

УДК 536.63+536.5.081.7

ФИЗИКА

Академик АН БССР Н. Н. СИРОТА, Ж. М. КУДЕЛЬКО

**ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ТЕПЛОЕМКОСТИ
СКАНДИЯ В ИНТЕРВАЛЕ 3—300° К**

Целью настоящего исследования являлось экспериментальное определение температурной зависимости теплоемкости скандия в интервале температур от 3 до 300° К и нахождение термодинамических функций по полученным значениям теплоемкости.

Скандий занимает, в известном смысле, особое место в периодической системе Д. И. Менделеева. Скандий открывает ряд переходных элементов первого длинного периода периодической системы; он имеет сравнительно высокую температуру плавления, равную 1535° С ⁽¹⁾, малую плотность порядка 3 г/см³ ⁽²⁾. При нормальных температурах скандий обладает гексагональной структурой типа $A_3(Mg)$ с периодами идентичности $a = 3,309 \pm 0,005$ Å и $c = 5,273 \pm 0,005$ Å ⁽¹⁾ с отношением $c/a = 1,593$, несколько меньшим, чем для идеальной плотнейшей упаковки.

До настоящего времени температурная зависимость теплоемкости скандия исследована в интервале 1,7—4° К ⁽³⁾; в работе ⁽⁴⁾ теплоемкость скандия исследовалась сравнительно подробно в интервале 1—23° К ⁽⁴⁾; измерения проводились на образце, содержащем относительно большую концентрацию примесей, например, содержание кислорода в образце составляло 0,063. В статье ⁽⁴⁾ приводятся также значения теплоемкости в отдельных точках в интервале от 5 до 293,15° К по неопубликованным данным Веллера и Келли.

Предпринятые нами определения теплоемкости скандия являются, по-видимому, первыми экспериментальными измерениями, выполненными на одном и том же образце в широком температурном интервале от 3 до 300° К. Исследовался образец, изготовленный из отливки дистиллата скандия. Образец имел форму цилиндра $d = 15$ мм, высотой 10 мм и весом 36 г. По данным химического анализа скандий имел примеси $Cu \sim 0,03$, $Ca < 0,004\%$.

Измерения теплоемкости проводились в адиабатическом калориметре типа Нернста — Эйкена с двумя адиабатическими оболочками. Измерения проводились ступенями путем подачи импульса тока в нагревательную обмотку и контроля последующего повышения температуры по методике, аналогичной принятой в работе ⁽⁵⁾.

В области 3—4° К измерения температуры осуществлялись угольным термометром сопротивления фирмы Аллен — Бредли 470 ом. Градуировка термометра производилась по давлению паров гелия. В интервале 10—300° К температура измерялась с помощью медь-константановой термопары, которая градуировалась по стандартному платиновому термометру. По нашим оценкам, погрешности измерений по отношению к измеряемой величине оказались следующими:

Интервал измерений, °К	3—20	20—100	100—300
Погрешность, %	10—7	5—3	4—7

На рис. 1 приведена кривая измерения теплоемкости C_p от температуры. На кривой в указанных трех участках стрелками отмечены подсчитанные пределы точности измерений. На рисунке приведены также экспериментальные точки, полученные Флотовым и Осборном ⁽⁴⁾ и взятые из их

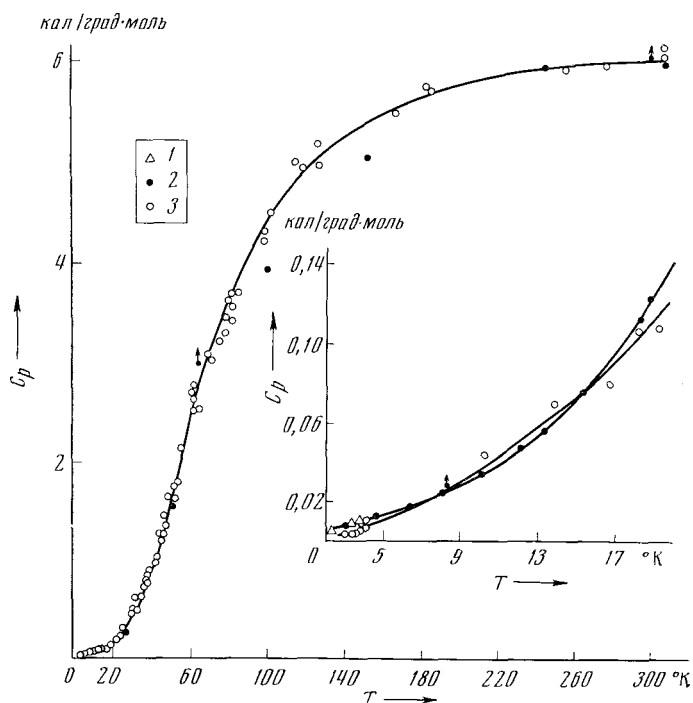


Рис. 1. Температурная зависимость теплоемкости скандия.
1 — данные (3), 2 — данные (4), 3 — наши данные

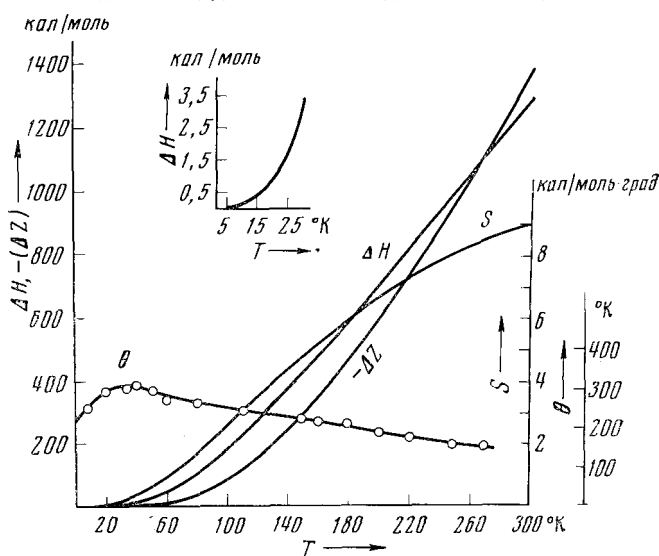


Рис. 2. Температурная зависимость термодинамических величин скандия

статьи точки Веллера и Келли. Для большей ясности участок кривой в области температур $2 - 20^\circ \text{K}$ приводится в более крупном масштабе.

Поскольку устойчивая при низких температурах модификация скандия обладает гексагональной структурой, то можно было предполагать, что температурная зависимость теплоемкости будет отличаться от дебаевской кривой (6). На рис. 2 приведена кривая изменения дебаевской характеристической температуры $\theta(T)$. Как видно, дебаевская температура при 3°K , равная 227°K , проходит через максимальную величину, равную 320°K при 35°K и затем плавно снижается до 155°K при 270°K .

По усредненным экспериментальным данным, соответствующим проведенной усредненной кривой, были рассчитаны термодинамические функции энтальпии ΔH , внутренней энергии ΔU , энтропии ΔS , свободной энергии Гиббса и свободной энергии Гельмгольца.

Вычисление значений теплоемкости при постоянном объеме производилось по формуле Нернста — Линдемана

$$C_v = C_p - 0,0214 C_p^2 \frac{T}{T_{пл}}.$$

Полученные значения приводятся в табл. 1.

Т а б л и ц а 1

T, °K	C_p , кал/град·моль	C_v , кал/град·моль	$-(F - U_0)$, кал/моль	ΔS , кал/моль·град	$-(Z - H_0)$, кал/моль
10	0,04	0,04	0,07	0,0202	0,07
20	0,14	0,14	0,53	0,073	0,53
30	0,43	0,43	1,50	0,1696	1,50
40	0,90	0,90	4,08	0,3518	4,08
50	1,58	1,58	9,04	0,6242	9,04
60	2,43	2,43	16,96	0,9888	16,94
70	3,07	3,06	28,85	1,4114	28,80
80	3,57	3,56	45,09	1,8542	44,96
90	4,03	4,01	65,76	2,3012	65,51
100	4,43	4,41	90,63	2,7448	90,20
150	5,38	5,34	275,87	4,7380	273,62
200	5,79	5,71	615,97	6,6558	610,36
250	5,96	5,85	977,21	7,9456	966,75
300	6,15	6,01	1396,20	9,0160	1379,57

На рис. 2 приведены вычисленные по усредненным экспериментальным данным теплоемкости C_p значения энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса.

Впервые полученные нами температурные зависимости теплоемкости и характеристических функций скандия, несомненно, представляют значительный интерес. Они дают достаточно полную термодинамическую характеристику скандия в области температур от 3 до 300° К. Согласно полученным нами данным, в интервале температур 3—6° К температурная зависимость теплоемкости скандия может быть описана двучленной формулой

$$C_p = 7,5T + 0,18T^3.$$

Параметр электронной теплоемкости $\gamma = 7,5 \pm 0,75$ и решетчатой $\alpha = 0,1875 \pm 0,02$ отличается от данных (³) и несколько ближе к значениям, которые могут быть найдены из данных (⁴).

Институт физики твердого тела и полупроводников
Академии наук БССР
Минск

Поступило
28 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. Хансен, К. Андерко, Структуры двойных сплавов, 2, М., 1962. ² Дж. Кей, Т. Лэби, Таблицы физических и химических постоянных, М., 1962. ³ Н. Montgomery, G. P. Peils, Proc. Phys. Soc., 78, № 502, 4 (1961). ⁴ Н. Е. Flo-
tov, D. W. Osborne, Phys. Rev., 160, № 3 (1967). ⁵ П. Г. Стрелков, Е. С.
Ицкевич и др., ЖФХ, 28, в. 3 (1954). ⁶ Н. Н. Сирота, ДАН, 47, № 1, 40 (1945).