: ил. (240 рис.). – Табл. 58. – Предмет. указ.: С. 487-489. – Библиогр.: С. 485-486 (57 назв.).
80. Лахтин Ю.М., Леонтьева В.П. Материаловедение: Учебник. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Машиностроение, 1980. – 494 с.: ил. (240 рис.). – Табл. 58. – Предмет. указ.: С. 487-489. – Библиогр.: С. 485-486 (57 назв.).
81. Лейборильд Г. Микроскопическая теория механических тепловых свойств кристаллов. – Москва-Ленинград: Физматгиз, 1963. – 312 с.
82. Лившиц Б.Г. Металлография. – Москва: Металлургия, 1971. – 405 с.
83. Лившиц Б.Г. Металлография. – Москва: Металлургия, 1990. – 336 с.
84. Любарский Й.М., Палатник Л.С. Металлофизика трения. – Москва: Металлургия, 1975. – 175 с.
85. Мальцев М.В. Металлография промышленных цветных металлов и сплавов. – Москва: Металлургия, 1970. – 367 с.
86. Мальцев М.В. Металлография тугоплавких, редких и радиоактивных металлов и их сплавов. – Москва: Металлургия, 1971. – 488 с. – ил.
87. Материалы в машиностроении. Т. 1-5. – Москва: Машиностроение, 1969-1970.
88. Металлография железа: В 3-х т. – Москва: Металлургия, 1972.
89. Металознавство: Підручник/ О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с.: іл. (206 рис.). – Табл. 25. – Контрольні питання: після гл. – Бібліогр.: С. 383 (8 назв). – ISBN 966-622-090-3.
90. Металознавство: Підручник/ О.М. Бялік, В.С. Черненко, В.М. Писаренко, Ю.Н. Москаленко. – 2-ге вид., перероб. і доп. – Київ: Політехніка, 2002. – 384 с.: іл. (206 рис.). – Табл. 25. – Контрольні питання: після гл. – Бібліогр.: С. 383 (8 назв). – ISBN 966-622-090-3.
91. Меткаф А. Композиционные материалы в 8 том.: Том 1. Поверхности раздела в металлических композитах/ ред. Л. Браутман, Р. Крок/ ред. тома 1 А. Меткаф/ Пер.с англ. С.С. Гинзбурга, Э.Я. Ольшанской; под ред. И.Л. Светлова. – Москва: Мир, 1978. – 440 с.

- 92.** Милнс А., Фойхт Д. Гетеропереходы и переходы металл-полупроводник. – Москва: Мир, 1975.
- 93.** Минкевич А.Н. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. – Москва: Машиностроение, 1965. - 491 с.
- 94.** Мозберг Р.К. Материаловедение: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.: ил. (179 рис.). – Табл. 46. – ISBN 5-06-001-909-8.
- 95.** Мозберг Р.К. Материаловедение: Учебное пособие. – 2-е изд., перераб. – Москва: Высш. шк., 1991. – 448 с.: ил. (179 рис.). – Табл. 46. – ISBN 5-06-001-909-8.
- 96.** Назаров Г.И., Сушкин В.В., Дмитриевская Л.В. Конструкционные пластмассы. Справочник. – Москва: Машиностроение, 1973. - 192 с.
- 97.** Немков В.С., Полеводов Б.С. Математическое моделирование на ЭВМ устройств высокочастотного нагрева. 4 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
- 98.** Новик Ф.С., Арсов Я.Б. Оптимизация процессов технологии металлов методами планирования экспериментов. 18 л., ил.
- 99.** Новиков В.В. Теоретические основы микроэлектроники. – Москва: Высш. школа, 1972.
- 100.** Новиков И.И. Дефекты кристаллического строения металлов. – Москва: Металлургия, 1975. - 207 с.
- 101.** Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. – Москва: Металлургия, 1978. - 391 с.
- 102.** Новиков И.И. Теория термической обработки металлов. Изд. 3-е. – Москва: Металлургия, 1978. - 392 с. – ил.
- 103.** Новикова С.И. Тепловое расширение твердых тел. – Москва: Наука, 1974. – 292 с.
- 104.** Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. – Москва: Радио и связь, 1989.
- 105.** Овечкин Ю.А. Микроэлектроника. – Москва: Радио и связь, 1982.
- 106.** Орешкин П.Т. Физика полупроводников и диэлектриков. – Москва: Высш. школа, 1977.
- 107.** Основы материаловедения / Под ред. И.И. Сидорина. – Москва: Машиностроение, 1976. - 436 с.
- 108.** Павлов П.В., Хохлов А.Ф. Физика твёрдого тела. – Москва: Высшая школа, 2000.
- 109.** Панков Ж. Оптические процессы в полупроводниках. – Москва: Мир, 1973.
- 110.** Пасынков В.В., Сорокин В.С. Материалы электронной техники. – Москва: Высш. школа, 1986.
- 111.** Пикин С.А., Блинов Л.М. Жидкие кристаллы. – Москва: Наука, 1982.

- 112.** Пихтин А.Н. Физические основы квантовой электроники и оптоэлектроники. – Москва: Высш. школы, 1983.
- 113.** Пластики конструкционного назначения (реактопласты)/ Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1974. – 304 с.
- 114.** Портной К.И., Бабич Б.Н. Дисперсноупрочненные материалы. – Москва: Металлургия, 1974. – 199 с.
- 115.** Преображенский А.А. Магнитные материалы и элементы. – Москва: Высш. школа, 1976.
- 116.** Прикладная электролюминесценция /Под ред. М.В. Фока. – Москва: Сов. радио, 1974.
- 117.** Райцес В.Б. Термическая обработка: В помощь рабочему-термисту. 10л., ил.
- 118.** Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. – Москва: Металлургия, 1982. - 400 с.
- 119.** Рахштадт А.Г. Пружинные стали и сплавы. 2-е изд. – Москва: Металлургия, 1971. – 496 с.
- 120.** Ржанов А.Б. Электронные процессы на поверхности полупроводников. – Москва: Наука, 1971.
- 121.** Рывкин С.М. Фотоэлектрические явления в полупроводниках. – Москва: Физматгиз, 1962.
- 122.** Савицкий Е.М., Бурханов Г.С. Металловедение тугоплавких металлов и сплавов. Изд. 2-е. - Москва: Наука, 1971. - 352 с. - ил.
- 123.** Савицкий Е.М., Поварова К.Б., Макаров П.В. Металловедение вольфрама. – Москва: Металлургия, 1978. - 224 с. - ил.
- 124.** Свечников С.В. Основы оптоэлектроники. – Киев: Вища школа, 1989.
- 125.** Сидоренко В.Д. Применение индукционного нагрева в машиностроении: Справочник/ А.П. Гуляев, И.С. Козловский, Ю.М. Лахтин и др.; Под ред. Ю.М. Лахтина. 72 л., ил.
- 126.** Симе Ч., Хагель В. Жаропрочные сплавы /Пер. с англ. – Москва: Металлургия, 1976. - 568 с. - ил.
- 127.** Слэтер Дж. Диэлектрики, полупроводники, металлы. – Москва: Мир, 1969.
- 128.** Смит Р. Полупроводники. – Москва: Мир, 1982.
- 129.** Современные композиционные материалы. Пер.с англ./ Под ред. Л.Браутмана и Р.Крока. – Москва: Мир, 1970. – Т.1. – 672 с.
- 130.** Соколов В.А., Горбань А.Н. Люминесценция и адсорбция. – Москва: Наука, 1969.
- 131.** Сплавы молибдена /Я. Я. Моргунова, Б. А. Клыпин, В. А. Бояршинов и др. – Москва: Металлургия, 1975. - 392 с. - ил.
- 132.** Справочник металлиста. Т. 2. – Москва: Машиностроение, 1976. - 718 с.

- 133.** Справочник металлиста/ Под ред. А.Г. Рахштадта, В.А. Брострема. 3-е изд. – Москва: Машиностроение, 1976. – Т.2. – 720 с.
- 134.** Справочник по пластическим массам/ Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. 2-е изд. – Москва: Химия, 1975. – Т.1 – 448 с.
- 135.** Справочник по пластическим массам/ Под ред В.М. Катаева, В.А. Попова, Б.И. Сажина. 2-е изд. – Москва: Химия, 1975. – Т.2 – 568 с.
- 136.** Спроул Р. Современная физика. Квантовая физика атомов, твердого тела и ядер. – Москва: Наука, 1974.
- 137.** Стельбанс Л.С. Физика полупроводников. – Москва: Сов. радио, 1967.
- 138.** Страховский Г.М., Успенский А.В. Основы квантовой электроники. – Москва: Высш. школа, 1973.
- 139.** Тареев Б.М. Физика диэлектрических материалов. – Москва: Энергоиздат, 1982.
- 140.** Термопласты конструкционного назначения/ Под ред. Е.Б. Тростянской. – Москва: Химия, 1975. – 233 с.
- 141.** Технология термической обработки в машиностроении. Справочник. – Москва: Машиностроение, 1980. – 784 с.
- 142.** Туннельные явления в твердых телах / Под ред. Э.Бурнштейна и С.Лундквиста. – Москва: Мир, 1973.
- 143.** Ульянин Е.А. Коррозионностойкие стали и сплавы. – Москва: Металлургия, 1980. – 208 с.
- 144.** Уэрт У., Томсон Р. Физика твердого тела/ Пер. с англ. – Москва: Мир, 1969. – 558 с.
- 145.** Федорова И.Г., Безменов Ф.В. Высокочастотная сварка пластмасс. 6 л., ил. (Б-чка высокочастотника-термиста).
- 146.** Федорченко И.М., Пугина Л.И. Композиционные спеченные антифрикционные материалы. – Киев: Наукова думка, 1980. – 404 с.
- 147.** Фейнман Р., Лейтон Р., Сэндс М. Фейнмановские лекции по физике. Т. 8. – Москва: Мир, 1966.
- 148.** Ферми Э. Молекулы и кристаллы. – Москва: Изинлит, 1947. – 266 с.
- 149.** Физика микромира (мал. энцикл.). – Москва: Сов. энцикл., 1980.
- 150.** Физика твердого тела: Учеб.пособие/ И.К. Верещагин, С.М. Кокин, В.А. Никитенко и др./ Под ред. И.К. Верещагина. – 2-е изд., испр. – Москва: Высш.шк., 2001. – 237 с.: ил. (66 рис.). – Библиогр.: С.235-237 (61 назв.). – Контр. вопросы – после гл.– ISBN 5-06-004024-0.
- 151.** Физический энциклопедический словарь. – Москва: Советская энциклопедия, 1984.
- 152.** Физическое металловедение. Пер. с англ./ Под ред. Р.М. Кана. – Москва: Мир, 1967. – 333 с.

- 153.** Физическое металловедение. Пер. с англ./ Под ред. Р.М. Кана. – Москва: Мир, 1968. – Вып. 2. – 490 с.
- 154.** Физическое металловедение. Пер. с англ./ Под ред. Р.М. Кана. – Москва: Мир, 1968. – Вып. 3. – 484 с.
- 155.** Физическое металловедение: В 3-х т. /Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. – Москва: Металлургия, 1987.
- 156.** Фокин М.Н., Рускол Ю.С., Мосолов А.В. Титан и его сплавы в химической промышленности: Справочник пособие. – Ленинград: Химия, 1978. – 200 с.: ил.: 54 рис. – Библиогр.: С. 185-199 (455 назв).
- 157.** Фрезер А.Г. Высокотермостойкие полимеры. Пер. с англ./Под ред. А.Н. Праведникова. – Москва: Химия, 1971. – 296 с.
- 158.** Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. – Москва: Физматгиз, 1958. – 368 с.
- 159.** Харрисон У. Теория твердого тела. – Москва: Мир, 1972.
- 160.** Химушин Ф.Ф. Жаропрочные стали и сплавы. Изд. 2-е. – Москва: Металлургия, 1969. - 749 с.
- 161.** Хоткевич В.И., Сиренко Г.А. Скрытая энергия деформации сплавов свинец–кадмий // Укр. физ. журнал. – 1969. – Т.14, №9. – С. 1558-1563.
- 162.** Хоткевич В.И., Чайковский Е.Ф., Зашквара В.В. Скрытая энергия деформации металлов при низкой температуре // Доклады АН СССР. – 1954. – Т.96, №3. – С. 483-486.
- 163.** Храмов Ю.А. Физики: библиографический справочник. – Москва: Наука, 1983.
- 164.** Шалабутов Ю.К. Введение в физику полупроводников. – Москва: Наука, 1969.
- 165.** Шалимова К.В. Физика полупроводников. – Москва: Энергия, 1971.
- 166.** Шепеляковский К.З. Упрочнение деталей машин поверхностной закалкой при индукционном нагреве. – Москва: Машиностроение, 1972. - 287 с.
- 167.** Шетц М. Силиконовый каучук. Пер. с чешск. – Ленинград: Химия, 1975. – 192 с.
- 168.** Шмыков А.Д. Справочник термиста. Изд. 4-е. – Москва: Машиностроение, 1961. – 392 с.
- 169.** Шульпе Г. Металлофизика. Пер. с нем. – Москва: Мир, 1971. – 503 с.
- 170.** ЭлектрOLUMИнесцентные источники света / И.К.Верещагин, Б.А. Ковалев, Л.А. Косяченко, С.М. Кокин; Под ред. И.К. Верещагина. – Москва: Энергоатомиздат, 1990.
- 171.** Энциклопедия неорганических материалов: В 2-х т. – Киев: Изд-во УРЕ, 1977.

- 172.** Энциклопедия полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1972. - Т. 1.-1224 с.
- 173.** Энциклопедия полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1974. - Т. 2.-1032 с.
- 174.** Энциклопедия полимеров. – Москва: Советская энциклопедия, 1977.-Т.3.-1152с.
- 175.** Сіренко Г.О., Свідерський В.П., Базюк Л.В. Теплофізичні властивості металів та сплавів [За ред. Г.О. Сіренка]. – Івано-Франківськ: Вид. Супрун В.П., 2015. – 230с. ISBN 978-966-8969-71-3.
- 176.** Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорія і задачі: Навч.посіб. – Львів: Вид. «Магнолія-2006», 2008. – 415с.
- 177.** Цветкова Л.Б. Фізична хімія: теорія і задачі: Навч.посіб. – Львів: Вид. «Магнолія-2006», 2006. – 415с.

Наукове, навчально-методичне видання

Сіренко Геннадій Олександрович
Свідерський Владислав Петрович
Складанюк Марія Богданівна

Фізичні методи дослідження речовин: Ч. І. **Теплофізичні методи та властивості** **металів та стопів**

Монографічний підручник
(спеціальний курс лекцій)

Літературний редактор – Сіренко Г.О.
Технічний редактор – Складанюк М.Б.
Комп'ютерна верстка - Складанюк М.Б.
Коректор – Голіней О.М.
Макет обкладинки - Голіней О.М.

Підписано до друку 25.11.2020. Формат 60х84/16
Папір офсетний. Друк цифровий.
Гарнітура «Times New Roman». Ум. друк. арк. 19.5/
Наклад 100. Зам. №198 від 25.11.2020.

Видавець: ФО-П Петраш Ксенія Тарасівна
77300 Україна, Івано-Франківська обл., м. Калуш,
вул. Дзвонарська, 4, тел. (066) 656-62-63

свідоцтво про внесення суб'єкта видавничої справи
до Державного реєстру видавців, виготовлювачів
і розповсюджувачів видавничої продукції
Серія ДК № 4928 від 02.07.2015 р.

Друк: підприємець Голіней О.М.
76008, м. Івано-Франківськ, вул. Галицька, 128
тел.: (0342) 58-04-32, +38 050 540 30 64