

О ВОСПРОИЗВОДИМОСТИ И ТОЧНОСТИ СОВРЕМЕННЫХ ЧИСЛЕННЫХ ЗНАЧЕНИЙ ЭНТРОПИИ И ЭНТАЛЬПИИ КОНДЕНСИРОВАННЫХ ФАЗ ПРИ СТАНДАРТНОЙ ТЕМПЕРАТУРЕ

А. А. Склянкин, П. Г. Стрелков

(Москва)

Измерена теплоемкость бензойной кислоты оцененной чистоты между 4 и 410° К, определена теплота ее плавления. Из сравнения полученных результатов с данными Национального бюро стандартов США можно заключить, что современная методика измерения теплоемкости позволяет получать результаты, воспроизводимые до 0.1—0.2% в области действия Международной шкалы температур. Между 90 и 20° К данные совпадают в тех же пределах, за исключением локальных различий в области 85, 70 и 24° К; найдено качественное соответствие между этими расхождениями и оцененными различиями между температурными шкалами, принятыми в СССР и США.

Разница между данными настоящей работы и НБС США сильно возрастает ниже 20° К, превышая 5% при 12° К, что отчасти является следствием недостаточно обоснованной экстраполяции данных НБС к 0° К.

Вычисленное значение энтропии бензойной кислоты при стандартной температуре совпадает со значением, предложенным в США национальным бюро стандартов (НБС), до 0.04% (0.01₅ энтр. ед.), а значение энтальпии — до 0.1% (5 кал. моль⁻¹). Эти величины можно считать оценкой суммарной сходимости современных данных, получаемых при помощи адиабатической калориметрии.

Бензойную кислоту можно предложить в качестве международного стандарта для согласования термодинамических исследований при низких температурах. Предлагаемые значения c_p , S и H бензойной кислоты табулированы.

Важно иметь оценки различий в значениях энтропии и энтальпии конденсированных фаз, которые получаются в результате методических особенностей исследования, свойственных различным лабораториям.

Если такая оценка сделана достаточно уверенно, можно составить мнение, относятся ли различные справочные данные к определенному веществу или они искажены наличием загрязнений или различиями в фазовом составе. Далее, можно оценить, насколько значения энтропии, энтальпии и теплоемкости, приводимые в современных справочниках, могут отличаться от действительных значений.

Редко удается пользоваться для теоретических построений данными для многих веществ, исходящими из одного и того же источника; когда же такая возможность представляется, возникает опасение, не обременены ли все эти данные одинаковой систематической ошибкой. Поэтому предпочтительно стремиться к использованию данных различных лабораторий, но подвергнутых перекрестному контролю.

Удостовериться в отсутствии систематических ошибок позволяют контрольные измерения хорошо изученной теплоемкости какого-либо вещества, легко доступного в очень чистом виде.

НБС предложило несколько таких веществ, опубликовав таблицы выровненных значений их теплоемкостей [1, 2].

Следовало очень тщательно проделать измерения теплоемкости хотя бы одного из веществ, предложенных НБС, в лаборатории, имеющей независимую от НБС температурную шкалу и независимые методические особенности, и сопоставить результаты измерений с рекомендованными значениями. Подобное сопоставление уже дало бы оценку воспроизводимости численных значений энтропии и энтальпии при стандартной температуре.

Мы предприняли такое исследование, остановившись на бензойной кислоте, которая имеет сравнительно низкую дебаевскую температуру и легко доступна, так как она является стандартным веществом при определении теплот сгорания и готовится для термохимических целей Всесоюзным научно-исследовательским институтом метрологии (ВНИИМ).

Исследованный образец. Препараты бензойной кислоты ($1 \text{ моль} = 122.118 \text{ г}$) из ВНИИМ 497, 495, 493, 1255, представлявшие собой рыхлый мелкокристаллический порошок, были сплавлены в запаянной стеклянной ампуле при остаточном давлении $10^{-3} \text{ мм рт. ст.}$, чем было исключено загрязнение образца водой из воздуха [3]. Во избежание термического разложения образец не нагревали выше 130°C [3]. По охлаждении отливка была размельчена до частиц с линейными размерами, близкими к 3 мм , которые закладывали в калориметр при измерениях между 12 и 320°K в количестве 39.984 г (в вакууме) $= 0.32742 \text{ мол.}$ При измерениях между 4 и 11.4°K вес образца составлял $32.069 \text{ г} = 0.26261 \text{ мол.}$, а образец для области плавления имел вес $20.817 \pm 0.02 \text{ г} = 0.1705_5 \text{ мол.}$ По нашей оценке содержание бензойной кислоты в препарате составляло $99.982 \pm 0.001 \%$ (мол.).

Аппаратура и методика измерений. Аппаратура и методика измерений между 11.6 и 316°K не отличалась сколько-нибудь значительно от описанной ранее [4]. Платиновый термометр сопротивления был из той же проволоки, из которой были изготовлены термометры группового рабочего эталона температур ниже 90°K [5]. Температуры в области Международной шкалы мы вычисляли с помощью констант, полученных градуировкой в нашей лаборатории: $R_0 = 93.7823 \text{ ом}$, $\alpha = 0.0039244$ (по точке плавления бензойной кислоты) и $\beta = 0.1096$.

Градуировку в точке серы мы не производили и константе δ приписали значение $\delta = 1.4916$, которое является средним для группы термометров из платины этого сорта (ИОНХ-6). Неуверенность в значении δ мы оцениваем $\pm 3.7 \cdot 10^{-3}$; она может явиться причиной ошибок в измерении температуры, не превышающих 0.015° . Между 90 и 10°K температура измерялась в градусах шкалы, установленной по групповому эталону [5] и принятой в СССР. Использованный нами термометр был проградуирован непосредственным сравнением с рабочим эталонным термометром от 10 до 90°K .

Медный калориметр был проградуирован между 12 и 310°K по 120 экспериментальным значениям теплоемкости, графически выровненным, причем экспериментальные точки отступали от кривой градуировки не более чем на $3\text{--}5\%$ при самых низких температурах и не более $1\text{--}2\%$ в остальном интервале измерений.

Значения теплоемкости калориметра между 310 и 320°K были получены экстраполяцией градуировочной кривой.

Измерения в области более высоких температур (плавления и жидкой фазы) были выполнены с калориметром из нержавеющей стали, так как выше 350°K и особенно в жидком состоянии бензойная кислота реагирует с медью [2], что делает применение ее недопустимым. Калориметр из тонкостенной нержавеющей стали имел объем $\sim 20 \text{ см}^3$ и вес $\sim 12 \text{ г}$, так что теплоемкость его при комнатной температуре составляла $\sim 1.5 \text{ кал/град}$. При комнатной температуре теплоемкость препарата была в четыре раза больше теплоемкости калориметра. Термометр в этот калориметр был введен, как в [4], а нагреватель из константановой проволоки был намотан снаружи и приполимеризован клеем БФ-4. Теплоемкость пустого калориметра была определена в 20 точках между 275 и 400°K , а выровненную кривую $c_p(T)$ экстраполировали до 410°K .

Для области температур $4\text{--}11.4^\circ \text{K}$ мы пользовались таким же тонкостенным калориметром из нержавеющей стали. Вес его составлял 20.370 г при объеме $\sim 50 \text{ см}^3$. Установка была аналогична описанной в [6]. Температуру измеряли угольным термометром сопротивления, пользуясь предварительно снятой градуировочной кривой $\lg R$ ($\lg T$), поправки к которой ввиду известного непостоянства термометров определялись в каждом опыте градуировкой при калориметре, погруженном в кипящий гелий или в жидкий водород, имевший температуру, близкую к тройной точке.

Во всех случаях свободное пространство в калориметре было заполнено чистым гелием (30 мм рт. ст. при комнатной температуре), теплоемкость которого принималась во внимание.

Калориметрический опыт дает среднюю теплоемкость $\bar{c}(T)$ на интервале измерения $T_2 - T_1$, относимую к середине интервала $\bar{T} = 1/2 (T_1 + T_2)$. Мы допускали нагревы, при которых эта средняя теплоемкость $\bar{c}(T)$ отличалась от истинной $c(\bar{T})$ при средней температуре не более, чем на 0.1%. Изменение с температурой величины нагрева ΔT вычисляется по формуле

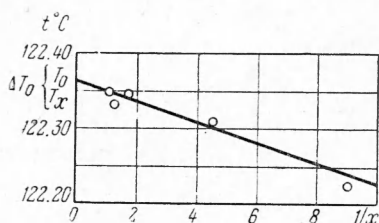
$$\bar{c}(T) - c(\bar{T}) = \frac{1}{24} \Delta T^2 \frac{d^2 c}{dT^2}$$

При измерениях между 4° К и комнатной температурой вакуумная рубашка калориметра была погружена последовательно в ванны из жидких гелия, водорода, азота, твердой углекислоты в спирте, льда с поваренной солью. Но выше комнатной температуры из-за возрастающих тепловых потерь калориметра пришлось применить ванну из воды и из 60%-ного водного раствора глицерина, которые прокачивались термостатной установкой ТС-15-М, регулируя температуру так, чтобы она не отличалась от температуры калориметра более чем на 8–10°.

Измерение теплоты плавления. Оценка чистоты образца. Для определения теплоты плавления измеряли количество тепла Q , которое затрачивалось на нагревание образца от температуры $T_1 < T_*$ до $T_2 > T_*$, где T_* — температура плавления. Величиной теплоты плавления является

$$\Delta H = Q - [h_1 + h_2 + h_3 + h_4 + h_5]$$

$$\left(h_1 = \int_{T_1}^{T_*} c_p dT, h_5 = \frac{\Delta H \Delta T_0}{T_0 T_1} \right)$$



Фиг. 1. Диаграмма плавления образца бензойной кислоты. T_0 соответствует $\frac{1}{x} = 0$, $T_x - \frac{1}{x} = 1$

Здесь h_1 — количество тепла, затраченное на нагревание твердой фазы от T_1 до T_* ; h_2 — аналогично определяемое количество тепла, затраченное на нагревание жидкой фазы от T_* до T_2 ; h_3 — поправка на потери тепла за время опыта, определяемая из дрейфа температуры калориметра. Дрейф составлял от 0.0002 до 0.004 град/мин, а максимальная поправка — 0.6% от Q ; h_4 — поправка, обусловленная тем, что в процессе плавления, растянутого присутствием примесей, относительное содержание жидкой и твердой фазы, имеющих разную теплоемкость, меняется с температурой смеси. Эта поправка оказалась меньше 0.07% от Q , и мы ею пренебрегали; h_5 — поправка, обусловленная тем, что T_1 близко к T_* и при температуре T_1 часть образца уже расплавлена из-за наличия примесей. В выражении для h_5 , указанном выше, T_0 — температура плавления чистого вещества (температура тройной точки), T_1 — температура, с которой начинался опыт по определению теплоты плавления; ΔH — теплота плавления; ΔT_0 — депрессия точки плавления. Величина этой поправки составляла не более 0.25% Q .

Можно заметить, что для определения теплоты плавления нет нужды знать истинную теплоемкость вещества — достаточно знать теплоемкость вещества вместе с калориметром, что избавляет нас от некоторой возможной погрешности, связанной с определением значений теплоемкости пустого калориметра.

Три определения теплоты плавления дали значения 4244.5, 4262.2 и 4255.0 кал/мол. Среднее значение оказалось равным

$$\Delta H = 4253.9 \pm 9.4 \text{ кал/мол } (\pm 0.22\%)$$

НБС предложило для ΔH [2] значение 4300 ± 24 кал/мол ($\pm 0.5\%$). Расхождение двух значений составляет 1.1%. Разница лежит в приемлемых пределах, но превышает оцененную величину погрешности.

Заметим, что американские исследователи определяли теплоту плавления в медном калориметре, допуская тем самым реакцию стенок с прилежащим слоем кислоты. В результате этого калориметр потерял в весе 0.45 г (0.65%), а количество загрязнений в образце возросло в 25 раз [2]. Таким образом, наши данные получены в более чистых условиях опыта. Для сравнения приводим литературные данные о теплоте плавления бензойной кислоты:

Автор	Год	H , кал/мол	Автор	Год	H , кал/мол
1. Гесс	1888	2345	5. Клоский и др.	1927	4006
2. Гарелли и Монтанери	1894	4842	6. Хринаковский и Смочиевичева	1937	3712
3. Метьюз	1917	4250	7. НБС	1951	4300
4. Эндрюс и др.	1926	4140	8. Наши данные	1958	4254

Значение 1 получено с помощью ледяного калориметра Бунзена; 2 и 3 вычислены по криоскопической константе для растворов с разными концентрациями примесей; 4 — методом смешения; 5 вычислено по кривым давления паров в жидкой и твердой фазах; 6 получено методом охлаждения расплавленной бензойной кислоты. Данные 7 и 8 получены при помощи вакуумного адиабатического калориметра. Естественно, что эти последние являются более надежными, а поэтому и хорошо согласуются между собой. По-видимому, удачным является метод, связанный с определением криоскопических констант, примененный Метьюзом, так как он не связан с непосредственными измерениями тепла, при которых трудно избежать потерь.

Знание теплоты плавления позволило в том же калориметре оценить чистоту нашего образца бензойной кислоты. Метод определения чистоты калориметрическим способом хорошо известен (см., например, [7]) и основан на том, что для вещества с примесями, растворимыми в жидкой фазе, но нерастворимыми в твердой, при малых концентрациях примесей справедливо уравнение

$$T_i^* = T_0 - \frac{\Delta T_0}{x_i}$$

Здесь T_0 — температура тройной точки вполне чистого вещества, ΔT_0 — депрессия точки плавления, x_i — относительное содержание жидкой фазы в равновесной смеси, а T_i — равновесная температура, соответствующая содержанию жидкой фазы x_i ; x_i определялось как $x_i = Q_i / \Delta H$, где Q_i — тепло, затраченное на плавление части образца, ΔH — теплота плавления.

Равновесную температуру измеряли платиновым термометром после установления теплового равновесия внутри системы жидкость — твердое тело, что контролировалось постоянством температуры. В наших опытах равновесная температура устанавливалась через 1—2 часа после окончания подвода тепла. Прямая в координатах T_i ($1/x_i$) давала непосредственно ΔT_0 (фиг. 1), а относительное содержание примесей K определялось по Вант-Гоффу

$$K = \frac{\Delta T_0 \Delta H}{RT_0^2}$$

Здесь R — универсальная газовая постоянная.

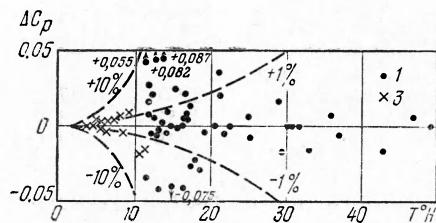
Депрессия точки плавления у нашего препарата оказалась равной $\Delta T_0 = 0.013^\circ$, что соответствует содержанию примесей, нерастворимых в твердой фазе, $(1.8 \pm 0.1) \cdot 10^{-2}\%$ (мол).

Можно полагать, что теплоемкость бензойной кислоты с таким содержанием примесей ниже комнатной температуры не будет современными методами отличима от теплоемкости более чистых препаратов.

Температура тройной точки чистого вещества считалась равной, как это принято в термометрии [3], $T_0 = 122.362^\circ \text{C}$.

Результаты измерения теплоемкости. Молярная теплоемкость бензойной кислоты была измерена в интервале температур от 4 до 410°K в 208 точках. Экспериментальные результаты приведены в табл. 1.

Как было упомянуто, от 11.6 до 316°K измерения проводились в мед-



Фиг. 2. Отклонение экспериментальных значений c_p кал/мол·град от выровненной кривой теплоемкости. 1 — результаты, полученные с медным калориметром, 3 — в гелиевом криостате с калориметром из нержавеющей стали

ном калориметре, а от 276 до 410 и от 4 до 11.5°K — в двух различных калориметрах из нержавеющей стали. Результаты измерений в разных калориметрах совпадают на стыках в пределах точности измерений. Это говорит об отсутствии ошибок, связанных с особенностями калориметров. На основании полученных экспериментальных значений (табл. 1) была построена выровненная кривая температурной зависимости молярной теплоемкости бензойной кислоты. Выравнивание производилось графически и по первым разностям.

В области предплавления 380 — 395°K , где эффективная теплоемкость резко возрастает, правильность принятого хода нормальной части теплоемкости проверялась вычислением добавочной части, определяемой плавлением. Величина этой добавочной теплоемкости c_+ равна

$$c_+ = \frac{dh}{dT} = \frac{\Delta H \Delta T_0}{(T_0 - T)^2}$$

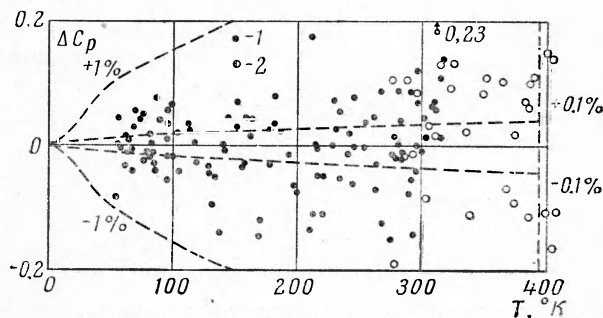
Экспериментальные результаты хорошо описываются суммой значений $c + c_+$.

Среднее отклонение экспериментальных значений от выровненной кривой, определяемое как $(|z_1| + \dots + |z_N|)/N$ (где z_i — относительное отклонение экспериментальной точки от выровненной кривой, N — количество точек), в области от 4 до 20°K не превышало 1 — 2% , а для температур выше 20°K и до верхнего предела измерений не более 0.2% .

Характер отклонений экспериментальных точек от выровненной кривой виден на фиг. 2 и 3, где различные значки относятся к экспериментам с различными калориметрами.

Анализ показал, что отклонения с достаточной точностью подчиняются закону распределения случайных величин, так что подобранная и табулированная в табл. 2 зависимость $c_p(T)$ достаточно хорошо соответствует экспериментальным данным.

Обсуждение результатов и сравнение с данными других работ. Основной целью исследования было сравнение полученных результатов с дан-



Фиг. 3. Отклонение экспериментальных значений c_p кал/мол·град от выровненной кривой теплоемкости. 1 — результаты, полученные с медным калориметром, 2 — с калориметром для плавления из нержавеющей стали

Таблица 1

Экспериментальные значения молярной теплоемкости бензойной кислоты
(T в °К, c_p в кал/мол град; 1 мол=122.118 г, 1 кал=4.1840 абс. дж., 0° С=273.15°К)

T	c_p	T	c_p	T	c_p	T	c_p
3.97	0.0293	29.69	5.164	139.76	18.842	284.68	33.569
4.33	0.0382	30.21	5.305	140.91	18.939	285.43	33.554
4.60	0.0468	30.71	5.433	143.89	19.258	290.01	34.089
4.89	0.0552	32.32	5.828	151.19	19.903	291.79	34.307
5.36	0.0716	33.15	6.013	152.24	20.053	291.98	34.471
5.90	0.0986	36.42	6.799	154.89	20.179	294.56	34.531
6.62	0.149	37.16	6.948	155.93	20.280	295.82	34.814
7.46	0.213	43.13	8.185	157.89	20.541	296.41	34.839
8.04	0.271	48.95	9.273	162.29	20.926	296.49	35.009
8.54	0.315	49.59	9.376	163.33	21.048	297.31	35.049
9.33	0.420	54.34	10.061	169.63	21.445	300.01	35.268
10.43	0.545	54.85	10.267	171.94	21.696	301.99	35.541
11.42	0.701	55.35	10.301	176.88	22.319	303.29	35.647
*11.63	0.816	55.85	10.369	178.04	22.371	308.77	36.305
11.67	0.729	60.86	11.035	181.46	22.766	310.04	36.445
11.81	0.797	62.30	11.278	182.41	22.905	311.21	36.570
11.82	0.817	63.04	11.348	186.30	23.227	312.48	36.883
11.89	0.819	63.71	11.460	193.18	23.877	313.77	36.810
11.91	0.799	65.80	11.702	197.45	24.251	315.03	37.048
12.36	0.910	65.86	11.675	199.31	24.427	316.28	37.207
12.71	1.034	68.01	12.007	210.39	25.494	** 276.26	32.757
12.73	0.960	69.33	12.186	211.45	25.914	278.66	32.732
12.97	0.956	74.54	12.764	213.49	25.837	286.00	33.719
13.12	1.019	75.75	12.902	214.68	26.067	288.39	34.097
13.63	1.219	76.56	12.919	215.66	26.122	292.91	34.478
13.66	1.133	78.70	13.160	216.74	26.278	295.16	34.827
13.69	1.152	81.08	13.438	220.70	26.581	304.44	35.682
14.28	1.264	81.34	13.428	221.71	26.749	306.39	36.013
14.78	1.387	82.35	13.554	228.93	27.559	312.91	36.712
15.01	1.431	82.82	13.583	229.75	27.711	315.06	37.066
15.11	1.376	84.21	13.713	231.44	27.839	323.16	37.920
15.67	1.595	85.39	13.823	234.27	28.173	325.25	38.191
15.76	1.590	87.16	14.119	235.53	28.188	335.66	39.235
15.91	1.625	88.35	14.200	240.99	28.817	338.61	39.427
16.33	1.680	91.48	14.520	241.78	28.930	349.35	40.814
16.34	1.730	92.70	14.614	244.93	29.185	351.84	41.132
16.75	1.837	94.52	14.761	245.71	29.327	365.19	42.594
16.91	1.863	94.89	14.730	246.50	29.497	367.26	42.626
16.94	1.872	96.06	14.880	254.41	30.268	372.60	43.199
17.45	2.006	98.26	15.170	255.60	30.433	374.86	43.558
17.59	1.989	99.48	15.193	262.14	31.153	383.52	45.205
18.28	2.162	103.51	15.611	263.63	31.205	385.33	45.342
18.96	2.328	105.02	15.688	264.85	31.371	385.38	44.600
19.65	2.526	112.33	16.423	267.22	31.750	387.53	45.040
20.32	2.702	113.23	16.490	268.25	31.651	390.46	46.346
20.94	2.894	117.43	16.845	275.25	32.400	392.49	50.185
21.31	2.969	118.30	16.894	277.13	32.735	394.06	79.630
21.87	3.092	128.00	17.748	278.39	32.906	жидкость	
22.48	3.273	129.14	17.846	279.76	33.024	398.99	60.269
24.93	3.937	132.06	18.052	281.14	33.288	400.24	60.716
25.45	4.051	133.20	18.200	282.51	33.353	402.49	60.749
29.22	5.069	138.60	18.595	283.32	33.477	404.67	61.411
						406.85	61.516

* Значения теплоемкости, соответствующие температурам от 3.97 до 11.42° К, получены в гелиевом криостате при помощи колориметра из нержавеющей стали.

** Приведенные ниже значения получены при помощи калориметра из нержавеющей стали.

Таблица 2*

Молярная теплоемкость (выровненные значения), энтропия и энтальпия бензойной кислоты (T в $^{\circ}\text{K}$, c_p — в кал/мол град , S в атр. ед., H в кал/мол)

T	c_p	S	H	T	c_p	S	H
0	0	0	0	170	21.631	24.559	2127.1
2	0.00365	0.00091	0.00091	175	22.109	25.193	2236.4
4	0.0298	0.00919	0.02573	180	22.592	25.823	2348.2
6	0.1062	0.0330	0.1449	185	23.080	26.448	2462.4
8	0.2613	0.0824	0.4907	190	23.573	27.070	2579.0
10	0.501	0.1651	1.235	195	24.070	27.689	2698.1
12	0.825	0.2836	2.540	200	24.572	28.305	2819.7
14	1.210	0.4392	4.563	205	25.079	28.918	2943.8
16	1.645	0.6288	7.407	210	25.589	29.528	3070.5
18	2.116	0.8495	11.16	215	26.103	30.136	3199.7
20	2.618	1.098	15.89	220	26.621	30.742	3331.5
22	3.139	1.372	21.64	225	27.143	31.347	3465.9
24	3.671	1.669	28.45	230	27.668	31.949	3603.0
26	4.207	1.984	36.33	235	28.196	32.550	3742.6
28	4.736	2.315	45.27	240	28.727	33.149	3884.9
30	5.251	2.659	55.26	245	29.261	33.746	4029.9
32	5.751	3.014	66.26	250	29.799	34.343	4177.6
34	6.233	3.377	78.25	255	30.339	34.938	4327.9
36	6.697	3.747	91.18	260	30.881	35.533	4480.9
38	7.141	4.121	105.0	265	31.425	36.126	4636.7
40	7.568	4.498	119.7	270	31.971	36.719	4795.2
42	7.978	4.877	135.3	273.15	32.317	37.092	4896.5
44	8.370	5.257	151.6	275	32.520	37.310	4956.4
46	8.746	5.638	168.7	280	33.070	37.901	5120.4
48	9.106	6.017	186.6	285	33.620	38.491	5287.1
50	9.450	6.396	205.1	290	34.171	39.081	5456.6
52	9.779	6.773	224.4	295	34.722	39.670	5628.8
54	10.093	7.148	244.2	298.15	35.070	40.040	5738.8
56	10.394	7.520	264.7	300	35.274	40.258	5803.8
58	10.681	7.892	285.9	305	35.826	40.846	5981.6
60	10.956	8.259	307.5	310	36.378	41.433	6162.1
65	11.607	9.161	363.9	315	36.930	42.019	6345.4
70	12.208	10.043	423.5	320	37.483	42.605	6531.4
75	12.772	10.904	485.9	325	38.035	43.190	6720.2
80	13.309	11.746	551.1	330	38.587	43.775	6911.7
85	13.824	12.568	618.9	335	39.139	44.360	7106.1
90	14.319	13.372	689.3	340	39.691	44.944	7303.2
95	14.799	14.159	762.1	345	40.243	45.527	7503.0
100	15.266	14.930	837.2	350	40.796	46.110	7705.6
105	15.723	15.686	914.7	355	41.348	46.693	7911.0
110	16.176	16.427	994.4	360	41.899	47.275	8119.1
115	16.625	17.156	1076.4	365	42.451	47.857	8330.0
120	17.072	17.873	1160.7	370	43.004	48.438	8543.6
125	17.519	18.579	1247.2	375	43.556	49.019	8760.0
130	17.966	19.275	1335.9	380	44.108	49.599	8979.2
135	18.414	19.961	1426.8	385	44.660	50.180	9201.1
140	18.864	20.639	1520.0	390	45.213	50.759	9425.7
145	19.316	21.309	1615.5	395	45.765	51.339	9653.2
150	19.771	21.971	1713.2	395.512	45.822	51.399	9677.1
155	20.230	22.627	1813.2	395.512	59.860	62.154	13931
160	20.692	23.277	1915.5	400	60.522	62.832	14201
165	21.159	23.921	2020.1	405	61.323	63.589	14505
				410	62.145	64.346	14814

* Чтобы не вводить дополнительных ошибок при вычислениях, в табулированных значениях теплоемкости приведен лишний знак. По окончании вычислений полученные значения следует округлять, сообразуясь с точностью, указанной в тексте.

ными других лабораторий, особенно с данными НБС, рекомендовавшим температурную зависимость теплоемкости бензойной кислоты в качестве калориметрического эталона в США.

Сравнение с данными Осборна, Веструма и Лора [8] (температурная шкала НБС) представляет большой интерес, но, к сожалению, несколько затруднено, так как в работе приведен лишь рисунок, иллюстрирующий отклонение экспериментальных точек от выровненных значений, рекомендованных НБС.

В этой работе получены экспериментальные значения теплоемкости бензойной кислоты ниже 10°K , вплоть до 5°K . К сожалению, эти измерения опирались на шкалу платинового термометра, экстраполированную вниз от области, где она была установлена при помощи газового термометра. Экстраполяция была проделана в предположении точного выполнения соотношения

$$R_T = A + BT^2 + CT^5$$

Девис и Стевели [9] тоже пользовались температурной шкалой НБС. Авторы использовали в установке упрощенную схему тепловых экранов и работали с образцом малой массы (0.07 мол). Это сделало их результаты не очень точными.

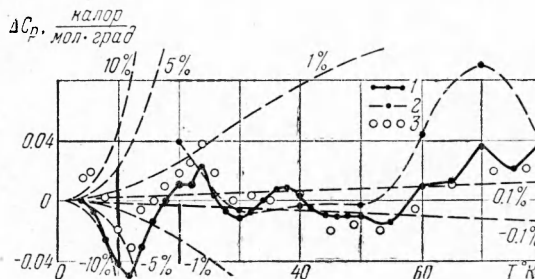
Сравнение с результатами Попова — Колесова [10] не представляет достаточного интереса, так как для определения значений теплоемкости пустого калориметра эти авторы измеряли теплоемкость калориметра, наполненного хлористым калием, и вычитали теплоемкость

последнего, определенную по данным других авторов. Это сделало данные по теплоемкости бензойной кислоты зависящими от того, какая зависимость $c_p(T)$ принимается для хлористого калия, в то время как для этой зависимости в литературе существуют разногласия [11,12], причина которых до сих пор остается невыясненной.

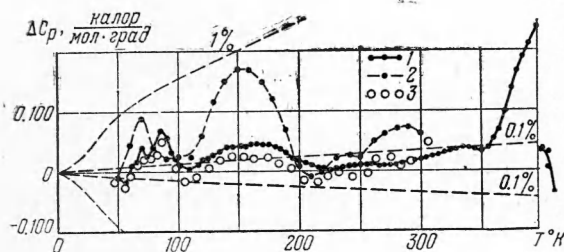
На фиг. 4 и 5 приведено отклонение выровненных значений [2], [9] и экспериментальных точек [8] от выровненной кривой, полученной в настоящей работе. Согласие нужно считать превосходным. Отличие данных НБС и Осборна и др. от полученных здесь не превышает 0.2% от 350 до 90°K и 1% — между 90 и 16°K .

Выше 350°K отклонение данных НБС от наших резко возрастает. Это обстоятельство, по-видимому, объясняется главным образом отмеченным выше методическим недостатком работы НБС — взаимодействием меди и олова с образцом.

Рекомендованные НБС значения теплоемкости начинают существенно отличаться от наших ниже 16°K ; между 10 и 6°K различие достигает 10% (фиг. 4).



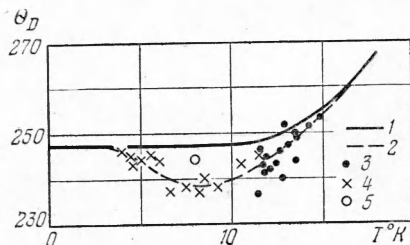
Фиг. 4. Отклонение результатов зарубежных работ от выровненных значений табл. 2. 1 — [2], 2 — [9], 3 — [8]



Фиг. 5. Отклонение результатов зарубежных работ от выровненных значений табл. 2. 1 — [2], 2 — [9], 3 — [8]

Данные Осборна и др. отличаются от наших меньше между 16 и 8° К и больше около 6° К.

Ниже 15° К температурная зависимость сопротивления платины существенно уменьшается. Вследствие этого шкала платинового термометра становится менее надежной, а кроме того, возрастает погрешность измерения нагрева при калориметрических измерениях.



Фиг. 6. Зависимость Θ_D от температуры. 1 — по [2], 2 — выровненные значения, 3 — экспериментальные (водородная ванна, медный калориметр), 4 — значения экспериментальные (гелиевый криостат, калориметр из нержавеющей стали), 5 — по [8]

Значения Θ_D , приведенные на фиг. 6, были вычислены в предположении выполнимости предельного закона $c = aT^3$.

Наличие на кривой $\Theta_D(T)$ минимума показывает, что дебаевская функция не может достаточно хорошо описать экспериментальные результаты. Θ_D становится постоянной лишь ниже 4° К.

Следует считать нашу рекомендацию при температурах ниже 14° К, основанную на экспериментальных данных, более обоснованной, чем рекомендацию НБС.

Экспериментальные данные Осборна и др. лежат ближе к нашим до 8° К. Резкое расхождение при более низких температурах определяется, очевидно, потерей надежности шкалы платинового термометра, экстраполированной ниже 10° К, и существенным падением чувствительности термометра.

Влияния различия в температурных шкалах. Выше 90° К существенного расхождения между нашими данными и данными НБС нет. Результаты измерения теплоемкости совпадают с точностью 0.1 — 0.2%.

В интервале температур 20—90° К различие значительно больше и достигает 0.5 — 0.6%.

Обращает на себя внимание то обстоятельство, что в температурной области 10—90° К характер отклонения данных НБС и Осборна—Веструма (а в пределах их точности также Девиса и Стивели) от наших приблизительно один и тот же. Если учесть, что ниже 90° К единой температурной шкалы не существует и что все эти данные получены при помощи шкалы НБС [13, 14], то имеющееся расхождение в данных по теплоемкости можно отчасти приписать различию температурных шкал, принятых в СССР и за рубежом. Действительно, теплоемкость определяется во всех сравниваемых работах как

$$c_p = \frac{\Delta Q}{\Delta T} = \frac{\Delta Q}{\Delta w} \left(\frac{dw}{dT} \right)_{\bar{w}}$$

и относится к средней температуре нагрева $\bar{T}$. Здесь ΔQ — измеренное количество тепла, w — относительное сопротивление платины, T — термодинамическая температура. И если существует реальное различие в производных dw/dT , определяемых различными шкалами, это неминуе-

Поэтому в указанной области естественно ожидать увеличения расхождения между данными различных лабораторий.

Но, кроме того, значения теплоемкости, рекомендованные НБС ниже 14° К, представляют собой результат экстраполяции экспериментальных данных к 0° К при помощи функции Дебая с подобранным значением Θ_D , которая, естественно, предполагалась постоянной на всем интервале экстраполяции.

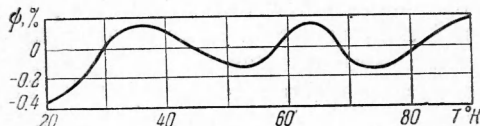
Это предположение неверно, так как Θ_D , вычисленная из экспериментальных данных, непостоянна между 14 и 4° К.

мо скажется на температурной зависимости теплоемкости. Конечно, экспериментальные ошибки смажут проявление различий в производных, и ожидать количественного совпадения — даже вполне строго качественного — нет оснований.

Сравнение шкал СССР и США (НБС) путем сопоставления определяющих их таблиц $w(T)$ невозможно из-за большого различия в сортах платины, из которых приготовлены американский эталонный термометр и наши. Для сравнения необходимо непосредственное сличение термометров — носителей той или иной шкалы.

Тем не менее, некоторое представление о соотношении шкалы НБС и шкалы, принятой в нашей стране, дает сравнение функций

$$z = \frac{R_{T_1} - R_{H_2}}{R_{O_2} - R_{H_2}}$$



Фиг. 7. Относительная разность ψ производных dz/dT для шкал СССР и США

вычисленных по градуировочным таблицам соответствующих термометров [14,15]. На фиг. 7 приведена, в зависимости от температуры, относительная разница между производными

$$\psi = \frac{(dz/dT)_1 - (dz/dT)_0}{(dz/dT)_0}$$

Здесь $(dz/dT)_1$ — по шкале НБС, а $(dz/dT)_0$ — по шкале, принятой в нашей стране.

Обращает на себя внимание тот факт, что характер изменения этой величины качественно соответствует характеру отклонения данных НБС по теплоемкости от наших.

Можно думать, что различные температурные зависимости теплоемкости по нашим данным и данным, в которых пользовались шкалой НБС, частично объясняются расхождением шкал.

Особенно интересна в этом отношении область температур вблизи 90° К. Как показали последние исследования [16], хотя значение w по шкале СССР при 90,19° К совмещено со значением w по Международной шкале, производные dw/dT в этой точке различаются на 0,2%. Это было допущено, так как значение температуры кислородной точки подлежит пересмотру, и возможна замена уравнения Каллендера — Ван-Дюзена вычислением температуры по таблице [17]. В шкале же НБС ниже 90° К, напротив, осуществлена подгонка производных, и тем самым внесена какая-то погрешность в шкалу.

Указанное различие в шкалах непосредственно обнаруживается на кривой теплоемкости. Вблизи 90° К отклонение данных НБС от наших составляет 0,4—0,5%.

Выше 90° К, где действует Международная шкала, существенной разницы, превышающей точность измерений, между данными НБС и нашими нет. Значения теплоемкости совпадают в пределах 0,1—0,2%.

Необходимо еще раз подчеркнуть, что приписать имеющиеся расхождения в данных по теплоемкости целиком различию в шкалах нельзя. В частности, на выровненных значениях теплоемкости сказывается способ выравнивания экспериментальных значений. Некоторая неплавность кривой первых разностей значений теплоемкости, рекомендованных НБС, свидетельствует о том, что данные НБС недостаточно хорошо сглажены.

Энтропия и энтальпия бензойной кислоты. Энтропия и энтальпия бензойной кислоты были вычислены на основании соотношений

$$S_T = S_0 + \int_0^T \frac{c_p}{T} dT + \frac{\Delta H}{T_0}$$

$$H_T = H_0 + \int_0^T c_p dT + \Delta H$$

путем численного интегрирования с использованием выровненных значений теплоемкости. Интервалы интегрирования в температурном промежутке 0—60° К были равны 2°, а от 60° К и выше — 5°. Результаты вычисления представлены в табл. 2. Точность численных значений энтропии и энтальпии определяется точностью измерения теплоемкости; для жидкой фазы — еще и точностью определения теплоты плавления ΔH . По нашей оценке точность приведенных значений энтропии составляет $\pm 0.5\%$ от 0 до 20° К и ± 0.02 энтр. ед. до температуры плавления. Значения энтропии жидкой фазы менее точны (± 0.04 энтр. ед.) из-за неуверенности в теплоте плавления и, следовательно, в энтропии плавления. Точность приведенных значений энтальпии колеблется в пределах от $\pm 0.5 \div 1\%$ для температур ниже 20° К и до $\pm 0.2\%$ для температур от 20 до 395° К. Энтальпия жидкой фазы может иметь величину, отличающуюся от табличных значений на $\pm 0.5\%$.

Вычисленные нами значения энтропии и энтальпии при стандартной температуре находятся в превосходном согласии с данными НБС [2], как это видно из сопоставления приводимых ниже данных.

	Наши	НБС	Расхожд.	%
$S_{298,15}$ энтр. ед	40.04	40.05 ₅	0.01 ₅	0.04
$H_{298,15}$ кал/мол	5739	5744	5	0.1

Однако при самых низких температурах различие составляет существенную величину. При 20° К, например, разница в значениях энтропии составляет несколько более 0.02 энтр. ед. ($\sim 3\%$), что граничит с оцениваемой точностью энтропии при стандартной температуре. Такое расхождение объясняется, как мы уже отмечали, не вполне обоснованным способом экстраполяции экспериментальных значений теплоемкости к абсолютному нулю в работе НБС.

Выше температуры плавления различие в значениях энтропии составляет 0.16 энтр. ед., также превышая оцененную погрешность, что объясняется некоторым разногласием в измеренной величине теплоты и энтропии плавления.

Расхождения в значениях энтальпии достигают $\sim 7\%$ при 10° К и 0.4% в области жидкой фазы из-за неуверенности в значении теплоты плавления.

Прекрасное совпадение результатов настоящего исследования с данными НБС, подтверждаемое работой Осборна, Веструма и Лора, придает бензойной кислоте характер международного стандарта, позволяющего различным лабораториям мира контролировать свою методику измерения теплоемкости при низких температурах и получать сопоставимые значения энтропии и энтальпии при стандартной температуре.

Приведенные выше величины расхождений можно считать суммарной оценкой степени сходимости результатов, предлагаемых различными лабораториями на основании третьего закона термодинамики. Эта оценка охватывает и влияние различий температурных шкал, и способы обработки экспериментальных результатов, и роль индивидуальных особенностей аппаратуры, и влияние других возможных факторов, не поддающиеся само по себе количественной оценке.

В заключение авторы благодарят В. Н. Кострюкова, в лаборатории которого было выполнено исследование и внимание которого существенно способствовало получению хороших результатов, а также лаборантов Л. Я. Матасову и Н. А. Удольскую, ассистировавших при измерениях.

Поступила
18 VI 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. Ginnings D. C., Furukawa G. T., Heat Capacity Standards for the Range 14 to 1200°K. J. Amer. Chem. Soc., 1953, vol. 65, № 3.
2. Furukawa G. T., McCoskey R. E., King G. J., Calorimetric properties of benzoic acid from 0 to 410° K. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1951, vol. 47, № 4.
3. Schwab F. W., Wichers E., Freezing temperature of benzoic acid as a fixed point in thermometry. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1945, vol. 34, № 4 (русс. пер.— Методы измерения температуры. ИЛ, М. 1954).
4. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г., Самойлов Б. Н., Термодинамические исследования при низких температурах. Измерение теплоемкости твердых тел и жидкостей между 12 и 300°K. ЖФХ, 1954, т. 28, вып. 3.
5. Боровик-Романов А. С., Орлова М. П., Стрелков П. Г., Установление шкалы низких температур между 90, 19 и 10°K посредством градуировочной таблицы групповых эталонных платиновых термометров сопротивления. Главная палата мер и измерительных приборов, М., 1954.
6. Ицкевич Е. С., Стрелков П. Г., Теплоемкость слоистых решеток при низких температурах. ЖЭТФ, 1957, т. 32, вып. 3.
7. Furukawa G. T., Ginnings D. C., McCoskey R. E., Nelson R. A., Calorimetric properties of diphenyl ether from 0 to 570° K. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1951, vol. 46, № 3.
8. Osborne D. W., Westrum E. F., Lohr H. R., The heat capacity of uranium tetrafluoride from 5 to 300° K. J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, № 10.
9. Davies T., Staveland L. A. K., The behaviour of the ammonium ion in the ammonium salt of tetraphenylboron by comparison of the heat capacities of the ammonium, rubidium and potassium salts. Trans. Faraday Soc., 1957, vol. 53, № 1.
10. Попов М. М., Колесов В. П., Определение истинной теплоемкости твердых веществ при низких температурах. ЖОХ, 1956, т. 26, вып. 9.
11. Стрелков П. Г., Ицкевич Е. С., Кострюков В. Н., Мирская Г. Г., Термодинамические исследования при низких температурах. Теплоемкость хлористого калия между 12 и 300° K. Энтропия хлористого калия при 298.16° K. ЖФХ, 1954, т. 28, вып. 4.
12. Berg W. T., Morrison I. A., The thermal properties of alkali halide crystals. Heat capacity of potassium chloride, potassium bromide, potassium iodide and sodium iodide between 2,8 and 270° K. Proc. Roy. Soc., 1957, vol. 242, № 1231.
13. Hoge N. J., Brickwedde F. G., Establishment of a temperature scale for the calibration of thermometers between 14 and 83° K. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1939, vol. 22, № 3 (русс. пер.— Методы измерения температуры, ч. II, ИЛ, М., 1954).
14. Proces Verbaux G. I. T. M. 1948. Annexe 3, 21, p. T 87.
15. Боровик-Романов А. С., Орлова М. П., Стрелков П. Г., Построение практической температурной шкалы в области 10—90° K. Измерит. техника, 1959, № 12.
16. Боровик-Романов А. С., Орлова М. П., Стрелков П. Г., Построение практической температурной шкалы в области 10—90°K. Измерит. техника, № 1, 1960.
17. Стрелков П. Г., Шаревская Д. И., Измерение температур между 0 и —200°С платиновыми термометрами сопротивления. Измерит. техника, 1957, № 6.