

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

П. Г. СТРЕЛКОВ, Е. С. ИЦКЕВИЧ, В. Н. КОСТРЮКОВ и Г. Г. МИРСКАЯ

ИЗМЕРЕНИЕ ТЕПЛОЕМКОСТИ МЕЖДУ 12 И 300° К.
ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ЭНТРОПИЯ ХЛОРИСТОГО КАЛИЯ

(Представлено академиком М. М. Дубининым 4 VI 1952)

Настоящее сообщение касается калориметрии в интервале температур от 10—12° К до 300° К, которая позволяет решать ряд физических и физико-химических задач, но в первую очередь интересна для установления величин энтропии при стандартной температуре.

Основными вопросами калориметрии являются: измерение температуры, для которого нужно располагать надежной температурной шкалой, и устранение потерь подаваемой в калориметр энтропии, так как введение поправок не достигает цели, если потери значительны⁽¹⁾. Уже сообщенные работы по термометрии⁽²⁾ были дополнены⁽³⁾, а надежность шкалы ниже 90° К была увеличена точными определениями температур фазовых переходов в твердом кислороде, сделанными М. П. Орловой. В результате мы пришли к выводу, что отступления нашей шкалы от термодинамической едва ли превышают 0,03°, а это позволяет измерять как температуру, так и малые разности температур с точностью, достаточной для всех практически важных целей.

Пользуясь несколько видоизмененной моделью термометра сопротивления с кварцевым каркасом^(4,5) и с обмоткой из платины, несколько образцов которой были изготовлены для нас ИОНХ АН СССР⁽⁶⁾, мы получили вблизи 300° К чувствительность выше $1 \cdot 10^{-4}^\circ$, а при 12° К — около $3-5 \cdot 10^{-4}^\circ$. При этом в наименее благоприятном случае (пустая оболочка калориметра при 12°) нагрев мощностью, выделяемой в термометре, не превышает $0,0002^\circ/\text{мин}$. Высокая чувствительность позволила нам пользоваться нагревами всего на $0,2-0,25^\circ$, что обеспечивало разницу между измеряемой величиной $\Delta H/\Delta T$ и $\alpha H/\alpha T = c_p$ не выше 0,01% в худшем случае. Пересчет измеренных сопротивлений на температуру мы делали по таблицам. От 273,16 до 90° К по⁽⁷⁾, ниже 90° по таблице относительных сопротивлений платины, которую мы условно приняли за стандартную⁽⁸⁾. Приведение измеренного относительного сопротивления W к стандартному W^* , по которому уже находится температура, мы делаем по формуле $W_T^* = W_{H_2}^* + \frac{W_{O_2} - W_{H_2}}{W_{O_2} - W_{H_2}} (W_T - W_{H_2})$, требующей две градуировки: при температуре кипения кислорода и при температуре кипения водорода.

Энергия, подаваемая в калориметр, определяется мощностью и временем. Мощность мы измеряем потенциометром до 0,02—0,03%. Время задается релейной схемой, действующей от импульсов, создаваемых маятником часов, затемняющим фотоэлемент. Измеряется время

с точностью до 1—2 мсек. простым отсчетом прошедших импульсов по счетчику.

Теплообмен между калориметром и окружающей его средой мы уменьшаем, помещая его в вакуум и окружая его ширмами, температуру которых поддерживаем близкой к температуре калориметра (рис. 1). Калориметр 1, центрируемый очень легкими распорками 7, подвешен внутри основной ширмы 2, которая входит снизу в колпак и закрепляется штыковым затвором. Между основной ширмой и колпаком остается только узкий зазор, достаточный для создания вакуума, но не допускающий попадания прямого излучения от калориметра на стенки вакуумной рубашки 8, погруженной в дюаровский сосуд с хладагентом.

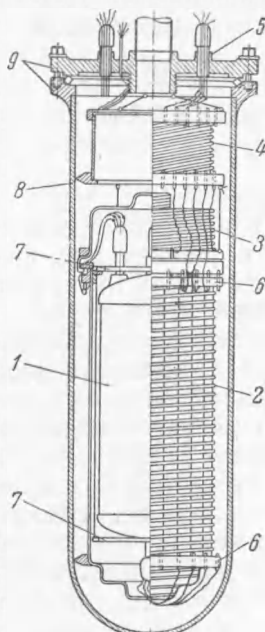


Рис. 1

При достаточно малой разности температур между калориметром и ширмами потери излучением становятся незначительными. Одновременно устраняются и потери по проводам. Четыре пары проводов, идущие от термометра и нагревателя, которые вмонтированы внутрь калориметра, пропускаются вдоль бороздок, сделанных по образующей ширмы. Эти провода по всей длине приклеены к ширме заполимеризованной массой БФ.

Все провода выводятся для простоты сборки на контакты, закрепленные в поясках 6 из пластмассы по концам ширм. По наружной поверхности ширмы и колпака намотаны и приклеены нагреватели из тонких константановых ленточек. Концевые искажения температурного поля уменьшены ступенчатой формой дна ширмы и колпака, показанной на рис. 1, которая позволяет несколько витков нагревателя намотать по уменьшающимся диаметрам фигурных доньев.

Дополнительным элементом устранения теплообмена является цилиндр 4 с регулируемой температурой. В нитки многоходовой резьбы, нарезанной на его поверхности, уложены и вклеены подводящие провода, а также электроды дифференциальных термопар, с помощью которых регулируется разность температур между калориметром и элементами устранения теплообмена. Подводящие провода выводятся в ванну через выводы платина—стекло 5. Электроды температур намотаны и приклеены к барабанчику на крышке вакуумной рубашки, благодаря чему они принимают температуру этой последней. Сойдя с барабанчика, электроды поднимаются вверх по трубке и выводятся к измерительной схеме без разрывов через уплотнение вакуумным цементом при комнатной температуре.

Существенно важной деталью всего устройства является уплотнение вакуумной рубашки, устраняющее необходимость пайки, которая крайне затрудняет работу. Мы получили безукоризненное вакуумное уплотнение, стягивая фланцами 9 хорошо отожженное медное колечко, имеющее ромбическое сечение. Происходящее с упрочнением сминание заостренных краев прокладки приводит к уплотнению, выдерживающему большие колебания температуры.

На рис. 2 показана схема управления температурой ширм. Дифференциальные термоэлементы t_1 , t_2 и t_3 , которые показаны линиями, соединяющими контуры калориметра 1 и элементов ширм 2, 3, 4, выведены на распределительные устройства K_1 , K_2 , K_3 , к которым присоединены гальванометры G_1 , G_2 и G_3 . Когда штепсели вставлены

в гнезда коммутаторов, обозначенные крестиками, гальванометры замкнуты на медные критические сопротивления C_1 , C_2 и C_3 . После проверки «электрических нулей» штепсели переносятся в другие гнезда, и начинается измерение разностей температуры. При комнатной температуре заметны разности меньше $2,5 \cdot 10^{-3}$, вблизи 12°K — около $0,03^\circ$. Нагрев ширм производится нагревателями R_1 , R_2 и R_3 , ток подгоняется реостатами B_1 , B_2 и B_3 . Но тонкую градуировку, особенно в период нагрева калориметра, приходится вести попеременным приложением двух мощностей, шунтируя нагреватели с помощью ключей S_1 , S_2 и S_3 вручную. В период нагрева разности температур колеблются до $\pm 0,20^\circ$ у верхнего предела измерений и до $\pm 0,05^\circ$ у нижнего.

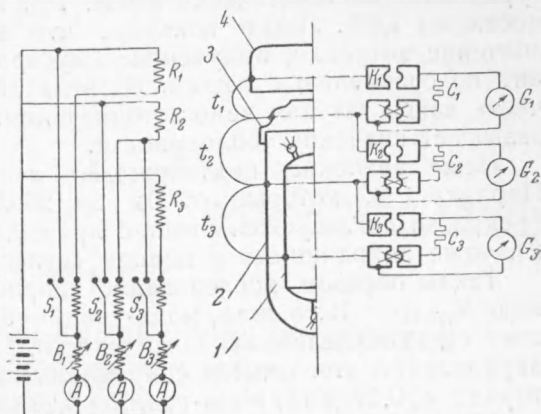


Рис. 2

Такой регулировкой ход температуры калориметра (за исключением предельно низких температур) удается ограничивать $\sim 1 \cdot 10^{-5}$. Степень достигнутой компенсации

потерь контролируется измерениями теплоемкости при различных перепадах температуры между калориметром и ванной. Например, измерения вблизи 60°K делаются в водородной ванне (перепад 40°) и в азотной под пониженным давлением (перепад $1-2^\circ$). Такие измерения, сделанные при нескольких температурах в различных ваннах, дают нам, в пределах погрешности, одинаковые значения теплоемкости.

При помощи описанной установки мы измерили теплоемкость хлористого калия (марки чда, переплавленного перед измерением, навеска 1,2 моля) и определили его энтропию при стандартной темпера-

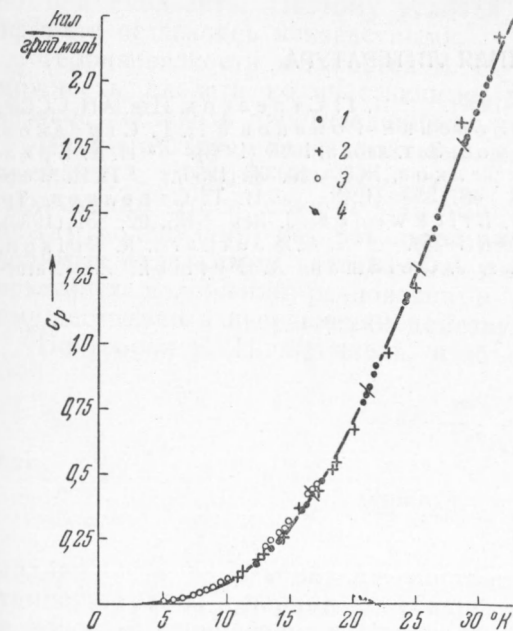


Рис. 3. 1—ИФП—МГИМИП, 2—Клузиус и др., 3—Кеезом и Кларк, 4—Саусард и Нельсон

туре. Энтропию при температуре начала измерений ($12,2^\circ \text{K}$) мы вычислили по экспериментальным данным Кеезома и Кларка (⁹) с экстраполяцией к 0°K от $2,3^\circ \text{K}$. Возрастание энтропии от $12,2$ до $298,16^\circ \text{K}$ мы определяли или графическим интегрированием или численным, по значениям, графически табулированным через равные интервалы. Среднее из четырех независимых определений, сделанных по одним и тем же опытным данным, дало значение: $S_{298,16} = 19,68 \pm 0,05$ [кал/моль·град]. Отклонение отдельных определений от среднего $\leq 0,1$ ед.

Саусард и Нельсон (¹⁰) предложили значение $19,75 \pm 0,06$, близкое к нашему. Однако кривая теплоемкости Саусарда и Нельсона, прекрасно совпадая с нашей ниже 140°K , при более высоких температурах идет систематически выше. При комнатной температуре разница достигает 1,8%. Легко показать, что эта разница должна повысить значение энтропии, полученное Саусардом и Нельсоном, на 0,07 единиц по сравнению с нашим. Из этих двух значений следует предпочесть наше, так как недостаточная компенсация потерь, как правило, завышает значения теплоемкости.

Наше значение подтверждают данные Клузиуса, Гольдмана и Перлика (¹¹), которые от 12 до $263,5^\circ$ в пределах своей точности прекрасно согласуются с нашей кривой, а также данные Н. Феодосьева (¹), тоже находящиеся в полном согласии с нашими.

Таким образом, исследование хлористого калия приводит к значению $S_{298,16^\circ} = 19,68$ [кал/моль·град] = 82,36 [дж/моль·град] и позволяет оценить величину погрешности, которую можно ожидать при определении этого числа современными методами в различных лабораториях $\leq 0,07$ [кал/моль·град] = 0,29 [дж/моль·град].

Имеющий самостоятельный интерес вопрос о сходимости измерений теплоемкости в области весьма низких температур иллюстрируется рис. 3.

Институт физических проблем им. С. И. Вавилова
Академии наук СССР и
Московский государственный институт
мер и измерительных приборов

Поступило
2 VI 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Феодосьев, ЖФХ, 12, 291 (1939). ² П. Г. Стрелков, Изв. АН СССР, сер. физ., 14, № 1, 115 (1950). ³ А. С. Боровик-Романов и П. Г. Стрелков, ДАН, 83, № 1 (1952). ⁴ П. Г. Стрелков, Зав. лаб., 8, 1098 (1933). ⁵ Н. А. Бриллиантов, В. П. Линьков, П. Г. Стрелков, ЖТФ, 20, 334 (1950). ⁶ И. И. Черняев, А. М. Рубинштейн, ДАН, 48, 353 (1945). ⁷ П. Г. Стрелков, Тр. МГИМИП, в. 3 (1950). ⁸ H. Hoge, F. Brickwedde, J. Res. NBS, 22, 351 (1939). ⁹ W. Keesom, C. Clark, Physica, 2, 698 (1935). ¹⁰ J. C. Sauthard, R. Nelson, JACS, 55, 4865 (1933). ¹¹ K. Clusius, J. Goldman, A. Perlick, Zs. Naturforschung, 4a, 424 (1949).