

По данным табл. 20 зависимость теплоемкости  $C_p$  от температуры, например, для аммиака и метилового спирта имеет вид

$$(C_p^\circ)_{\text{NH}_3} = 29,8 + 25,48 \cdot 10^{-3} T - 1,67 \cdot 10^5 T^{-2},$$

$$(C_p^\circ)_{\text{CH}_3\text{OH}} = 15,28 + 105,2 \cdot 10^{-3} T - 31,04 \cdot 10^{-6} T^2.$$

Теплоемкость для большинства органических жидкостей плавно повышается с ростом температуры и для многих из них  $C_p = f(T)$  может быть выражена температурным рядом вида  $C_p = a + bT$ . Так как многие органические жидкости существуют в небольшом интервале температур, то при приближенных расчетах иногда можно не учитывать температурную зависимость теплоемкости и принять ее равной стандартной теплоемкости  $C_p^\circ$  при 298,15 К. Теплоемкости неорганических высококипящих жидкостей (расплавов) практически не зависят от температуры. Для них вычисленные по уравнению (58.17) значения  $C_p$  могут быть использованы при расчетах в широком интервале температур.

### § 60. Квантовая теория теплоемкости кристаллического вещества

Разработка теории теплоемкости твердого вещества была впервые предпринята Эйнштейном в 1907 г. Атомы в узлах кристаллической решетки одноатомного твердого вещества находятся в непрерывном колебательном движении. Эйнштейн при разработке теории теплоемкости твердого вещества допустил, что колебания атомов являются гармоническими, а следовательно, атомы можно уподобить гармоническим осцилляторам. Согласно квантовой теории Планка (1900) гармонические осцилляторы могут обмениваться между собой только порциями энергии — квантами  $\epsilon = h\nu$ , а энергия каждого из осцилляторов состоит из  $n$ -го количества квантов\*. Здесь  $h$  — постоянная Планка;  $\nu$  — частота колебания.

Исходя из этих соображений, а также учитывая, что колебания атомов в узлах кристаллической решетки имеют три степени свободы, Эйнштейн вывел следующую формулу для средней энергии атома в кристалле ( $\bar{\epsilon}$ ):

$$\bar{\epsilon} = 3 \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}, \quad (60.1)$$

где  $k$  — константа Больцмана;  $\nu$  — частота колебания атома, зависящая от природы твердого тела.

Тогда энергия, отнесенная к ее значению при абсолютном нуле для одного моля твердого простого вещества,

$$U = \bar{\epsilon} N_A = 3 \frac{h\nu N_A}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3 \frac{(h\nu/k) k N_A}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} = 3R \frac{\theta}{e^{\theta/T} - 1}, \quad (60.2)$$

\* Согласно новой квантовой теории в энергию осциллятора надо включить также энергию нулевых колебаний  $\epsilon_0 = \frac{1}{2} h\nu$ .