ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ 1978

Seria: MATEMATYKA-FIZYKA z. 30 Nr kol. 560

Eugeniusz SOCZKIEWICZ
Instytut Fizyki - Politechnika Śląska

TEORIA OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ A WŁAŚCIWOŚCI CIECZY

Streszczenie. Opracowano metodę wyznaczania objętości swobodnej cieczy z pomiarów prędkości propagacji fal ultradźwiękowych. Wyznaczono, przy pomocy wyprowadzonego wzoru, wartości objętości swobodnej dla szeregu cieczy. Stwierdzono, że w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych stosunek objętości swobodnej do objętości cieczy maleje ze wzrostem numeru homologu. Wskazuje to na wzrost stopnia zapełnienia przestrzeni ze wzrostem długości łańcucha tworzącego cząsteczkę danego związku chemicznego i potwierdza analogiczne spostrzeżenia innych autorów o stopniu zapełnienia przestrzeni w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych.

1. WSTĘP

Ciecze zajmują pośrednie miejsce między gazami i ciałami stałymi nie tylko ze względu na swą strukturę, ale i ze względu na intensywność sił oddziaływania międzycząsteczkowego i charakter ruchów cieplnych cząsteczek. Te specyficzne właściwości cieczy, a w szczególności brak modelu cieczy idealnej (jak np. gazu doskonałego dla gazów, czy też idealnego kryształu dla ciał stałych), powodują trudności w rozwoju teorii cieczy. Trudności matematyczne statystycznych teorii cieczy [1, 2, 3] spowodowały powstanie drugiego podejścia do stanu ciekłego, tj. powstanie teorii modelowych, a wśród nich teorii objętości swobodnej.

Objętość swobodną cząsteczki definiuje się jako obszar, w którym może poruszać się środek masy cząsteczki [4]. Z wielkością objętości swobodnej wiąże się wiele parametrów fizykalnych cieczy, jak np. wielkość średnicy cząsteczki [5], prędkość propagacji fal ultradźwiękowych [6], ciepło właściwe cieczy [7], częstotliwość drgań cząsteczek [8], temperatura topnienia [9], wartość ciepła parowania [6, 10], wartość ciśnieniowego współczynnika izotermicznego modułu ściśliwości cieczy [10], współczynnik lepkości objętościowej [11] itd. Częściej spotykane sposoby wyznaczania objętości swobodnej cieczy przedstawimy w części drugiej niniejszej pracy.

2. WAŻNIEJSZE, SPOTYKANE W LITERATURZE SPOSOBY WYZNACZANIA OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ CIECZY

Metoda statystycznej sumy stanów prowadzi w teorii komórkowej cieczy do następującego wyrażenia na objętość swobodną cząsteczki [12]:

$$v_f = \iiint_{v_k} e^{-\frac{\varepsilon(r)-\varepsilon(0)}{kT}} dv, \tag{1}$$

gdzie: $\varepsilon(r)$ oznacza energię potencjalną cząsteczki znajdującej się w odległości r od położenia równowagi w komórce, k - stałą Boltzmanna, T - temperaturę w skali bezwzględnej, zaś v_k - objętość komórki.

Eucken [13] wyliczał objętość swobodną zakładając kulisty kształt komórki, przyjmując oddziaływania międzycząsteczkowe typu 6-12 Lennarda-Jonesa oraz zastępując rozkład cząsteczek sąsiednich przez rozkład ciągły. Otrzymał on następujące wyrażenie na objętość swobodną cząsteczki cieczy:

$$v_f = 2\pi a^3 \int_0^{\frac{1}{4}} y^{\frac{1}{2}} \exp\left\{\frac{\Lambda}{kT}\left[2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2(p_6(y)-1) - \left(\frac{V^*}{V}\right)^4(p_{12}(y)-1\right]\right\}dy \tag{2}$$

gdzie: a oznacza promień komórki, wewnątrz której znajduje się cząsteczka, $y = (r/a)^2$, $V^* = V_o\sqrt{1.2}$, przy czym V_o jest objętością molową cieczy w temperaturze 0 K, Λ dane jest wyrażeniem:

$$\Lambda = \frac{\varepsilon(0)}{\left(\frac{V^*}{V}\right)^4 - 2.4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2} \tag{3}$$

zaś $p_6(y)$ i $p_{12}(y)$ są następującymi wielomianami:

$$p_6(y) = (1+y)(1-y)^{-4}, \tag{4}$$

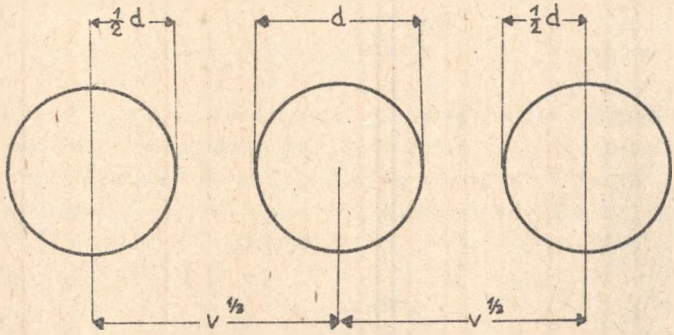
$$p_{12}(y) = (1 + 12y + 25.2\,y^2 + 12\,y^3 + y^4)(1-y)^{-10}. \tag{5}$$

Eucken stwierdził, że dla dużych objętości molowych można w przybliżeniu przyjąć, iż energia potencjalna cząsteczki jest niezależna od jej położenia wewnątrz komórki, a więc że dół potencjału jest prostokątny.

Eyring [5, 6, 14] określa objętość swobodną z objętości molowej cieczy V i średnicy cząsteczki d. Otrzymuje on następujący wzór na objętość swobodną V_f mola cząsteczek:

$$V_f = c^3\left(V^{\frac{1}{3}} - N^{\frac{1}{3}}\,d\right)^3, \tag{6}$$

gdzie: N oznacza liczbę Abogadra, zaś c - współczynnik zależny od rodzaju struktury upakowania cząsteczek. Współczynnik ten dla struktur typu S.C., B.C.C. i F.C.C., wynosi odpowiednio: 2, 1.835 i 1.78. Rysunek 1 objaśnia wywód wzoru (6) w przypadku prostej kubicznej struktury upakowania cząsteczek.



Rys. 1. Objętość swobodna cząsteczki według Eyringa [6] $V_f = 2^3(V^{1/3}-d)^3$

Eyring [5, 7] podaje również wzór na obliczanie objętości swobodnej ze znajomości prędkości propagacji fal ultradźwiękowych. Przyjmuje on, że prędkość propagacji fal ultradźwiękowych jest nieskończenie wielka wewnątrz cząsteczek, zaś w obszarze międzycząsteczkowym jest taka jak w gazie doskonałym. Z powyższych założeń otrzymuje się na prędkość fali akustycznej wyrażenie:

$$w = \left(\frac{V}{V_f}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{\varkappa RT}{M}\right)^{\frac{1}{2}}, \tag{7}$$

gdzie: $\varkappa$ oznacza stosunek ciepła właściwego gazu przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości, R - stałą gazową, M - masę cząsteczkową, w - prędkość dźwięku w cieczy, a pozostałe oznaczenia jak poprzednio. Molowa objętość swobodna według Eyringa wyraża się wzorem:

$$V_f = \left(\frac{xRT}{M}\right)^{\frac{3}{2}} \frac{V}{w^3}. \tag{8}$$

Koncepcja Eyringa co do sposobu propagowania się impulsów akustycznych w cieczy była krytykowana przez Michajłowa [15]. Z badań Kudriawcewa [16] wynika, że prędkość propagowania się ultradźwięków w cieczy zależy w małym stopniu od potencjału oddziaływań międzycząsteczkowych, głównie zaś od wielkości i właściwości samych cząsteczek. Według Kudriawcewa, a także Kuczery [16, 17], należy uwzględniać skończoną prędkość propagowania się impulsów wewnątrz cząsteczek cieczy.

Inną często spotykaną metodą wyznaczania objętości swobodnej cieczy, jest jej wyliczanie ze znajomości ciepła parowania cieczy [5, 10], co szczegółowo opisał Glasstone [5]. Korzystając ze wzoru na statystyczną całkę stanów:

$$Z = \frac{(2\pi mkT)^{3/2}}{h^3} \frac{V_f}{N} J(T)\, e^{-\frac{\Delta E}{RT}} \tag{9}$$

gdzie: m - oznacza masę cząsteczki, h - stałą Plancka, J(T) - wkład do funkcji stanów od rotacji i wibracji cząsteczek, ΔE - różnicę między energią mola cieczy w temperaturze 0 K i gazu doskonałego w tej temperaturze, a pozostałe oznaczenia jak poprzednio, Eyring oblicza ciśnienie ze wzoru:

$$p = RT\left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V}\right)_T - \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right)_T. \tag{10}$$

Jak wiadomo [18], wielkość ΔE związana jest z molowym ciepłem parowania cieczy ΔH przy pomocy wzoru:

$$\Delta H = \Delta E + RT. \tag{11}$$

Ze wzorów (6) i (10) otrzymuje się:

$$\left[p + \left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right)_T\right] V^{\frac{2}{3}} V_f^{\frac{1}{3}} = cRT. \tag{12}$$

Pomijając p w porównaniu z ciśnieniem wewnętrznym cieczy i stosując przybliżenie:

$$\left(\frac{\partial \Delta E}{\partial V}\right)_T = \frac{\Delta E}{V}, \tag{13}$$

Eyring otrzymuje:

$$V_f = \left(\frac{cRT}{\Delta E}\right)^3 V. \tag{14}$$

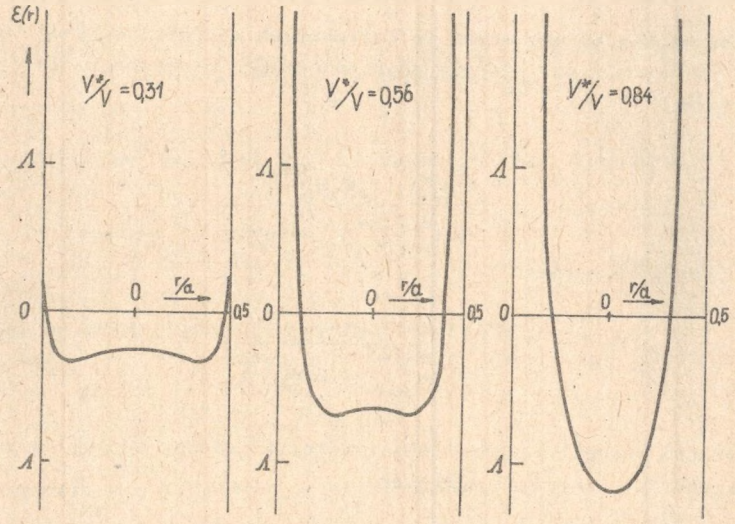
Ciepło parowania ΔH zależy od temperatury i do obliczania jego wartości w temperaturze T korzysta się zwykle z empirycznego wzoru Watsona [19]:

$$\Delta H = \left(\frac{1 - \frac{T}{T_k}}{1 - \frac{T_b}{T_k}}\right)^{0.38} \Delta H_b, \tag{15}$$

gdzie: T_k oznacza temperaturę krytyczną w skali bezwzględnej, T_b - temperaturę wrzenia w skali bezwzględnej, zaś ΔH_b - ciepło parowania w temperaturze wrzenia.

3. NOWA AKUSTYCZNA METODA WYZNACZANIA OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ CIECZY

Z rozważań Euckena [13] dotyczących teorii cieczy Lennarda-Jonesa wynika, że dół potencjału, w którym znajduje się cząsteczka cieczy, jest prawie prostokątny, jak to już zauważyliśmy w części 2 niniejszej pracy. Energia potencjalna cząsteczki słabo zależy od jej położenia w komórce, zależąc głównie od objętości molowej cieczy. Widać to z rysunku 2, wziętego z książki Euckena [13], przedstawiającego zależność energii potencjalnej cząsteczki $\mathcal{E}(r)$ od oddalenia cząsteczki od środka komórki, dla różnych stosunków r/a. Λ dane jest wzorem (3).



Rys. 2. Energia potencjalna cząsteczki $\mathcal{E}(r)$ według Euckena [13]

Nowsze badania wykazały [20-25], że sporą ilość zależności akustyki molekularnej można znacznie uściślić, jeśli odstąpić od stosowania potencjału oddziaływania międzycząsteczkowego 6-12 Lennarda-Jonesa i przyjąć indywidualne dla każdej cieczy wartości wykładnika odpychania n. Wykładnik ten jest większy od 12 i jak wynika z obliczeń przy pomocy wzoru Kuczery [22]:

$$\frac{\frac{1}{w}\left(\frac{\partial w}{\partial T}\right)_p}{\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_-} = -\frac{n}{6} \tag{16}$$

przyjmuje wartości zbliżone do 18. W pracach [20, 23-26] uogólniliśmy rozważania Euckena [13] dotyczące objętości swobodnej cieczy, na przypadek indywidualnych wykładników odpychania w potencjale oddziaływania międzycząsteczkowego. Otrzymuje się wówczas, zamiast wzoru (2), następujące wyrażenie na objętość swobodną cząsteczki cieczy:

$$V_f = 2\pi a^3 \int_0^{1/4} y^{\frac{1}{2}} \exp\left\{\frac{\Lambda}{kT}\left[2\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 (P_6(y) - 1) - \left(\frac{V^*}{V}\right)^{\frac{n}{3}} (P_n(y) - 1)\right]\right\} dy, \tag{17}$$

przy czym znaczenia poszczególnych symboli są takie jak poprzednio. $P_n(y)$ jest następującym wielomianem:

$$P_n(y) = \frac{1}{n-2}\left[\binom{n-2}{1} + \binom{n-2}{3}y + \ldots + \binom{n-2}{n-3} y^{\frac{n-4}{2}}\right](1-y)^{2-n}, \tag{18}$$

jeśli rozważania aproksymować do całkowitych wartości wykładnika odpychania n. V^* wyraża się poprzez objętość molową w temperaturze 0 K za pomocą wzoru:

$$\frac{V^*}{V_o} = \left(\frac{14.4}{n}\right)^{\frac{3}{n-6}} \tag{19}$$

zaś Λ dane jest wyrażeniem:

$$\Lambda = \frac{\varepsilon(0)}{\left(\frac{V^*}{V}\right)^{n/3} - 2.4\left(\frac{V^*}{V}\right)^2} . \tag{20}$$

Na zależność energii potencjalnej cząsteczki cieczy od jej oddalenia od środka komórki, otrzymuje się wzór:

$$\varepsilon(r) = \varepsilon(0) + \Lambda\left(\frac{V^*}{V}\right)^{\frac{n}{3}} (P_n(y)-1) - 2\Lambda\left(\frac{V^*}{V}\right)^2 (P_6(y)-1). \tag{21}$$

Przekształcając wzór (19) do postaci:

$$\frac{V^*}{V} = \frac{V_o}{V} \left(\frac{14.4}{n}\right)^{\frac{3}{n-6}} \tag{22}$$

łatwo zauważyć, że wartość stosunku $\frac{V^*}{V}$ maleje ze wzrostem wartości wykładnika odpychania n, zaś $\frac{V_o}{V}$ zawiera się dla różnych substancji w przedziale 0.7-0.8, jak to wykazaliśmy w pracy [26]. Stromość przebiegu funkcji $P_n(y)$ również rośnie ze wzrostem wykładnika odpychania n. Możemy

więc wnioskować, że przebieg funkcji $\varepsilon(r)$ jest tym bardziej stromy, im większa jest wartość wykładnika odpychania w potencjale oddziaływania międzycząsteczkowego. Dla temperatur niezbyt bliskich temperaturze topnienia uzasadnione jest więc przyjęcie przybliżenia, że energia potencjalna cząsteczki nie zależy od położenia cząsteczki wewnątrz komórki, lecz zależy jedynie od wartości objętości molowej cieczy. Statystyczna całka stanów jest w tym przypadku równa [20]:

$$Z = \left(\frac{2\pi mkT}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}N} \left(\frac{V_f}{N}\right)^N e^N e^{-\frac{N\varepsilon(v)}{kT}} \tag{23}$$

Wyliczając ciśnienie ze wzoru [2]:

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V}\right)_T, \tag{24}$$

otrzymuje się następujące równanie stanu:

$$p = -N\left(\frac{\partial \varepsilon(V)}{\partial V}\right)_T + RT\left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V}\right)_T, \tag{25}$$

zwane też równaniem Lependina [27]. Z równania (25) otrzymujemy:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = R\left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V}\right)_T. \tag{26}$$

Korzystając ze znanej tożsamości termodynamicznej:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V = \frac{\alpha}{\beta_T}, \tag{27}$$

gdzie α oznacza współczynnik rozszerzalności objętościowej oraz wyliczając pochodną $\left(\frac{\partial \ln V_f}{\partial V}\right)_T$ ze wzoru (6), otrzymuje się następujące wyrażenie na molową objętość swobodną cieczy:

$$V_f = \left(\frac{c\,R\,\beta_T}{\alpha}\right)^3 V^{-2}. \tag{28}$$

Izotermiczny współczynnik ściśliwości cieczy wygodnie jest wyrazić poprzez prędkość propagacji fal ultradźwiękowych, korzystając ze wzoru:

$$w^2 = \frac{\varkappa}{\rho\beta_T}. \tag{29}$$

Ostatecznie otrzymuje się następujące wyrażenie na molową objętość swobodną cieczy:

$$V_f = \left(\frac{c\varkappa R}{\alpha M w^2}\right)^3 V, \tag{30}$$

przy czym $\varkappa$ może być także wyznaczone metodą akustyczną, przy pomocy wzoru:

$$\varkappa = 1 + \frac{T\alpha w^2}{c_p} \tag{31}$$

gdzie c_p oznacza ciepło właściwe cieczy przy stałym ciśnieniu, liczone na jednostkę masy, a pozostałe oznaczenia jak poprzednio.

4. OBLICZENIA MOLOWEJ OBJĘTOŚCI SWOBODNEJ ROŻNYCH CIECZY

Korzystając z wywiedzionego w poprzedniej części niniejszej pracy wzoru (30) wyznaczyliśmy dla szeregu cieczy wartości molowej objętości swobodnej. Przyjęto przy tym zgodnie z wynikami pracy [28], współczynnik struktury upakowania cząsteczek cieczy $c = 1.835$. Wartości stosunków ciepła właściwego przy stałym ciśnieniu do ciepła właściwego przy stałej objętości, wyznaczone ze wzoru (31), wzięto z pracy [20], zaś pozostałe wielkości z tablic Landolta-Börnsteina [29]. Wyniki obliczeń objętości swobodnej dla temperatury 293 K przedstawia tabela 1.

W tabeli 2 przedstawiono dla porównania wartości molowej objętości swobodnej niektórych cieczy, wyliczone ze wzoru (30) oraz uzyskane w pracy [10] ze wzoru Eyringa (8) i z ciepła parowania cieczy (14).

W tabeli 3 przedstawiliśmy wartości objętości swobodnej i jej stosunku do objętości cieczy, dla szeregu homologicznego węglowodorów nasyconych. Zwraca uwagę zmniejszanie się stosunku V_f/V ze wzrostem numeru homologu, co wskazuje na wzrost stopnia wypełnienia przestrzeni ze wzrostem długości łańcucha tworzącego cząsteczkę danego związku chemicznego. Potwierdza to otrzymane na innej drodze wnioski Bondiego [4], a także Schaaffsa [30] o stopniu zapełnienia przestrzeni w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych.

Tabela 1

Wartości molowych objętości swobodnych cieczy $V_f = \left(\frac{c\,\varkappa R}{\alpha M\, w^2}\right)^3 V$ dla typu B.C.C. struktury upakowania cząsteczek i temperatury 293 K

Substancja	$\varkappa$	M [kg]	V [m^3]	α [K^{-1}]	w [ms^{-1}]	V_f [m^3]
1	2	3	4	5	6	7
bromoform	1.38	252.77 10^{-3}	87.46 10^{-6}	0.91 10^{-3}	931	0.10 10^{-6}
chloroform	1.50	119.39	80.28	1.27	1001	0.27
czterochlorek węgla	1.45	153.84	96.57	1.23	938	0.23
dwusiarczek węgla	1.57	76.13	60.23	1.20	1157	0.46
bromoetan	1.20	108.98	74.59	1.41	900	0.24
jodoetan	1.40	155.98	80.57	1.20	876	0.27
bromek etylenu	1.38	187.88	86.26	0.96	1009	0.13
acetonitryl	1.43	41.05	52.43	1.37	1300	0.64
czterochloroetan	1.37	167.86	105.30	1.02	1170	0.07
czterochloroetylen	1.37	165.86	102.64	1.01	1053	0.15
n-propanol	1.17	60.09	74.74	1.02	1222	0.56
izopropanol	1.17	60.09	76.45	1.06	1170	0.66
aceton	1.39	58.08	73.15	1.43	1189	0.43
kwas propionowy	1.21	74.08	74.68	1.09	1176	0.34
mrówczan etylu	1.41	74.08	80.17	1.41	1160	0.29
octan metylu	1.37	74.08	79.91	1.39	1182	0.24
butanol	1.15	74.12	91.51	0.88	1263	0.44
izobutanol	1.16	74.12	92.42	0.94	1212	0.48
eter etylowy	1.34	74.12	103.82	1.62	1008	0.49
bromobutan	1.34	137.03	107.48	1.12	1019	0.23
chlorobutan	1.31	92.57	104.60	1.24	1140	0.25
octan etylu	1.40	88.10	97.78	1.38	1177	0.20

cd. tabeli 1

1	2	3	4	5	6	7
kwas masłowy	1.21	88.10 10^{-3}	91.89 10^{-6}	1.04 10^{-3}	1203	0.25 10^{-6}
dioksan	1.37	88.11	85.21	1.09	1366	0.13
n-pentan	1.40	72.14	115.20	1.61	1030	0.60
octan n-propylu	1.35	102.13	115.14	1.26	1198	0.19
propionian etylu	1.34	102.11	113.96	1.27	1183	0.17
pirydyna	1.43	79.10	80.47	1.12	1441	0.13
cykloheksan	1.32	84.15	108.16	1.20	1284	0.19
cykloheksanol	1.18	100.16	106.32	0.77	1444	0.15
anilina	1.28	93.13	91.13	0.84	1659	0.07
benzen	1.46	78.11	88.97	1.23	1324	0.21
bromobenzen	1.34	157.02	105.02	0.90	1170	0.12
chlorobenzen	1.36	112.56	101.60	0.98	1289	0.15
fluorobenzen	1.37	96.10	93.85	1.16	1189	0.22
jodobenzen	1.35	204.02	111.36	0.83	1114	0.10
nitrobenzen	1.22	123.11	102.00	0.83	1415	0.06
n-heptan	1.29	100.22	146.52	1.24	1154	0.24
o-toluidyna	1.26	107.15	107.25	0.84	1618	0.06
p-toluidyna	1.48	107.15	111.38	0.43	1480	1.20
toluen	1.38	92.14	106.28	1.11	1328	0.17
o-krezol	1.22	108.13	103.18	0.82	1541	0.07
m-krezol	1.19	108.13	104.47	0.76	1500	0.10
n-oktan	1.25	114.23	162.72	1.14	1192	0.18
o-ksylen	1.30	106.17	121.69	0.97	1360	0.14
m-ksylen	1.30	106.17	122.87	0.99	1343	0.14
p-ksylen	1.32	106.17	123.30	1.02	1334	0.14
etylobenzen	1.30	106.16	122.30	0.96	1338	0.16
nonan	1.23	128.25	173.44	1.02	1248	0.14
dekan	1.33	142.27	194.67	1.02	1252	0.14
dodekan	1.21	170.32	226.76	0.96	1300	0.07
tetradekan	1.19	198.38	260.20	0.89	1331	0.07
heksadekan	1.21	226.44	291.93	0.89	1363	0.05

Tabela 2

Wartości molowych objętości swobodnych cieczy V_f, wyznaczone przy pomocy wzorów (30), (8) oraz (14), dla struktury upakowania cząsteczek typu B.C.C i temperatury 293 K

Substancja	V_f [m^3] ze wzoru (30)	V_f [m^3]a) ze wzoru (8)	V_f [m^3]a) ze wzoru (14)
aceton	$0.43\ 10^{-6}$	$0.25\ 10^{-6}$	$0.45\ 10^{-6}$
benzen	0.21	0.24	0.37
chloroform	0.27	0.27	0.29
czterochl. węgla	0.23	0.31	0.28
dwusiarczek węgla	0.46	0.31	0.30
eter etylowy	0.49	0.68	0.70
heksan	0.36	0.48	0.67
oktan	0.18	0.24	0.54
pentan	0.60	0.69	0.73
toluen	0.17	0.21	0.32

a) Według pracy R.V. Gopala Rao [10].

Tabela 3

Wartości molowych objętości swobodnych $V_f = \left(\frac{c\,\varkappa R}{\alpha M\,w^2}\right)^3 V$ oraz stosunków $\frac{V_f}{V}$ w szeregu homologicznym węglowodorów nasyconych, dla struktury upakowania cząsteczek typu B.C.C. i temperatury 293 K

Substancja	V_f [m^3]	$\frac{V_f}{V}$
n-pentan	$0{,}60\ 10^{-6}$	$5.21\ 10^{-3}$
n-heksan	0.36	2.73
n-heptan	0.24	1.66
n-oktan	0.18	1.01
n-nonan	0.14	0.81
n-dekan	0.14	0.72
n-dodekan	0.07	0.03
n-tetradekan	0.05	0.02
n-heksadekan	0.04	0.01

LITERATURA

[1] Bogolubow N.N.: Problemy dinamiczeskoj teorii w statisticzeskoj fizikie. Izbrannyje trudy tom 2, Izdat. Naukowa Dumka, Kijew 1970, s. 99.

[2] Fiezer I.Z.: Statisticzeskaja teorija żidkostej. Izdat. Fiziko-matematiczeskoj Literatury, Moskwa 1961.

[3] Croxton C.A.: Liquid State Physics - Statistical Mechanical Introduction. Cambridge University Press 1974.

[4] Bondi A.: J. Phys. Chem. 58, 929, 1954.

[5] Glasstone S., Leidler K., Eyring H.: The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York 1941, s. 478.

[6] Kincaid J.F., Eyring H.: J. Chem. Phys. 6, 620 1938.

[7] Newton R.F., Eyring H.: Trans. Faraday Soc. 33, no 189, 73 1936.

[8] Moelwyn-Hughes E.: Physical Chemistry. Pergamon Press, Oxford 1961, s. 731.

[9] Hirschfelder J., Stevenson D., Eyring H.: J.Chem. Phys. 5, 896, 1937.

[10] Gopala Rao R.V.: Ind. J. Pure Appl. Phys. 5, 357, 1967.

[11] Gopala Rao R.V., Venkata Seshaiah V.: Z. phys. Chem. (Neue Folge) 78, 79, 1972.

[12] Münster A.: Statistische Thermodynamik kondensierter Phasen, Handbuch der Physik herausgegeben von Flügge S., Band 13, Spriger-Verlag Berlin 1962, s. 221.

[13] Eucken A.: Lehrbuch der Chemischen Physik, Band 2. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1949, s. 843.

[14] Eyring H., Hirschfelder J.: J. Phys. Chem. 41, 249, 1937.

[15] Michajłow I.G., Sołowjew W.A., Syrnikow J.P.: Osnowy molekularnoj akustiki. Izdat. Nauka, Moskwa 1964, s. 81.

[16] Kudriawcew B.B.: Primenenije ultraakustiki k issledowaniju weszczestwa (Moskwa) 18, 101, 1963.

[17] Kuczera F.: Proc. Vib. Problems (Warsaw) 3, 6, 1965.

[18] Nomoto O.: J. Phys. Soc. Japan 18, 1526, 1963.

[19] Viswanath D.: AIChE Journal 13, 850, 1967.

[20] Soczkiewicz E.: Uogólniony potencjał Lennarda-Jonesa a akustyczne właściwości cieczy, Dysertacja doktorska, I.P.P.T. PAN, Warszawa 1973.

[21] Kuczera F.: Prim. ultraak. k issled. weszczestwa. (Moskwa) 16, 61, 1962.

[22] Kuczera F., Opilski A., Szyma S.: Proc 3rd Int. Cong. on Acoustics, Stuttgart 1959, s. 185.

[23] Soczkiewicz E.: Archiwum Akustyki 7, 311, 1972.

[24] Soczkiewicz E.: J. Phys. (G.B.) A5, L-31, 1972.

[25] Soczkiewicz E.: Zeszyty Naukowe Pol. Śląskiej, seria Mat.-Fiz. 25, 47, 1974.

[26] Soczkiewicz E.: Dziurowa teoria cieczy a rozszerzalność cieplna (niepublikowane).

[27] Mathur S.S., Gupta P.N., Sinha S.C.: J. Phys. (G.B.) A4, 434, 1971.

[28] Gopala Rao R.V., Swamy K.: Ind. J. Pure Appl. Phys. 8, 601, 1970.

[29] Landolt-Börnstein Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaften und Technik, Springer-Verlag, Berlin 1967.

[30] Schaaffs W.: Molekularakustik. Springer-Verlag, Berlin 1963, s. 254.

ТЕОРИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА И СВОЙСТВА ЖИДКОСТИ

Р е з ю м е

Разработан новый метод определения свободного объема жидкости по данным измерений скорости ультразвуковых волн. Определена величина свободного объема для ряда жидкостей и установлено, что в голомогическом ряде насыщенных углеводородов соотношение свободного объема к объему жидкости уменшается с увеличением номера гомолога, что указывает на возрастание степени заполнения пространства в жидкости с возрастанием длины цепи, создающей молекуьу и подтверждает похожие замечания других авторов о степени заполнения пространства в гомологическом ряду насыщенных углеводородов.

THE FREE VOLUME THEORY AND PROPERTIES OF LIQUIDS

S u m m a r y

A formula for the evaluation of free volumes of liquids from the velocity of ultrasound, has been derived. The values of free volume for a series of liquids have been calculated. It is stated that in the homologic row of saturated hydrocarbons, the ratio of the free and molar volume decreases with the increase in the homolog number. This indicates that when the length of the molecule chain increases, this will cause an increase in the space filling, end confirms similar results obtained by other authors about space filling in saturated hydrocarbons.