УДК 536.63

А. А. ВЕЧЕР, А. Г. ГУСАКОВ,
А. А. КОЗЫРО, П. А. ПОЛЕЩУК

ТЕПЛОЕМКОСТЬ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВИСМУТА

Францозини и Клузиус [1] измерили теплоемкость висмута при температурах 11—271 К. Известны также результаты Де Сорбо [2] и Андерсона [3] в соответствующих интервалах 20—105 и 60—298 К. Изучению теплоемкости висмута в области 300—950 К посвящено обширное исследование Грунвульда [4]. Расхождение между данными работ [1—3] в отдельных точках достигает 2%. Таким образом, справочные данные по теплоемкости висмута при низких температурах нуждаются в уточнении.

Таблица 1

Значения теплоемкости C_p (кал·г—ат$^{-1}$·К$^{-1}$) висмута

T, К	C_p	C_p [1]	C_p [2]	C_p [3]
20		1,729	1,722	
30		2,822	2,811	
40		3,702	3,684	
50	4,275	4,294	4,215	
60	4,694	4,706	4,649	4,590
70	4,997	4,986	4,953	5,050
80	5,212	5,205	5,265	5,270
90	5,379	5,395	5,381	5,410
100	5,500	5,522	5,489	5,520
120	5,674	5,673		5,670
140	5,789	5,805		5,770
160	5,876	5,889		5,850
180	5,954	5,957		5,910
200	6,034	6,006		5,960
220	6,082	6,052		6,000
240	6,125	6,091		6,035
260	6,173	6,126		6,070
273,15	6,205	6,151		6,090
280	6,223			6,100
298,15	6,263			6,130

Таблица 2

Термодинамические функции висмута

T, К	C_p, кал·г—ат$^{-1}$·К$^{-1}$	$H_T^0 - H_0^0$, кал·г—ат$^{-1}$	$S_T^0 - S_0^0$, кал·г—ат$^{-1}$·К$^{-1}$	$(H_T^0 - H_0^0)\cdot T^{-1}$, кал·г—ат$^{-1}$·К$^{-1}$	$-(G_T^0 - H_0^0)\cdot T^{-1}$, кал·г—ат$^{-1}$·К$^{-1}$
5	0,0565	0,0599	0,0154	0,0120	0,0034
10	0,515	1,313	0,171	0,131	0,0400
15	1,154	5,485	0,501	0,366	0,135
20	1,763	12,80	0,917	0,640	0,277
25	2,319	23,02	1,371	0,921	0,450
30	2,830	35,92	1,840	1,197	0,643
35	3,299	51,25	2,312	1,464	0,848
40	3,702	68,79	2,779	1,720	1,060
45	4,008	88,12	3,234	1,958	1,276
50	4,275	108,8	3,671	2,177	1,494
60	4,694	153,8	4,490	2,564	1,926
70	4,997	202,4	5,238	2,891	2,347
80	5,212	253,5	5,919	3,168	2,751
90	5,379	306,5	6,543	3,405	3,138
100	5,500	360,9	7,117	3,609	3,508
110	5,595	416,4	7,646	3,785	3,860
120	5,674	472,7	8,136	3,939	4,196
130	5,735	529,8	8,592	4,075	4,517
140	5,789	587,4	9,019	4,196	4,824
150	5,835	645,5	9,420	4,304	5,117
160	5,876	704,1	9,798	4,401	5,398
170	5,919	763,1	10,16	4,489	5,667
180	5,954	822,4	10,50	4,569	5,926
190	5,995	882,2	10,82	4,643	6,175
200	6,034	942,3	11,13	4,712	6,415
210	6,059	1003	11,42	4,775	6,647
220	6,082	1063	11,70	4,834	6,870
230	6,108	1124	11,98	4,889	7,086
240	6,125	1186	12,24	4,940	7,295
250	6,146	1247	12,49	4,988	7,498
260	6,173	1309	12,73	5,033	7,695
270	6,196	1370	12,96	5,076	7,885
273,15	6,205	1390	13,03	5,089	7,944
280	6,223	1433	13,19	5,116	8,071
290	6,247	1495	13,41	5,155	8,251
298,15	6,263	1546	13,58	5,185	8,394
300	6,266	1557	13,62	5,192	8,426
350	6,330	1872	14,59	5,351	9,239

В данной статье приведены результаты калориметрического исследования при температурах 45—350 К. Измерения теплоемкости проводили методом адиабатической калориметрии, описанным ранее [5]. В результате градуировки калориметра по бензойной кислоте и меди в указанном

интервале температур установлено, что отличие наших данных от метрологических [6, 7] не превышает 0,2%.

Для исследования использовался висмут чистотой 99,9999% марки Bi-0000, из которого путем измельчения и последующего прессования были изготовлены цилиндры высотой 9 и диаметром 20 мм. Перед помещением в калориметр они были отожжены в вакууме при температуре 220 °С в течение 7 ч. Масса образца 155,212 г.

На основании 69 экспериментальных значений получены сглаженные значения теплоемкости (табл. 1 и 2). Как видно из табл. 1, отличие наших результатов от данных работы [1] в интервале 50—240 К не превышает 0,5%; при более высоких температурах разница увеличивается и при температуре 273 К составляет 0,9%. В работе [1] непосредственно не указана погрешность измерений. Однако Фурукава и сотр. [8] установили, что в случае измерения авторами [1] теплоемкости благородных металлов погрешность составляет 0,3—0,6%. Таким образом, в пределах погрешности измерений наши данные во всем температурном интервале удовлетворительно согласуются с результатами [1].

Несколько хуже согласуются наши данные с результатами Де Сорбо [2], хотя заявленная погрешность измерений в работе [2] равна 0,2%. Наибольшее отличие 1—1,5% наблюдается в диапазоне температур 50—80 К. Причина такого расхождения не вполне понятна. Следует также отметить, что результаты Де Сорбо [2] в интервале 20—30 К занижены на 1—3% по сравнению с прецезионными измерениями Ситаса и сотр. [9, 10] при температурах 1—30 К.

Наша величина теплоемкости при температуре 350 К практически совпадает с величиной, полученной Грунвульдом [4].

На основании наших сглаженных значений теплоемкости в интервале 45—350 К, а также данных Ситаса и сотр. [9, 10] при температурах ниже 30 К и данных Францозини и Клузиуса [1] в области 30—45 К рассчитаны термодинамические функции $H_T^0 - H_0^0$, $S_T^0 - S_0^0$, $(H_T^0 - H_0^0) \cdot T^{-1}$ и $(G_T^0 - H_0^0) \cdot T^{-1}$ (см. табл. 2).

Величины $H_{45}^0 - H_0^0$ (кал·г-ат$^{-1}$) и $S_{45}^0 - S_0^0$ (кал·г-ат$^{-1}$·К$^{-1}$) с учетом погрешности измерений равны $88{,}1 \pm 0{,}7$ и $3{,}234 \pm 0{,}023$.

При температуре 298,15 К теплоемкость C_p (кал·г-ат$^{-1}$·К$^{-1}$), энтальпия $H_T^0 - H_0^0$ (кал·г-ат$^{-1}$), энтропия $S_T^0 - S_0^0$ (кал·г-ат$^{-1}$·К$^{-1}$), приведенная энтальпия $(H_T^0 - H_0^0) \cdot T^{-1}$ (кал·г-ат$^{-1}$·К$^{-1}$) и приведенная свободная энергия $(G_T^0 - H_0^0) \cdot T^{-1}$ (кал·г-ат$^{-1}$·К$^{-1}$) соответственно равны: $6{,}263 \pm \pm 0{,}13$; 1546 ± 4; $13{,}58 \pm 0{,}04$; $5{,}19 \pm 0{,}01$ и $8{,}39 \pm 0{,}06$. Полученные значения позволяют уточнить рекомендованные справочные данные [11].

ЛИТЕРАТУРА

1. Franzosini P., Clusius K.— Z. Naturforsch., 1964, B. A19, S. 1430.
2. De Sorbo W.— J. Phys. Chem., 1958, v. 62, p. 965.
3. Anderson C. T.— J. Am. Chem. Soc., 1930, v. 52, p. 2712.
4. Gronvold F.— Acta Chem. Scand., 1975, v. A29, p. 945.
5. Вечер А. А., Гусаков А. Г., Козыро А. А.— Ж. физ. химии, 1977, т. 51, с. 743.
6. Рыбкин Н. П., Орлова М. П., Баранюк А. К. и др.— Измерительная техника, 1974, № 7, с. 29.
7. Рыбкин Н. П., Орлова М. П., Баранюк А. К. и др.— Измерительная техника, 1976, № 3, с. 37.
8. Furukawa G. T., Reilly M. L., Gallagher J. S.— J. Phys. Chem. Ref. Data, 1974, v. 3, p. 163.
9. Cetas T. C., Holste J. C., Swenson C. A.— Phys. Rev., 1969, v. 182, p. 679.
10. Holste J. C.— Phys. Rev., 1972, v. B6, p. 2495.
11. Термические константы веществ, вып. 3. Под ред. В. П. Глушко и др.— М., 1968, с. 114.

Поступила в редакцию
18.10.79

Кафедра физической химии