

JOACHIM GMYREK

PROBLEM STOSUNKU c_p/c_v W CIECZACH A KONSTITUCJA CHEMICZNA

Streszczenie. W pracy zwrócono uwagę na problem stosunku ciepł właściwych cieczy. Na podstawie pomiarów akustycznych określono wartość stosunku c_p/c_v dla szeregu substancji organicznych, a wyniki zestawiono w tabelicy. W taki sposób znaleziono pewne prawidłowości, dotyczące zmian wielkości c_p/c_v w szeregach homologicznych oraz w zależności od rodzaju wiązania i podstawnika w drobinie.

1. Wstęp

Problem stosunku c_p/c_v w cieczech jest problemem mało badanym. Od czasu, kiedy Clausius [1] uzyskał dla stosunku c_p/c_v dla wody wartość równą 1, przypuszczano dość powszechnie, że stosunek ciepł właściwych cieczy jest praktycznie równy 1 i problem teoretycznej interpretacji tego stosunku nie wzbudzał większego zainteresowania. Z biegiem lat gromadzono jednak informacje eksperymentalne, dotyczące stosunku c_p/c_v dla różnych cieczy, z których wynikało wyraźnie, że stosunek ten jest różny dla różnych cieczy i osiąga w niektórych przypadkach wartość 1,5 [2]. W tej sytuacji wzrosło zainteresowanie teoretyczną interpretacją uzyskanych wyników.

Już w przypadku prostych, nieasocjujących cieczy istnieją bardzo poważne trudności związania energii wewnętrznej oraz jej zmian z temperaturą z odpowiadającymi jej wartościami c_v i zależności temperaturowej c_v .

Efekty kwantowe, decydujące o tym przebiegu w przypadku ciał stałych, nie mogą tu być rozpatrywane ze względu na zakres temperaturowy, w którym istnieje stan ciekły. Energia potencjalna wzajemnego oddziaływania cząsteczek nie może być przedstawiona jako kwadratowa funkcja współrzędnych i wobec tego nawet w przypadku granicznym - zależność c_v od temperatury nie może być tłumaczona efektami kwantowymi [3]. W tym stanie rzeczy formułowane czasem przypuszczenie [4], że ruchy cieplne cząsteczek cieczy są podobne do ruchów cieplnych ciał stałych, gdyż wyznaczone eksperymentalnie wartości c_v ciał stałych i cieczy w pobliżu temperatury topnienia są w przybliżeniu równe, nie ma dla naszego problemu większej wartości.

Nie można też wykluczyć, że cząsteczki cieczy poruszają się postępowym ruchem zygzakowatym od zderzenia do zderzenia [5]. W tym przypadku przyjęcie prostokątnej studni potencjalnej oznaczałoby lepsze przybliżenie, niż przyjęcie mocno zdeformowanej paraboli, nie zaś pierwsze przybliżenie

jak to się czasami przypuszcza [6]. W przypadku cieczy asocjujących problematyka jeszcze bardziej się komplikuje.

W pewnym związku z powyższymi uwagami pozostaje problem "prędkość głosu a konstytucja chemiczna" [7]. Wiadomo z danych doświadczalnych, że prędkość głosu, a także tzw. prędkość molarna są czasami prostymi funkcjami konstytucji chemicznej, np. w szeregach homologicznych. Powstaje wtedy pytanie, w jakim stopniu zależności te związane są z izotermiczną prędkością głosu, a w jakim stopniu z wartościami c_p/c_v . W pracy niniejszej przedstawione będą wyniki badań eksperymentalnych zależności c_p/c_v od konstytucji chemicznej.

2. Metody wyznaczania stosunku c_p/c_v

Dla wyznaczenia wartości stosunku c_p/c_v istnieją dwie niezależne drogi - akustyczna i termodynamiczna. Założenia metody akustycznej polegają na przedstawieniu prędkości dźwięku za pomocą hydrodynamicznej zależności $w^2 = \frac{1}{\rho \beta_S}$ oraz wykorzystaniu związku $\frac{\beta_T}{\beta_S} = \frac{c_p}{c_v} = \alpha$. W tym przypadku dochodzimy do prostej zależności:

$$\alpha = w^2 \rho \beta_T \quad (1)$$

Na podstawie tej zależności Freyer, Hubbard i Andrews [2] przeprowadzili obliczenia stosunku ciepł właściwych dla benzenu, alkoholu etylowego, czterochlororku węgla i kilku innych cieczy w przedziale temperatur 0-50°C. Wartości stosunku c_p/c_v okazały się różne dla różnych cieczy, osiągając niekiedy wartość 1,5.

W metodzie termodynamicznej wykorzystuje się regułę Thomsona:

$$c_p - c_v = \frac{T \alpha^2 v_0}{\beta_T} \quad (2)$$

gdzie: α - współczynnik rozszerzalności cieplnej,
 β_T - współczynnik ściśliwości izotermicznej,
 v_0 - objętość molowa,
 c_p, c_v - molowe ciepła właściwe.

Można wyliczyć ciepło właściwe c_v i stosunek ciepł właściwych, z pomięciem wszelkich pomiarów kalorymetrycznych, tylko na podstawie znajomo-

ści danych akustycznych, gęstości i współczynników rozszerzalności i ściśniętości. Z termodynamiki wynika bowiem, że

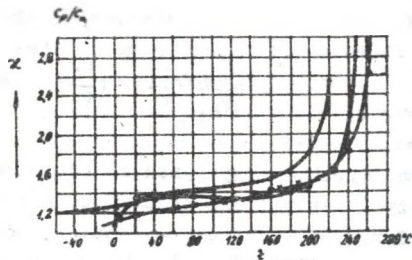
$$c_v = \frac{T \left(\frac{\partial p}{\partial T} \right)_V^2}{w^2 \rho^2 + M \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T} \quad (3)$$

$$\alpha = - \frac{w^2 \rho^2}{M \left(\frac{\partial p}{\partial v} \right)_T}$$

Wartość stosunku c_p/c_v cieczy próbowano wyliczyć, wychodząc z wyrażenia Rao na molarną prędkość dźwięku, wyprowadzonym przez Lepiendina [8]:

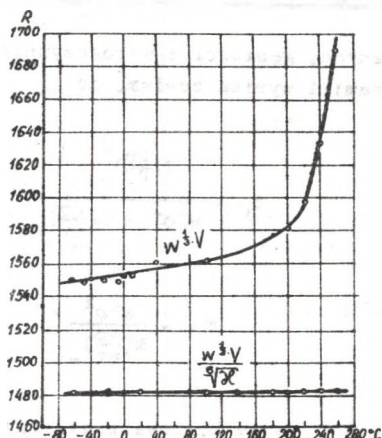
$$\frac{2}{w^m} V = (A\alpha)^{\frac{1}{m}} \left(\frac{RT_k}{M} \right)^{\frac{1}{m}} V_k, \quad (4)$$

gdzie: A - stała, charakterystyczna dla danej substancji, m = 6.



Rys. 1. Zależność c_p/c_v od temperatury
 ● - heksan, ○ - heptan, x - alkohol etylowy

Lepiendin przeprowadził obliczenia c_p/c_v wg wzoru (4) w szerokim przedziale temperatur ($-60^\circ\text{C} + 260^\circ\text{C}$) dla heksanu, heptanu i alkoholu etylowego. Stwierdził on, że zmiany prędkości molarnej z temperaturą zachodzą głównie pod wpływem zmiany wartości stosunku c_p/c_v . Tam, gdzie α rośnie, rośnie również prędkość molarna, a wyrażenie $\frac{w^{\frac{1}{3}} V}{2^{\frac{1}{6}}}$ okazało się znacznie bardziej niezależne od temperatury niż $w^{\frac{1}{3}} V$. Widać to wyraźnie na załączonych rysunkach 1 i 2 - pochodzących ze wspomnianej pracy - przedstawiających zależność c_p/c_v i prędkości molarnej od temperatury.



Rys. 2. Zależność prędkości molarnej od temperatury
 • - heksan, o - heptan, x - alkohol etylowy

Żurawlew [9] i Nozdriew [10] wykazali, że prawo stanów odpowiednich jest dobrze spełnione dla prędkości dźwięku i ściśliwości adiabatycznej dla cieczy i ich nasyconych par. Korzystając z tego faktu można wykazać, że prawu temu powinien podlegać również stosunek c_p/c_v . Prowadzi to do związku:

$$\frac{z_1}{z_2} = \left(\frac{p_{k2}}{p_{k1}}\right) \left(\frac{w_1}{w_2}\right)^2 \left(\frac{\rho_1}{\rho_2}\right). \quad (5)$$

Najlepszej zgodności wyników eksperymentalnych z wyznaczonymi na podstawie wzoru (5) należy oczekiwać dla cieczy posiadających zbliżone wartości wykładników w wyrażeniu na energię potencjalną; dla takich bowiem przypadków prawo stanów odpowiednich dokładnie się spełnia [11].

3. Stosunek c_p/c_v a konstytucja chemiczna

Już wstępne badania [12], przeprowadzone dla 30 różnych cieczy, pozwoliły sformułować przypuszczenie, że stosunek c_p/c_v jest wielkością charakterystyczną dla konstytucji chemicznej. Równocześnie wyłoniły się problemy, w których zależność temperaturowa c_p/c_v i indywidualna wartość stosunku c_p/c_v nabrały szczególnego znaczenia [13]. W sprawach tych istnieją tylko bardzo skąpe informacje eksperymentalne. W związku z tym postanowiliśmy zmierzyć wartość stosunku c_p/c_v dla różnych cieczy oraz zależność temperaturową tego stosunku.

W pracy niniejszej zestawione będą wartości stosunku c_p/c_v dla około 100 czystych chemicznie substancji organicznych w temperaturze 20°C w za-

leżności od substytutywnych zmian konstytucji chemicznej. Wyniki badań dotyczące zależności temperaturowych stosunku c_p/c_v , opublikowane zostaną w następnym pracy.

Z zależności (1) i (2) można drogą elementarnych przekształceń otrzymać związek:

$$\alpha = 1 + \frac{T \left(\frac{1}{\phi} \frac{q - q_0}{T - T_0} \right)^2 w^2}{c_p} \quad (6)$$

Wzór (6) zastosowałem do obliczania wartości stosunku c_p/c_v . Ten sposób obliczania ma tę zaletę, że wszystkie wielkości, występujące w związku (6) można wyznaczyć eksperymentalnie szybko i z dużą dokładnością. Błąd wyznaczania α wynosi ok. 1%. Wyniki obliczeń, przeprowadzonych przy użyciu wzoru (6) zestawione są w tabelicy 1. W tabelicy podano, prócz wartości uzyskanych stosowaną przeze mnie metodą, również wartości otrzymane przez innych autorów dla tych cieczy, dla których pomiarów takich dokonano, jak również otrzymanych przy zastosowaniu wzoru 1.

Na podstawie uzyskanych wyników można sformułować następujące prawidłowości:

- stosunek ciepł właściwych zmniejsza się systematycznie w szeregach homologicznych przy przejściu od niższych do wyższych członów szeregu. Zmiany te maleją stopniowo dla wyższych członów;
- obecność wiązania podwójnego w drobinie powoduje przyrost wartości stosunku c_p/c_v w stosunku do analogicznego związku nasyconego. Podobny efekt wywołuje zamknięcie łańcucha w pierścien (cykloheksan, węglowodory aromatyczne);
- izomeria strukturalna ma wpływ na wartość c_p/c_v . Związki rozgałęzione mają mniejszą wartość stosunku ciepł właściwych, aniżeli związki o łańcuchu prostym. Ogólnie stwierdzono, że spośród izomerów strukturalnych większą wartość osiąga c_p/c_v dla tych samych substancji, dla których ciśnienie wewnętrzne jest mniejsze [7];
- wartość stosunku c_p/c_v cieczy nie jest prostą funkcją ilości atomów w drobinie (lub masy molowej), lecz silnie zależy od rodzaju wiązań i podstawników. Szczególnie małe wartości c_p/c_v posiadają (w stosunku do innych związków o identycznej ilości atomów w drobinie lub zbliżonej masie molowej) alkohole i inne związki zawierające grupę -OH (woda, gliceryna, anizol, alkohole itp.); dużą wartość osiąga ten stosunek dla benzenu i innych węglowodorów aromatycznych, estrów kwasów karboksylowych oraz halogenków alifatycznych. Wyjątkowo wielką wartość ma stosunek c_p/c_v dla dwusiarczku węgla (1,56);
- wartości stosunku c_p/c_v cieczy są, na ogół, znacznie większe, niż dla identycznych cząsteczek w stanie gazowym, np. 1,45 dla ciekłego CCl_4

- i 1,18 dla gazowego czterochlorku węgla, 1,49 dla ciekłego chloroformu i 1,15 dla gazowego CHCl_3 , dla dwusiarczku węgla odpowiednio: 1,56 i 1,23 itd.;
- f) dla różnych czterochlorków IV grupy układu okresowego wartości α różnią nieznacznie. Jedynie dla TiCl_4 α osiąga wartość wyraźnie mniejszą niż dla innych czterochlorków. Wypada zauważyć, że elektroujemności wszystkich kationów IV grupy układu okresowego, z wyjątkiem tytanu, są bardzo zbliżone do siebie. Być może, że tu należy szukać przyczyny zauważonego zjawiska.

Tablica 1

Wartości stosunku c_p/c_v dla ciekłych związków organicznych w temperaturze 20°C

Ip.	Rodzaj substancji	Ścisłość izo-	Ścisłość adia-	Ciepło właściwe $c_v \left[\frac{\text{kJ}}{\text{kg} \cdot \text{deg}} \right]$	c_p/c_v	Autor
		termiczna $\beta_T \cdot 10^{11}$ $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right]$	baticzna $\beta_S \cdot 10^{11}$ $\left[\frac{\text{m}^2}{\text{N}} \right]$			
1	2	3	4	5	6	7
1	n-pentan	239	158	-	1,51	1
		238,5	158	-	1,51	2
				1,510	1,504	16
2	izopentan	216,5	164	-	1,37	3
		-	-	1,672	1,35 ₁	16
3	n-heksan	157	130	-	1,21	4
		-	-	-	1,313	6
		-	-	1,745	1,286	16
4	n-heptan	132	108	-	1,22	4
		-	-	-	1,237	7
		-	-	1,73 ₅	1,27 ₁	16
5	n-oktan	119	99,0	-	1,21	4
		-	-	1,74 ₂	1,25 ₄	16
6	n-nonan	111,5	93,0	-	1,20	4
		-	-	1,77 ₁	1,23 ₀	16
7	n-dekan	103,5	86,5	-	1,20	4
		-	-	1,77 ₇	1,22 ₄	16
8	n-undekan	95,5	82,5	-	1,16	4
		-	-	1,80 ₄	1,21 ₁	16

1	2	3	4	5	6	7
9	n-dodekan	90,5	79,0	-	1,15	4
		-	-	1,79 ₀	1,21 ₄	16
10	n-tridekan	86,0	76,0	-	1,13	4
		-	-	1,81 ₀	1,21 ₆	16
11	n-tetradekan	82,0	73,5	-	1,12	4
		-	-	1,80 ₈	1,21 ₄	16
12	n-pentadekan	-	-	1,83 ₆	1,198	16
13	n-heksadekan	-	-	1,85 ₅	1,190	16
14	n-okten 1	-	-	1,74 ₀	1,23 ₁	16
15	n-decen 1	-	-	1,73 ₂	1,23 ₀	16
16	n-undecen 1	-	-	1,73 ₀	1,22 ₈	16
17	n-dodecen 1	-	-	1,75 ₂	1,21 ₇	16
18	n-heksadecen 1	-	-	1,78 ₅	1,208	16
19	cykloheksan	110	78,2	-	1,41	3
		-	-	-	1,335	7
		-	-	1,30 ₈	1,413	16
20	benzen	94,5	64,9	-	1,46	3
		93,5	64,9	-	1,44	1
		-	-	-	1,441	9
		-	-	-	1,45	8
		-	-	-	1,447	7
-	-	1,21 ₇	1,42 ₂	16		
21	toluen	90,1	65,5	-	1,38	3
		-	-	-	1,364	9
		-	-	-	1,378	6
		-	-	-	1,350	7
		-	-	1,24 ₈	1,35 ₃	16
22	etylobenzen	-	-	1,33 ₄	1,306	16
23	m-ksylen	86,5	64,5	-	1,34	10
		85,0	64,5	-	1,32	3
		-	-	-	1,319	7

1	2	3	4	5	6	7
24	p-ksylen	-	-	1,29 ₈	1,31 ₀	16
25	fluorobenzen	-	-	1,09 ₅	1,37 ₀	16
26	chlorobenzen	73,9	54,1	-	1,36	3
		73,3	54,1	-	1,35	1
		-	-	-	1,348	9
		-	-	0,98 ₇	1,35 ₄	16
27	bromobenzen	-	-	0,74 ₈	1,327	16
28	jodobenzen	-	-	0,57 ₇	1,34 ₈	16
29	nitrobenzen	49,0	38,2	-	1,28	3
		-	-	-	1,299	7
		-	-	1,09 ₃	1,29 ₉	16
30	anilina	45,0	35,7	-	1,26	3
		44,3	35,7	-	1,24	12
		-	-	-	1,248	9
		-	-	-	1,27 ₁	16
31	chloroform	107,5	66,5	-	1,51	3
		97,5	66,5	-	1,47	5
		-	-	-	1,485	9
		-	-	0,648	1,48 ₉	16
32	bromoform	58,5	39,9	-	1,472	13
33	czterochlorek węgla	104,5	71,4	-	1,46	3
		102,2	71,4	-	1,43	1
		-	-	-	1,439	9
		-	-	-	1,445	7
		103	70,8	0,590	1,45 ₇	16
34	czterochlorek krzemu	153,8	105,5	0,57 ₆	1,45 ₇	16
35	czterochlorek tytanu	79,1	57,1	0,58 ₇	1,38 ₆	16
36	czterochlorek germanu	118	82,9	0,54 ₆	1,42 ₇	16
37	czterochlorek cyny	100,3	68,4	0,41 ₅	1,47 ₀	16
38	chlorek etylenu	80,4	54,2	-	1,483	13
		-	-	0,78 ₅	1,60 ₁	16
39	chlorek etadienyłu	128,6	97,9	-	1,313	13

1	2	3	4	5	6	7
40	bromek etylu	119,5	86,0	0,87 ₀	1,39 ₀	16
41	bromek propylu	107,1	77,9	0,81 ₈	1,37 ₅	16
42	bromek n-butylu	102,0	75,2	0,82 ₃	1,35 ₆	16
43	bromek n-amylu	96,1	71,5	0,82 ₇	1,34 ₆	16
44	bromek n-heksylu	91,5	69,2	0,83 ₅	1,32 ₁	16
45	bromek n-heptylu	87,8	66,7	0,83 ₈	1,31 ₅	16
46	bromek n-oktylu	85,6	65,3	0,83 ₈	1,31 ₀	16
47	bromek n-nonylu	83,7	64	0,83 ₅	1,31 ₀	16
48	bromek n-decylu	81,5	62,7	0,84 ₀	1,29 ₉	16
49	chlerek n-butylu	120,1	88,0	1,12 ₁	1,37 ₆	16
50	chlerek izobutylu	130,3	94,1	1,09 ₀	1,38 ₄	16
51	chlerek II rząd.butylu	131,7	96,4	1,14 ₇	1,36 ₅	16
52	chlerek III rząd.butylu	164,0	116,7	1,10 ₃	1,40 ₅	16
53	bromek n-butylu	102,0	75,1	0,82 ₃	1,35 ₆	16
54	bromek izobutylu	107,5	80,0	0,82 ₅	1,34 ₄	16
55	bromek II rząd.butylu	110,0	81,8	0,84 ₀	1,34 ₆	16
56	bromek III rząd.butylu	131,0	96,1	0,82 ₂	1,36 ₁	16
57	chlerek propylu	149,0	105,3	1,17 ₂	1,41 ₅	16
58	bromek propylu	107,1	77,9	0,81 ₈	1,37 ₅	16
59	jodek propylu	97,5	66,6	0,44 ₇	1,46 ₃	16
60	chlerek n-butylu	120,1	88,0	1,12 ₁	1,37 ₆	16
61	bromek n-butylu	102,0	75,2	0,82 ₃	1,35 ₆	16
62	jodek n-butylu	95,0	65,3	0,42 ₉	1,45 ₆	16
63	dimer $C_6H_{18}OSi_2$	195,0	156,8	1,51	1,24 ₄	16
64	trimer $C_8H_{24}O_2Si_3$	170,0	141,3	1,52 ₀	1,20 ₅	16

1	2	3	4	5	6	7
65	tetramer $C_{10}H_{30}O_3Si_4$	150,7	126,5	1,51 ₀	1,19 ₀	16
66	pentamer $C_{12}H_{36}O_4Si_5$	143,2	121,0	1,48 ₅	1,18 ₆	16
67	heksamer $C_{14}H_{42}O_5Si_6$	137,5	116,0	1,46 ₀	1,18 ₅	16
68	alkohol metylowy	121,1	100,0	-	1,211	9
		-	-	-	1,214	7
		-	-	-	1,240	6
		-	-	-	1,19	8
		-	-	2,09 ₅	1,20 ₁	16
69	alkohol etylowy	108,0	91,1	-	1,180	1
		-	-	-	1,18	9
		-	-	-	1,204	7
		-	-	1,99 ₀	1,19 ₇	16
70	alkohol n-propylowy	93,6	83,2	-	1,13	10
		-	-	2,00 ₀	1,17 ₈	16
71	alkohol izopropylowy	102,8	93,0	-	1,11	11
		-	-	2,13 ₀	1,17 ₂	16
72	alkohol n-butyłowy	90,3	76,9	-	1,17	11
		-	-	-	1,183	7
		-	-	2,02 ₄	1,16 ₉	16
73	alkohol izobutyłowy	96,2	83,6	-	1,15	10
		-	-	-	1,159	7
74	alkohol n-amylowy	88,8	73,2	-	1,22	10
		-	-	1,92 ₇	1,16 ₆	16
75	alkohol heksylowy	-	-	1,83 ₀	1,15 ₆	16
76	alkohol oktyłowy	-	-	1,19 ₇	1,11 ₆	16
77	alkohol benzylowy	46,1	40,3	-	1,14	12
78	alkohol butylowy III rz.	-	-	2,500	1,22 ₀	16
79	kwas mrówkowy	-	-	1,73 ₈	1,23 ₉	16
80	kwas octowy	91	75	-	1,25	3
		-	-	1,67 ₂	1,21 ₇	16
81	kwas propionowy	-	-	1,94 ₁	1,20 ₉	16

1	2	3	4	5	6	7
82	kwas masłowy	-	-	1,78 ₉	1,20 ₉	16
83	octan metylu	110 -	79 -	- 1,39 ₇	1,41 1,40 ₅	3 16
84	octan etylu	91 -	75 -	- 1,39 ₀	1,390 1,38 ₅	5 16
85	octan propylu	-	-	1,44 ₂	1,33 ₄	16
86	octan amylu	-	-	1,49 ₀	1,28 ₁	16
87	eter dwuetylowy	182 - -	138 - -	- - 1,752	1,32 1,329 1,32 ₁	1 9 16
88	aceton	120,5 - - -	89,0 - - -	- - - 1,58 ₀	1,36 1,426 1,416 1,37 ₀	12 9 7 16
89	gliceryna	23,6 24,5 -	21,4 21,4 -	- - 2,11 ₅	1,10 1,14 1,12 ₀	1 14 16
90	dwusiarczek węgla	92,0 - - ..	59,0 - - -	- - - 0,64 ₇	1,56 1,556 1,566 1,54 ₅	3 9 7 16
91	rtęć	3,70 - -	3,42 - -	- - 0,013	1,06 1,147 1,14 ₇	1 7 16
92	woda	45,3 45,0 - -	45,3 45,3 - -	- - - 4,18 ₀	1,000 0,995 1,007 1,00 ₁	3 1 7 16
93	pirydyna	- -	- -	- 1,240	1,42 1,38 ₅	15 16
94	tiofen	- -	- -	- 0,45 ₅	1,36 1,35 ₂	15 16

1	2	3	4	5	6	7
95	furan	-	-	-	1,32	15
96	anizol	62,5	54,9	-	1,14	5
97	kumen	77,0	65,5	-	1,19	10
98	nitrotoluen	49,8	41,9	-	1,19	5
99	m-toluidyna	47,1	38,6	-	1,22	5
100	m-krezol	-	-	1,678	1,19 ₄	16

Autorzy danych:

1 - Kornfeld, 2 - Grimaldi, 3 - Tyrer, 4 - Bartoli, 5 - Schmidt, 6 - Par-
 tington, 7 - Parthasarathy, 8 - Kudriawcew, 9 - Hubbard, 10 - Pagliani,
 11 - Roentgen, 12 - Hebeisen, 13 - Gudowa, 14 - Quincke, 15 - Nozdriew,
 16 - pomiary własne.

Dane do obliczenia wartości c_p/c_v zostały wzięte z następujących źró-
 deł: Landolt-Börnstein - "Physikalisch-Chemische Tabellen", "International
 Critical Tables", Bergman - "Ultradźwięk i jego primienienie", "Poradnik
 fizykochemiczny", Timmermans - "Physico-chemical constants".

Wpłynęło do Redakcji 18 kwietnia 1972 r.

LITERATURA

1. Clausius - Z. phys. Chem. 283, 167 (1935).
2. Freyer, Hubbard, Andrews - J. Am. Chem. Soc. 51, 759 (1929).
3. Schrödinger E. - Handbuch der Physik, 10, 318 (1926).
4. Frenkiel J. - Kinetische Theorie der Flüssigkeiten, Berlin (1957).
5. Eucken, Seekamp - Z. phys. Chem. 134, 3, 178 (1938).
6. Kuczera F. - Proc. of Vibrations Problems 3, 6 (1965).
7. Gmyrek J. - Praca doktorska, Gliwice (1970).
8. Lepiendin - Dysertacja, MOPI (1953).
9. Żurawlew D.J. - Dysertacja doktorska, MGU (1938).
10. Nozdriew, Sobolew - Akust. Żurnał, 2, 379 (1956).
11. Eucken - Lehrbuch der chemischen Physik.
12. Kuczera, Gmyrek - Zeszyty Naukowe Pol. Śl. Matem.-Fizyka 15, 479 1970
13. Wehr J. - Ultradźwiękowa metoda wyznaczania gęstości i ściśliwości
 cieczy w funkcji ciśnienia. W-wa (1968).

ПРОБЛЕМА ОТНОШЕНИЯ c_p/c_v ЖИДКОСТЕЙ А ХИМИЧЕСКИЕ СТРОЕНИЕ ВЕЩЕСТВА

Резюме

В работе обращено внимание на проблему стиснения удельных теплот для жидкостей. На основании акустических измерений определено c_p/c_v для ряда органических жидкостей, а результаты их составлено в виде таблицы. Из составления выведено некоторые выводы о правильностях управляющих изменениями величины c_p/c_v в гомологических рядах а также с зависимости от рода связи и заместителя.

THE c_p/c_v IN LIQUIDS AND THE CHEMICAL STRUCTURE

Summary

In the paper the attention has been turned to the problem of ratio of specific heat to liquids. On the ground of acoustic measurements the ratio of specific heat c_p/c_v for a series of the organic liquids has been determined. The results have been compared in a table. From the comparison some conclusions about the regularities that given the changes of c_p/c_v quantities in homological series and the dependencies on the kinds of bindings and endings - have been drawn.