

О СХОДИМОСТИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ЗНАЧЕНИЙ ТЕПЛОЕМКОСТИ БЕНЗОЙНОЙ КИСЛОТЫ МЕЖДУ 14 И 90° К В СЛУЧАЕ ПРИМЕНЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ТЕМПЕРАТУРНЫХ ШКАЛ

А. А. Склянкин, П. Г. Стрелков (Москва, Новосибирск)

Со времени опубликования работы [1] появились новые существенные данные.

Во-первых, возникла возможность использовать результаты прямого сравнения¹ термометра G-2 Национальной физической лаборатории (Англия), градуированного в градусах шкалы США [2], с термометрами группового эталона СССР между 90 и 10° К [3]. Это позволило пересчитать данные по теплоемкости бензойной кислоты [1] на американскую шкалу и таким образом получить оценку, насколько изменяются значения теплоемкости только от того, в градусах какой шкалы велись измерения.

Во-вторых, были опубликованы результаты тщательного измерения теплоемкости бензойной кислоты, выполненные в Чикагском университете [4].

На фигуре в зависимости от температуры приведены разности ΔC_p в кал / мол·град между: 1) нашими пересчитанными данными, 2) данными Национального бюро стандартов (НБС) США [5], 3) Аргонской лаборатории [6], 4) Чикагского университета [4] и данными измерений, приведенных в работе [1]. Кривая разности между нашими пересчитанными и оригинальными значениями дает оценку только влияния температурной шкалы, а остальные кривые показывают сумму влияния шкалы и всех экспериментальных погрешностей данных измерений.

Сопоставим проявления таких суммарных влияний с влиянием различия только температурных шкал.

Между 90 и 65° К в ходе кривых 1, 2, 3 и 4 отчетливо видно влияние различия шкал, которое описывает кривая 1. Однако влияние различия шкал складывается здесь с систематическим положительным отклонением. В то время как максимальная разница близка к 0.6%, разница шкал может обусловить не более 0.3%. От 65 до 28° К отклонения малы и повторяют температурный ход, задаваемый разницей шкал.

Ниже 28° и до ~18° К наблюдается систематическая положительная разница, не связанная с температурными шкалами и достигающая ~1%. Еще ниже, до 14° К, на эффект различия шкал накладываются погрешности, знак и величина которых различны в различных работах и которые превышают эффект шкал. Очевидно, сказывается падение чувствительности и точности измерений. Участок экстраполяции кривой теплоемкости от водородной области к 0° К рассматривался ранее [1].

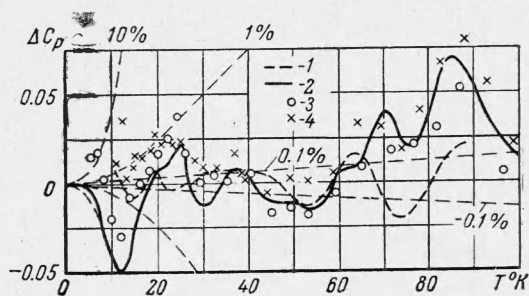
Таким образом, состояние современной термометрии и калориметрии между 14 и 90° К таково, что реально различаются значения теплоемкости, полученные при пользовании шкалой СССР или шкалой США. Однако различия, связанные с применением этих шкал, невелики и лежат в пределах от ± 0.1 до $\pm 0.2\%$, достигая ~0.3% около 90° К и примерно 1% при 12° К.

Известно, что происхождение пика около 90° К связано с различием сглаживания стыка между Международной шкалой и шкалами ниже 90° К. В ближайшее время следует ожидать пересмотра значения кислородной точки и нижнего участка Международной шкалы. Тогда, вероятно, будет пересмотрен и вопрос о переходе одной температурной шкалы в другую при 90° К, и разница между национальными практическими шкалами окажется лежащей в пределах погрешности. Разброс кривых, полученных разными авторами ниже 18° К, вероятно, будет меньше, если заменить платиновый термометр другим, более подходящим для температур заметно ниже 20° К.

Трудно установить причину различий, которые наблюдаются систематически между 65 и 90° К, а также между 28 и 18° К и превышают эффект шкал.

Проследим, как различие шкал и накопление экспериментальных ошибок ведет к невоспроизводимости значений энтропии и энтальпии при стандартной температуре.

В таблице приведены возрастания энтропии ΔS и энтальпии ΔH по данным трех работ, указанных в скобках, на интервалах: 0–14° К, т. е. на интервале экстрапо-



¹ Возможность ознакомиться с результатами сличения термометров, произведенного в лаборатории низких температур ВНИИФТРИ, была любезно предоставлена Комитетом стандартов, мер и измерительных приборов.

ляции к нулю; 14—90° К — на интервале не вполне еще устоявшейся термометрии; 90—298,15° К, т. е. на интервале Международной шкалы; $\delta(\Delta S)_{\max}$ и $\delta(\Delta H)_{\max}$ — максимальная разница между приведенными данными на соответствующем температурном интервале. (Значения, отмеченные *, получены экстраполяцией к 0° К, остальные — на основании экспериментальных данных по теплоемкости.)

Таблица

кал./мол.град	$S_{14^\circ} - S_0^\circ$	$S_{90^\circ} - S_{14^\circ}$	$S_{st} - S_{90^\circ}$	$S_{st} - S_{14^\circ}$
$\Delta S_{[4]}$	0.439	12.933	26.668	39.601
$\Delta S_{[5]}$	0.413 *	12.944	26.698	32.642
$\Delta S_{[4]}^1$	—	12.97	26.67	39.64
$\delta(\Delta S)_{\max}$	0.026 (6%)	0.04 (0.3%)	0.030 (0.1%)	0.041 (0.1%)
$\Delta S_{[5]} - \Delta S_{[4]}$	-0.026 (6%)	+0.011 (0.09%)	+0.030 (0.1%)	+0.041 (0.1%)
$\Delta S_{[4]} - \Delta S_{[5]}$	—	+0.03 (0.23%)	-0.03 (0.1%)	0.00
кал./моль	$H_{14^\circ} - H_0$	$H_{90^\circ} - H_{14^\circ}$	$H_{st} - H_{90^\circ}$	$H_{st} - H_{14^\circ}$
$\Delta H_{[4]}$	4.56	684.7	5049.5	5734.2
$\Delta H_{[5]}$	4.32 *	685.8	5053.9	5739.7
$\Delta H_{[4]}^1$	—	686.6	5050.5	5736.8
$\delta(\Delta H)_{\max}$	0.25 (5.5%)	1.9 (0.3%)	4.4 (0.09%)	5.5 (0.1%)
$\Delta H_{[5]} - \Delta H_{[4]}$	-0.25 (5.5%)	+1.1 (0.2%)	+4.4 (0.09%)	+5.5 (0.1%)
$\Delta H_{[4]} - \Delta H_{[5]}$	—	+0.8 (0.1%)	-3.4 (0.07%)	-2.9 (0.05%)

¹ Значения энтропии и энтальпии Чикагского университета вычислены нами на основании данных по теплоемкости работы Коула, Хатчинса, Роби и Стоута [4].

Существенно, что в области эксперимента, т. е. между 14° К и стандартной температурой расхождения между нашей рекомендацией и рекомендацией НБС не превосходят 0.1%.

Отметим, что ошибка в экстраполяции [1] на интервале 0—14° К приводит к такому же расхождению, как и сумма экспериментальных ошибок на большом интервале 90° К — стандартная температура.

Изложенное позволяет заключить, что, пользуясь современными методами измерения теплоемкости, можно гарантировать воспроизводимость стандартных значений энтропии и энтальпии в пределах 0.1%, независимо от того, измерялась ли температура в градусах советской или американской шкалы (если при этом удастся избежать ошибки в экстраполяции к 0° К, которая иногда может оказаться недопустимо большой).

Поступила 24 XI 1962

ЛИТЕРАТУРА

1. Складкин А. А., Стрелков П. Г. О воспроизводимости и точности современных численных значений энтропии и энтальпии конденсированных фаз при стандартной температуре. ПМТФ, 1960, № 2.
2. Hoge N. J., Brickwede 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, No 3 (Русск. пер.: Методы измерения температуры. Ч. II, ИЛ, 1954).
3. Боровик-Романов А. С., Орлова М. П., Стрелков П. Г. Установление шкалы низких температур между 90,19 и 10° К посредством градуировочной таблицы групповых эталонных платиновых термометров сопротивления. М., Главная палата мер и измерительных приборов, 1954.
4. Cole A. G., Hutchens J. O., Robie R. A., Stout J. W. Apparatus and methods for low temperature heat capacity measurements. The heat capacity of standard benzoic acid. J. Amer. Chem. Soc., 1960, vol. 82, No 18.
5. Furukawa G., McCoskey R., King G. Calorimetric properties of benzoic acid between 0 to 410° K. J. Res. Nat. Bur. Standards, 1951, vol. 47, No 4.
6. Osborne D. W., Westrum E. F., Lohr H. R. The heat capacity of uranium tetrafluoride from 5 to 310° K. J. Amer. Chem. Soc., 1955, vol. 77, No 10.