

FRANCISZEK KUCZERA
JOACHIM GMYREK
Katedra Fizyki Technicznej

UWAGI O PROBLEMIE STOSUNKU C_p/C_v W CIECZACH^x

Streszczenie. W pracy zwrócono uwagę na otwarty wciąż problem stosunku ciepł właściwych dla cieczy. Na podstawie pomiarów akustycznych wyznaczono stosunek C_p/C_v dla szeregu cierzy organicznych, a wyniki przedstawiono w tabeli.

Z zestawienia wysnuto pewne wnioski o prawidłowościach rządzących zmianami C_p/C_v w szeregach homologicznych oraz ich zależnościach od rodzaju wiązań i podstawników.

W przeciwieństwie do gazów, stosunek ciepł właściwych (C_p/C_v) w cieczach nie ma jasnej interpretacji teoretycznej. Od czasu, kiedy Clausius [1] wyliczył metodą termodynamiczną wartość tego stosunku dla wody i otrzymał ją jako bliską 1, problem teoretycznej interpretacji C_p/C_v nie wzbudzał specjalnego zainteresowania. Freyer, Hubbard i Anders [2] wykazali jednak, że wartości tego stosunku są różne dla różnych cieczy i osiągają nawet niekiedy wartość 1,5. Wartość tego stosunku zależy niewątpliwie od charakteru ruchów cieplnych cząsteczek. Niektórzy autorowie są zdania, że wobec tego, iż wartości liczbowe

^x) Obszerne sprawozdanie z omawianych prac opublikowane będzie później.

C_v cieczy i ciał stałych w otoczeniu punktu topnienia są bardzo bliskie, wnioskować należy, że ruchy cieplne są podobne (Frenkiel). Wniosek ten nie jest jednak zbyt pewny.

Wystarczy w tym celu zwrócić uwagę na pracę Euckena [3] dotyczącą ciepła właściwego cieczy jednoatomowych, w której zakłada się, że ruch cząsteczek cieczy nie jest ruchem drgającym lecz postępowym (zygzakowatym) oraz niektóre prace z zakresu akustyki molekularnej, w których przyjęcie założenia Euckena prowadzi do dobrych rezultatów (Kudriawcew, Kuczera, Eyring).

W tej sytuacji należałoby przeprowadzić najpierw obszerne badania eksperymentalnie i dopiero w oparciu o wyniki takich badań można by podjąć próbę interpretacji teoretycznej.

Niezależnie od naszkicowanego wyżej kierunku badań byłoby interesującym stwierdzić, czy i jak stosunek C_p/C_v zależy od rodzaju cieczy. Wydaje nam się, że na podstawie materiału doświadczalnego, który uzyskaliśmy drogą akustyczną można by sformułować następujące prawidłowości:

- 1) W szeregach homologicznych wartość stosunku dla początkowych członów szybko maleje, później zmiany stają się niewielkie.
- 2) Stwierdza się wyraźny wzrost stosunku C_p/C_v w obecności wiązania podwójnego i zamknięcia łańcucha w pierścien.
- 3) Istnieje wyraźna zależna zależność C_p/C_v od rodzaju podstawników.
- 4) Szczególnie małe wartości C_p/C_v posiadają alkohole i inne związki z grupą OH (woda, alkohole, gliceryna, itp), natomiast dużą wartość osiąga się dla benzenu i jego pochodnych oraz estrów kwasów tłuszczowych i halogenków alifatycznych.

Załączona tablica 1 zawiera zestawienie niektórych uzyskanych wyników.

Tablica 1

| Lp. | Substancja | C_p/C_v | Lp. | Substancja | C_p/C_v |
|-----|--------------------|-----------|-----|---------------------|-----------|
| 1 | n-Pentan | 1,304 | 16 | Dwusiarczek węgla | 1,545 |
| 2 | n-Heksan | 1,286 | 17 | Benzen | 1,422 |
| 3 | n-Heptan | 1,271 | 18 | Toluen | 1,353 |
| 4 | n-Oktan | 1,254 | 19 | Chlorobenzen | 1,354 |
| 5 | n-Dekan | 1,224 | 20 | Bromobenzen | 1,327 |
| 6 | n-Heksadekan | 1,190 | 21 | Jodobenzen | 1,348 |
| 7 | n-Okten 1 | 1,261 | 22 | Anilina | 1,271 |
| 8 | n-Decen 1 | 1,230 | 23 | Nitrobenzen | 1,299 |
| 9 | n-Heksadecen 1 | 1,208 | 24 | Czterochlorek węgla | 1,441 |
| 10 | Alkohol etylowy | 1,197 | 25 | Cykloheksan | 1,413 |
| 11 | Alkohol n-Butylowy | 1,169 | 26 | Chloroform | 1,489 |
| 12 | Alkohol n-Oktylowy | 1,116 | 27 | Bromoform | 1,472 |
| 13 | Gliceryna | 1,120 | 28 | Octan metylu | 1,405 |
| 14 | Woda | 1,001 | 29 | Octan etylu | 1,384 |
| 15 | Anizol | 1,140 | 30 | Octan propylu | 1,334 |

LITERATURA

- [1] Clausius - Z. Phys. Chem. 283, 167 (1935).
- [2] Freyer, Hubbard, Anders - J. Am. Chem. Soc. 51, 757 (1929).
- [3] Eucken - Z. Phys. Chem. 134, 178 (1938).
- [4] Landolt-Börnstein-Physikalisch-Chemische Tabellen (1963).
- [5] Bergman - Ultrazwuk i jego primienienie (1956).

Р е з ю м е

В работе обращено внимание на проблему отношения 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 величин C_p/C_v в гомологических рядах а также о зависимости от рода связи и заместителя.

S u m m a r y

In the paper the attention has been turned to the problem of ratio of specific heat of 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 given in a table. From the comparison some conclusions about the regularities of the changes of C_p/C_v quantities in homological series and the dependencies on the kinds of bindings and endings have been drawn.