

СОВМЕСТНЫЙ АНАЛИЗ ТЕПЛОЕМКОСТИ И ТЕПЛООВОГО РАСШИРЕНИЯ ТВЕРДОГО ХЛОРИДА КАЛИЯ

© 2020 г. В. Ю. Бодряков*

Уральский государственный педагогический университет, пр. Космонавтов, 26, Екатеринбург, 620017 Россия

*e-mail: Bodryakov_VYu@e1.ru

Поступила в редакцию 17.02.2019 г.

После доработки 29.11.2019 г.

Принята к публикации 23.12.2019 г.

Проведен совместный корреляционный анализ теплоемкости $C_p(T)$ и коэффициента объемного теплового расширения $\beta(T)$ хлорида калия (КСИ) во всей области твердого состояния ($0 - T_m$). Построена адекватная наблюдаемым данным трехлинейная модель корреляционной зависимости $\beta(C_p)$, состоящая из трех гладко сопряженных линейных участков. Удобный для описания такого поведения дифференциальный параметр Грюнайзена $\gamma \sim \partial\beta/\partial C_p$ имеет характерный трехступенчатый вид. Анализ данных в рамках модели позволил табулировать термодинамические данные и данные по тепловому расширению твердого КСИ в хорошем согласии с наиболее надежными экспериментальными сведениями.

Ключевые слова: дифференциальный параметр Грюнайзена, коэффициент объемного теплового расширения, теплоемкость, термодинамические функции, хлорид калия

DOI: 10.31857/S0002337X20060032

ВВЕДЕНИЕ

На примере многих простых веществ – от кристаллов инертных газов [1–4] до тугоплавких металлов [5–7] и диэлектриков [8, 9] – показано, что между молярной теплоемкостью $C_p(T)$ и коэффициентом объемного теплового расширения (КОТР) $\beta(T)$ существует выраженная корреляционная взаимосвязь $\beta(C_p)$ во всей области температур твердого состояния: от $T = 0$ до точек плавления T_m , покрывающих промежутки от десятков ($T_m^{\text{Ne}} = 24.45$ К) до тысяч кельвинов ($T_m^{\text{W}} = 3690$ К). Корреляция $\beta(C_p)$ при этом имеет характерный билинейный вид из двух гладко сопряженных линейных участков с “изломом” вверх, приходящимся примерно на классический предел Дюлонга и Пти по теплоемкости $C_{DP} = 3\nu R$, где R – универсальная газовая постоянная, ν – число атомов на формульную единицу. По температуре излом в корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ приблизительно соответствует температуре Дебая Θ . Вид наблюдаемой корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ позволил сформулировать и реализовать билинейную корреляционную модель (обозначим ее как модель $\mathcal{B}_2\mathcal{M}$). Модель $\mathcal{B}_2\mathcal{M}$ оказалась мощным инструментом верификации первичных данных разных авторов, нередко плохо согласующихся между собой. Действительно, если корреляция $\beta(C_p)$ установлена и имеется набор надежных данных по од-

ному из свойств (обычно это теплоемкость $C_p(T)$), то можно количественно точно восстановить другое свойство (как правило, $\beta(T)$). Модель $\mathcal{B}_2\mathcal{M}$ имеет ясное термодинамическое обоснование и хорошо моделируется компьютерными средствами [1, 8].

Изученные вещества имели, как правило, кубическую структуру и не претерпевали дополнительных фазовых превращений вплоть до своих точек плавления T_m . Вместе с тем, были изучены и вещества, имеющие более сложную корреляцию $\beta(C_p)$, чем билинейная. Примером такого вещества является ртуть (Hg), которая в твердой фазе испытывает аллотропное $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение, так что корреляция $\beta(C_p)$ становится не би-, а трехлинейной [10]. Логика построения и применения трехлинейной корреляционной модели ($\mathcal{B}_3\mathcal{M}$) остается при этом той же, что и для $\mathcal{B}_2\mathcal{M}$.

Целью настоящей работы является совместный (корреляционный) анализ молярной теплоемкости $C_p(T)$ и КОТР $\beta(T)$ твердого хлорида калия во всей области твердого состояния (от $T = 0$ до $T_m = 1044$ К) и моделирование наблюдаемой корреляционной зависимости в рамках трехлинейной модели $\mathcal{B}_3\mathcal{M}$, поскольку, как видно далее, для КСИ билинейная модель $\mathcal{B}_2\mathcal{M}$ оказывается недостаточной.

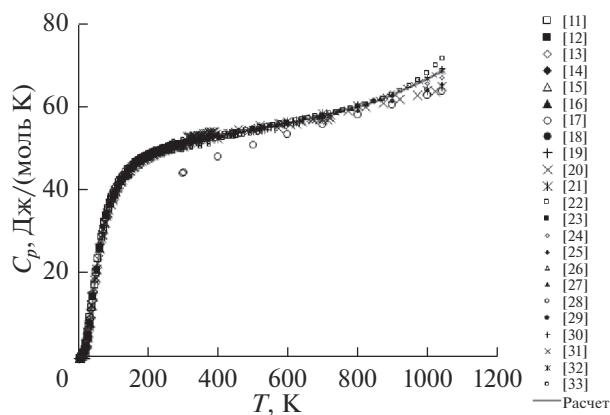


Рис. 1. Температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости хлорида калия: символы – первичные данные, сплошная линия – расчет.

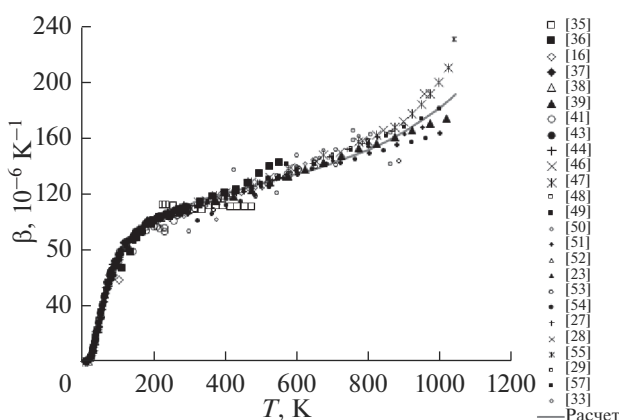


Рис. 2. Температурная зависимость коэффициента объемного теплового расширения хлорида калия: символы – первичные данные, сплошная линия – расчет.

АНАЛИЗ ДАННЫХ

Температурная зависимость молярной теплоемкости $C_p(T)$ хлорида калия представлена на рис. 1 (23 набора первичных данных, около 900 точек). Данные разных авторов находятся в удовлетворительном согласии друг с другом за исключением явно заниженных данных [17] – во всем диапазоне температур, [20, 21] – выше 900 К и явно завышенных данных [26]. Несоответствующие данные были исключены из расчетных процедур и на рис. 1 приведены лишь для сопоставления. Высокотемпературные данные $C_p(T)$ для хлорида калия нуждаются в уточнении.

Сплошная линия на рис. 1 представляет собой тренд зависимости $C_p(T)$, полученный статистическим усреднением в каждой табулированной температурной точке с последующим сглаживанием. Рекомендованные (трендовые) значения $C_p(T)$ наряду с КОТР $\beta(T)$ и молярным объемом $V(T)$ во всем температурном диапазоне твердого состояния КС1 даны в табл. 1. С учетом вариации калориметрических данных разных авторов согласие с расчетами настоящей работы можно признать вполне удовлетворительным (табл. 2).

Анализ низкотемпературного поведения теплоемкости показал, что ниже ~ 6 К теплоемкость КС1 ведет себя обычным дебаевским образом: $C_p = k_c T^3$, где угловой коэффициент $k_c = (307.8 \pm 2.5) \times 10^{-6}$ Дж/(К⁴ моль) дает низкотемпературный предел температуры Дебая $\Theta_0 = 232.87 \pm 0.62$ К. Последний находится в удовлетворительном согласии с литературными данными Θ_0 (К): 232 [12]; 222 [13]; 233 [14]; 232 [16]; 230 [28]; 234 ± 1 [59]; 229.0–237.1 [66] и др. Отметим, впрочем, сильную немонотонную температурную зависимость $\Theta(T)$ [16, 29].

Температурная зависимость КОТР $\beta(T)$ твердого хлорида калия представлена на рис. 2 (25 наборов первичных данных, около 490 точек). Для КС1 с его близкой к изотропной кубической структурой справедливо соотношение $\beta = 3\alpha$, где α – линейный коэффициент расширения, обычно измеряемый в эксперименте. Данные разных авторов находятся в приемлемом согласии друг с другом за исключением явно несоответствующих ранних данных [35, 36]. Внутренняя согласованность данных $\beta(T)$, однако, существенно ниже таковой для $C_p(T)$. Сплошная линия на рис. 2 представляет собой тренд температурной зависимости $\beta(T)$. Рекомендованные (трендовые) КОТР $\beta(T)$ приведены в табл. 1.

Грюнайзеновский анализ низкотемпературного поведения коэффициента расширения КС1 показал, что ниже ~ 7 К КОТР ведет себя обычным образом: $\beta(10^{-6} \text{ K}^{-1}) = k_\beta T^3$, где угловой коэффициент $k_\beta = (148.76 \pm 2.66) \times 10^{-6} \text{ K}^{-4}$ дает низкотемпературную оценку барической производной

При анализе использованы следующие первичные данные: теплоемкость и связанные с ней термодинамические функции (изменение энтальпии и др.) – из работ [11–33]; коэффициент теплового расширения и связанные с ним величины (молярный объем и др.) – [16, 23, 27–29, 33–57]; упругие модули и связанные с ними величины (упругие постоянные, параметр Грюнайзена и др.) – [16, 27, 29, 37, 42–44, 50, 52, 58–69]. Краткая характеристика деталей эксперимента и погрешностей оригинальных работ, в которых были определены ключевые для настоящей работы свойства КС1 (теплоемкость и коэффициент теплового расширения), приведена в приложениях. А именно, работы по измерению калориметрических свойств соли охарактеризованы в прил. 1, дилатометрических свойств – в прил. 2.

Таблица 1. Изобарная молярная теплоемкость C_p (Дж/(моль К)), КОТР β (10^{-6} К $^{-1}$) и молярный объем V (см 3 /моль) твердого KCl

T, K	C_p	β	V	T, K	C_p	β	V	T, K	C_p	β	V
1	0.000308	0.00015	36.672	60	26.21	45.36	36.705	250	50.11	107.04	37.318
2	0.00246	0.00120		65	28.43	50.07	36.713	260	50.38	108.12	37.358
3	0.00831	0.00405		70	30.48	54.43	36.723	270	50.64	109.17	37.399
4	0.0197	0.00960		75	32.34	58.39	36.733	280	50.89	110.19	37.440
5	0.0395	0.0192	36.672	80	34.03	61.98	36.744	290	51.13	111.17	37.481
6	0.0682	0.0332		85	35.54	65.19	36.756	300	51.36	112.13	37.523
7	0.112	0.0546		90	36.89	68.06	36.768	310	51.59	113.09	37.565
8	0.171	0.0833		95	38.10	70.63	36.781	320	51.81	114.02	37.608
9	0.248	0.121		100	39.19	73.01	36.794	350	52.42	116.64	37.738
10	0.349	0.170	36.672	110	41.05	77.48	36.822	400	53.26	120.33	37.963
12	0.634	0.311		120	42.49	81.32	36.851	450	54.02	123.74	38.195
14	1.031	0.525		130	43.68	84.73	36.882	500	54.74	126.98	38.435
15	1.276	0.668	36.672	140	44.69	87.81	36.914	550	55.49	130.35	38.683
16	1.548	0.837		150	45.54	90.52	36.947	600	56.25	133.76	38.940
18	2.196	1.281		160	46.27	92.94	36.981	650	57.07	137.44	39.204
20	2.974	1.891	36.672	170	46.92	95.16	37.015	700	57.95	141.40	39.479
25	5.454	4.400	36.673	180	47.49	97.17	37.051	750	58.94	145.84	39.763
30	8.557	8.751	36.674	190	47.99	98.97	37.087	800	60.09	151.01	40.059
35	11.93	15.01	36.676	200	48.44	100.62	37.124	850	61.44	157.07	40.369
40	15.21	21.97	36.680	210	48.84	102.12	37.162	900	62.98	163.99	40.694
45	18.28	28.50	36.684	220	49.20	103.49	37.200	950	64.73	171.85	41.038
50	21.15	34.60	36.690	230	49.53	104.76	37.239	1000	66.78	181.06	41.401
55	23.78	40.19	36.697	240	49.83	105.93	37.278	T_m	68.9	190.58	41.741

Таблица 2. Значения молярных теплоемкости, энтропии и изменения энтальпии твердого KCl при стандартных условиях ($T_{ref} = 298.15$ К)

Источник	Настоящая работа	Данные других авторов
$C_p^\circ(T_{ref})$, Дж/(моль К)	51.32	51.3 [20]; 51.37 [22]; 51.29 [24]; 51.30 [25]; 51.287 [30]; 51.44 [31]
$S^\circ(T_{ref})$, Дж/(моль К)	82.53	82.55 [22]; 82.59 ± 0.20 [24]; 82.57 [25]; 82.55 ± 0.17 [30]; 82.71 [31]
$\Delta H^\circ(T_{ref}, 0)$, кДж/моль	11.361	11.370 [22]; 11.368 [24]; 11.37 [25]; 11.368 [30]; 11.395 [31]

температуры Дебая $(\partial\Theta_0/\partial p)_T = 4.13 \pm 0.12$ К/ГПа. Для сравнения укажем, что, согласно работе [52], ниже 10 К температурный коэффициент линейного расширения KCl составляет $\alpha(10^{-11} \text{ К}^{-1}) = (4.8 \pm 0.2)T^3 + 0.007T^5$, т.е. приблизительно $k_\beta = k_{3\alpha} \approx (144 \pm 6) \times 10^{-6} \text{ К}^{-4}$, что хорошо согласуется с результатами настоящей работы; по [44] $k_\beta \approx (132 \pm 9) \times 10^{-6} \text{ К}^{-4}$. Автору неизвестны прямые измерения величины $(\partial\Theta_0/\partial p)_T$, однако можно получить альтернативную оценку из соотношения $(\partial\Theta_0/\partial p)_T = \gamma_0\Theta_0/K_0$ [1, 8]. Принимая для оценки $\gamma_0 = 0.35$ [52], $\Theta_0 = 233$ К, $K_0 \approx K(4.2 \text{ К}) =$

$= 19.7$ ГПа [66], имеем $(\partial\Theta_0/\partial p)_T = 4.14$ К/ГПа – отлично согласуется с дилатометрической оценкой $(\partial\Theta_0/\partial p)_T$.

Температурная зависимость молярного объема KCl представлена на рис. 3 (26 наборов первичных данных, более 490 точек). За исключением завышенных результатов [55], данные разных авторов находятся в приемлемом согласии до ~ 700 К; расхождения возрастают с приближением к точке плавления. Сплошной линией показана трендовая зависимость $V(T)$, полученная численным интегрированием КОТР $\beta(T)$:

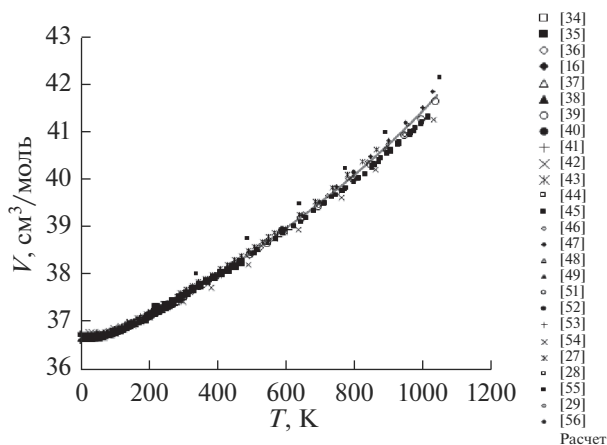


Рис. 3. Температурная зависимость молярного объема хлорида калия: символы – первичные данные, сплошная линия – расчет.

$$V(T) = V(0) \exp \left\{ \int_0^T \beta(T) dT \right\}. \quad (1)$$

Расчетная зависимость $V(T)$ находится в удовлетворительном согласии с первичными данными для КСl, что свидетельствует об адекватности тренда $\beta(T)$. Оценка низкотемпературного предела молярного объема дает $V(0) = 36.672 \pm \pm 0.016 \text{ см}^3/\text{моль}$, что соответствует плотности $\rho(0) = \mu/V(0) = 2032.9 \pm 0.9 \text{ кг}/\text{м}^3$. При $T = 300 \text{ K}$ расчетное значение плотности КСl составляет

$\rho(300) = 1986.8 \text{ кг}/\text{м}^3$. Это согласуется с имеющимися литературными данными по плотности вещества (в $\text{кг}/\text{м}^3$): 1997 [16, 250 K]; 1986.8 ± 0.2 [24, 298.15 K]; 1982.9 [27, 294 K]; 1990 [28, 293 K]; 1982 [29]; 1987.21 ± 0.02 [34, 298 K]; 1993 [44, 290 K]; 1987.7 [47]; 1996 [52, 280 K]; 1992.9 [54, 303 K]; 1984 ± 1 [65, 292 K]; 1987.9 [55, 298 K].

Для вычисления производной

$$\frac{\partial \beta}{\partial C_p} \equiv \frac{(\partial \beta / \partial T)}{(\partial C_p / \partial T)} \quad (2)$$

было применено табличное численное дифференцирование после сглаживания по пятиточечным формулам на основании трендовых значений $C_p(T)$ и $\beta(T)$. Полученная зависимость $\beta'(C_p)$ имела отчетливо трехступенчатый вид, так что можно было выделить условно: участок (I) самых низких теплоемкостей и температур, участок (II) низких и средних теплоемкостей и температур и участок (III) повышенных и высоких теплоемкостей и температур. Наблюдаемая трехступенчатая зависимость $\beta'(C_p)$ позволила сформулировать трехлинейную модель $\beta(C_p)$ для КСl (\mathcal{B}_3 -модель), подобно тому, как это было сделано для твердой ртути [10].

Для общности опишем трехлинейную корреляционную модель (модель \mathcal{B}_3) в терминах $Y(X)$; в нашем рассмотрении $X \equiv C_p$, $Y \equiv \beta$. Эмпирические данные представлены точками $y_i(x_i)$ ($i = 1, 2, \dots, n$). Модельная зависимость $Y(X)$ дается соотношениями:

$$Y(X) = \begin{cases} Y_I = k_I X, & \text{в области I: } 0 \leq X \leq X_I; \\ Y_{I-II} = aX^2 + bX + c, & \text{в области II: } X_I < X < X_{II}; \\ Y_{II} = k_{II} X + \ell_{II}, & \text{в области III: } X_{II} \leq X \leq X_{III}; \\ Y_{II-III} = dX^2 + eX + f, & \text{в области IV: } X_{III} < X < X_{IV}; \\ Y_{III} = k_{III} X + \ell_{III}, & \text{в области V: } X_{IV} \leq X \leq X_V. \end{cases} \quad (3)$$

С учетом восьми условий гладкой “сшивки” на границах промежутков из 15-элементного множества варьируемых параметров \mathcal{B}_3 -модели $\{X_I, X_{II}, X_{III}, X_{IV}, k_I, k_{II}, k_{III}, \ell_{II}, \ell_{III}, a, b, c, d, e, f\}$ остается семь свободно варьируемых параметров. В качестве таковых естественно выбрать границы “линейных участков” и угловые коэффициенты для этих участков. Оставшиеся параметры модели выражаются через указанные семь свободно варьируемых параметров $\{X_I, X_{II}, X_{III}, X_{IV}, k_I, k_{II}, k_{III}\}$. Соответствующие соотношения могут быть получены путем несложных преобразований и не приведены здесь для краткости. Свободно варьируемые параметры были определены методом наименьших квадратов (МНК) с применением соответствующей процедуры электронной таблицы MS Excel. Вычис-

ление зависимости $Y(X)$ и ее производной $Y'(X)$ выполнено с помощью созданной автором процедуры на языке VBA для MS Excel. Минимизируемый функционал представлял собой остаточную сумму квадратов отклонений в каждой “эмпирической” точке x_i :

$$F(X_I, X_{II}, X_{III}, X_{IV}, k_I, k_{II}, k_{III}, x_i) = \sum_{i=1}^n (Y(x_i) - y_i(x_i))^2 \rightarrow \min. \quad (4)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ для КСl приведена на рис. 4. Символы соответствуют трендовым значениям $C_p(T)$ и $\beta(T)$, взятым в соответ-

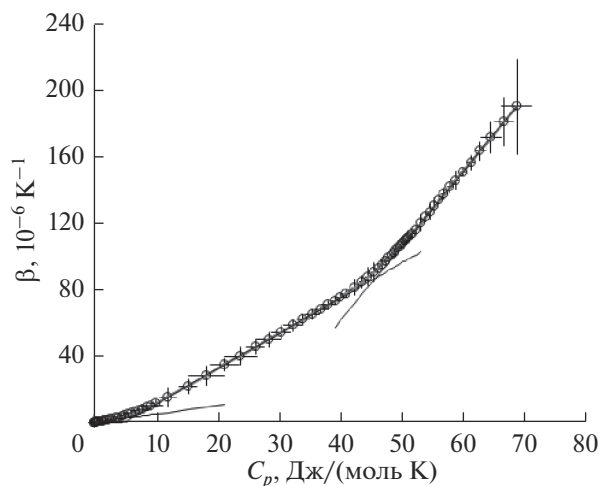


Рис. 4. Корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ для КС1: сплошная линия – расчет в рамках \mathcal{B}_3 -модели, прямые – линейные тренды (планки погрешностей – стандартные отклонения $C_p(T)$ и $\beta(T)$ в каждой температурной точке).

ствующих температурных точках. В качестве ошибок приведены стандартные отклонения свойств в каждой точке. Отчетливо видно, что корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ с весьма высокой точностью (для всех трех линейных участков квадрат коэффициента линейной корреляции $R^2 > 0.9999$) может быть действительно представлена совокупностью трех гладко сопряженных линейных участков. МНК-оценки свободно варьируемых параметров модели приведены в табл. 3. По температурной шкале участок I приблизительно соответствует промежутку $0 < T < 11$ К; участок II – диапазону 35–100 К; участок III – $400 \text{ К} < T < T_m$.

Температурная зависимость дифференциально-го параметра Грюнайзена $\gamma(T) = V(0)K(0) \frac{\partial \beta(T)}{\partial C_p(T)}$ приведена на рис. 5 в сопоставлении с имеющимися первичными данными по термодинамическому параметру Грюнайзена $\gamma = \beta V K / C_V$. В последнем соотношении изохорическая молярная теплоемкость $C_V(T)$ была найдена из изобарической теплоемкости $C_p(T)$ с помощью соотношения $C_V = C_p - T\beta^2 V K$. Тренд температурной зависимости изотермического модуля всестороннего сжатия, необходимый для расчетов, был получен путем усреднения и сглаживания первичных данных по упругим

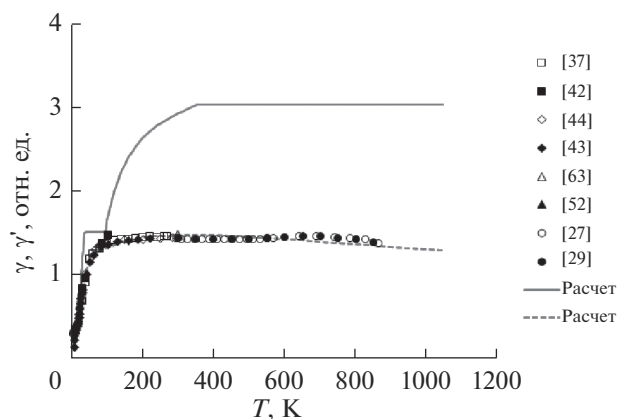


Рис. 5. Температурные зависимости параметра Грюнайзена $\gamma(T)$ и дифференциального параметра Грюнайзена $\gamma'(T)$ для КС1: символы – первичные данные, линии – расчет, сплошная линия – расчет γ в рамках \mathcal{B}_3 -модели, пунктир – расчет $\gamma = \beta V K / C_V$.

свойствам КС1. В частности, получена оценка $K(0) = 19.53 \pm 0.48$ ГПа.

Из рис. 5 видно, что ниже ~ 100 К согласие в величине и характере температурного поведения параметров Грюнайзена $\gamma(T)$ и $\gamma'(T)$ удовлетворительно. Как и термодинамический параметр Грюнайзена, дифференциальный параметр Грюнайзена постоянен при самых низких температурах $\gamma'(0 < T < 10 \text{ К}) = 0.348$; затем быстро возрастает, после чего принимает постоянное значение $\gamma'(40 < T < 100 \text{ К}) = 1.520$. При дальнейшем повышении температуры дифференциальный параметр Грюнайзена $\gamma'(T)$ вновь растет и значительно превышает термодинамический параметр Грюнайзена $\gamma(T)$, становясь выше 400 К равным $\gamma'(400 < T < T_m) = 3.212$. Для сравнения укажем некоторые независимые определения параметра Грюнайзена для КС1. Согласно [37], параметр Грюнайзена приблизительно монотонно возрастает от $\gamma(30 \text{ К}) = 0.70$ до $\gamma(270 \text{ К}) = 1.46$. При самых низких температурах параметр $\gamma_0 = \gamma(T \rightarrow 0)$ лежит в диапазоне 0.33–0.35 [52]; согласно [44], параметр Грюнайзена монотонно возрастает от $\gamma_0 = 0.32 \pm 0.02$ до $\gamma(283) = 1.45$. Согласно [42], параметр γ изменяется от $\gamma(30) = 0.84$ до $\gamma(104) = 1.47$. Согласно высокотемпературным расчетам [27], температурное поведение параметра Грюнайзена немонотонно; в области 294–865 К он слабо изменяется с температурой, оставаясь в диапазоне 1.38–1.46. Согласно [63], $\gamma(25^\circ\text{C}) = 1.48 \pm 0.05$.

Таблица 3. МНК-оценки свободно варьируемых параметров \mathcal{B}_3 -модели для твердого КС1 (границы $C_{p,j}$ линейных участков даны в Дж/(моль К), угловые коэффициенты k_j – в 10^{-6} моль/Дж)

$C_{p, I}$	$C_{p, II}$	$C_{p, III}$	$C_{p, IV}$	k_I	k_{II}	k_{III}
0.4592	12.1851	38.3335	53.4152	0.4872	2.1257	4.4918

Таблица 4. Стандартные молярные термодинамические функции твердого KCl: изменение энтальпии $\Delta H^\circ \equiv \Delta H^\circ(T_{ref}, T)$, энтропия $S^\circ(T)$ и приведенный потенциал Гиббса $\Phi^\circ(T)$ (S° и Φ° в Дж/(моль К), ΔH° в кДж/моль; $T_{ref} = 298.15$ К)

T, K	ΔH°	S°	Φ°	T, K	ΔH°	S°	Φ°	T, K	ΔH°	S°	Φ°
1	-11.361	0.000103	2.57×10^{-5}	60	-10.752	14.88	4.73	250	-2.443	73.60	37.93
2	-11.361	0.000821	0.000205	65	-10.615	17.07	5.60	260	-1.940	75.57	39.34
3	-11.361	0.00278	0.000681	70	-10.468	19.25	6.49	270	-1.435	77.48	40.72
4	-11.361	0.00659	0.00161	75	-10.311	21.42	7.42	280	-0.928	79.33	42.06
5	-11.361	0.0130	0.00310	80	-10.145	23.56	8.36	290	-0.418	81.12	43.38
6	-11.361	0.0226	0.00541	85	-9.971	25.67	9.32	300	0.095	82.85	44.67
7	-11.361	0.0363	0.00868	90	-9.790	27.74	10.28	310	0.610	84.54	45.93
8	-11.361	0.0550	0.0131	95	-9.603	29.77	11.26	320	1.127	86.18	47.16
9	-11.360	0.0795	0.0190	100	-9.409	31.75	12.23	350	2.690	90.86	50.71
10	-11.360	0.111	0.0264	110	-9.008	35.57	14.18	400	5.332	97.93	56.20
12	-11.359	0.198	0.0470	120	-8.590	39.21	16.12	450	8.014	104.26	61.21
14	-11.358	0.324	0.0768	130	-8.159	42.66	18.03	500	10.733	109.99	65.81
15	-11.356	0.404	0.0958	140	-7.717	45.94	19.91	550	13.489	115.26	70.08
16	-11.355	0.494	0.118	150	-7.266	49.05	21.75	600	16.282	120.12	74.05
18	-11.351	0.713	0.171	160	-6.807	52.01	23.55	650	19.115	124.66	77.78
20	-11.346	0.983	0.238	170	-6.341	54.84	25.31	700	21.991	128.93	81.28
25	-11.325	1.90	0.472	180	-5.869	57.54	27.03	750	24.913	132.96	84.60
30	-11.290	3.16	0.810	190	-5.392	60.12	28.71	800	27.889	136.80	87.74
35	-11.239	4.73	1.25	200	-4.910	62.60	30.34	850	30.927	140.49	90.74
40	-11.171	6.53	1.79	210	-4.423	64.97	31.93	900	34.038	144.05	93.60
45	-11.088	8.50	2.43	220	-3.933	67.25	33.49	950	37.230	147.50	96.35
50	-10.989	10.57	3.14	230	-3.439	69.45	35.01	1000	40.518	150.87	98.99
55	-10.877	12.71	3.91	240	-2.943	71.56	36.48	T_m	43.503	153.79	101.24

Стандартные термодинамические функции KCl вплоть до точки плавления были вычислены по известным термодинамическим формулам на основании трендовых значений $C_p(T)$ (табл. 1). Сравнение базовых молярных термодинамических функций (теплоемкость $C_p^\circ(T_{ref})$, энтропия $S^\circ(T_{ref})$ и изменение энтальпии $\Delta H^\circ(T_{ref}, 0) = H^\circ(T_{ref}) - H^\circ(0)$) твердого хлорида калия при стандартной температуре $T_{ref} = 298.15$ К и давлении с результатами других авторов проведено в табл. 2. Видно, что согласие в значениях $C_p^\circ(T_{ref})$, $S^\circ(T_{ref})$ и $\Delta H^\circ(T_{ref}, 0)$ из настоящей работы и литературных данных хорошее. Рекомендуемые значения термодинамических функций твердого KCl даны в табл. 4.

На рис. 6 показана температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости $C_p(T)$ хлорида калия и масштабированное отклонение $\Delta C_p(T) =$

$= C_p(T) - C_{p, trend}(T)$ наиболее представительных данных разных авторов от трендовых значений теплоемкости $C_{p, trend}(T)$. Видно, что расчетная температурная зависимость $C_p(T)$ настоящей работы во всем температурном диапазоне твердого состояния KCl находится во вполне удовлетворительном согласии с calorиметрическими данными других авторов, за исключением устаревших и явно заниженных справочных данных [17]. Вместе с тем, с приближением к точке плавления отклонение $\Delta C_p(T)$ возрастает, свидетельствуя о необходимости уточнения кривой $C_p(T)$ в области предплавления с использованием современных экспериментальных методик. Ненадежность высокотемпературных измерений $C_p(T)$ влечет за собой снижение уровня достоверности оценки вакансионных вкладов в термодинамические свойства KCl.

Анализ температурных зависимостей молярных энтропии $S^\circ(T)$ и изменения энтальпии

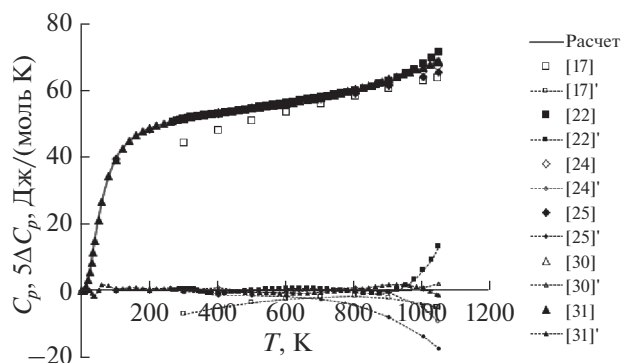


Рис. 6. Температурная зависимость изобарной молярной теплоемкости $C_p(T)$ хлорида калия и масштабированное отклонение $\Delta C_p(T) = C_p(T) - C_{p, \text{trend}}(T)$ (помечено штрихом) данных разных авторов от трендовых значений теплоемкости: для $C_p(T)$ сплошная линия – тренд, символы – первичные данные; для $\Delta C_p(T)$ – пунктир с символами (отклонение ΔC_p для данных [17] не масштабировано).

$\Delta H^\circ(T_{\text{ref}}, T) = H^\circ(T) - H^\circ(T_{\text{ref}})$ КСl и масштабированных отклонений $\Delta S^\circ(T) = S^\circ(T) - S_{\text{trend}}^\circ(T)$ и $\Delta(\Delta H^\circ(T_{\text{ref}}, T)) = \Delta H^\circ(T_{\text{ref}}, T) - \Delta H_{\text{trend}}^\circ(T_{\text{ref}}, T)$ разных данных от трендовых значений свойств привел в целом к тем же заключениям, что и при анализе теплоемкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено изучение корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ теплоемкости $C_p(T)$ и КОТР $\beta(T)$ хлорида калия во всей области твердого состояния вещества – от $T = 0$ до $T_m = 1044$ К. Установлено, что с высокой точностью корреляционная зависимость $\beta(C_p)$ хлорида калия может быть описана трехлинейной модельной зависимостью (модель $\mathcal{B}_3\mathcal{M}$), которая представляет собой совокупность трех последовательных гладко (квадратично) сопряженных линейных участков. Удобным инструментом описания корреляции $\beta(C_p)$ является дифференциальный параметр Грюнейзена $\gamma'(T) = V(0) K(0) \frac{\partial \beta(T)}{\partial C_p(T)}$, температурная зависимость которого имеет характерный трехступенчатый вид. При низких температурах значения $\gamma'(T)$ и $\gamma(T)$ близки, однако при температурах выше комнатной, где молярная теплоемкость КСl превосходит классический предел $6R$ Дюлонга и Пти, дифференциальный параметр Грюнейзена $\gamma'(T)$ быстро возрастает и выше 400 К достигает постоянного уровня, более чем вдвое превышая $\gamma(T > 400$ К).

Установлены и табулированы взаимосогласованные значения ряда термодинамических функций КСl. Вычисленные во всей области твердого состояния вещества значения термодинамических функций находятся в согласии с современными литературными данными. Вместе с тем, расчет по модели $\mathcal{B}_3\mathcal{M}$ позволил четко выявить те области, где данные нуждаются в уточнении. Модель $\mathcal{B}_3\mathcal{M}$ практична и представляет собой удобный инструмент верификации данных по одному недостаточно изученному свойству, если другое изучено хорошо.

Результативное применение трехлинейной корреляционной модели $\mathcal{B}_3\mathcal{M}$ позволяет утверждать, что модель может быть применена и для других подобных веществ, характеризующихся низкотемпературными особенностями в поведении термодинамических свойств. Для таких веществ характерны необычно сильные изменения температуры Дебая $\Theta(T)$ и параметра Грюнейзена $\gamma(T)$; коэффициент теплового расширения таких веществ в некоторых случаях может стать отрицательным, возможно изменение типа кристаллической структуры веществ и т.п.

Выраженная зависимость $\Theta(T)$ свидетельствует о существенных изменениях в динамическом фоновом спектре вещества с температурой, что может быть отражением изменений в характере межатомных взаимодействий. Следствием этих изменений могут быть различные физические проявления. Так, в твердой ртути [10], где наблюдается немонотонная зависимость $\Theta(T)$, кристаллическая решетка претерпевает аллотропное низкотемпературное $\alpha \leftrightarrow \beta$ -превращение, а на кривой корреляционной зависимости $\beta(C_p)$ появляется дополнительный излом. Вероятные изменения в характере межатомных взаимодействий в кремнии и германии, находящие отражение в острых минимумах на кривых $\Theta(T)$, недостаточны для изменения типов кристаллических решеток Si и Ge, но приводят к отрицательным минимумам в температурных зависимостях $\beta(T)$ и $\gamma(T)$ (см., например, [70–73]). Авторы [73], основываясь на данных проведенных ими экспериментов по неупругому рассеянию нейтронов на монокристаллическом кремнии, объяснили отрицательный ниже ~ 120 К коэффициент теплового расширения Si проявлением ангармонических ядерных квантовых эффектов. Можно предполагать, что как в [10] для Hg, так и в настоящей работе для КСl, вероятные изменения характера межатомных взаимодействий, находящие отражение в особенностях поведения $\Theta(T)$, приводят к появлению дополнительного излома на корреляционной зависимости $\beta(C_p)$. По-видимому,

такого же эффекта следует ожидать и от других веществ с немонотонным поведением $\Theta(T)$ – кремния, германия, других галогенидов щелочных ме-

таллов и др. Систематической проверке справедливости сформулированной гипотезы автор намерен посвятить последующие работы.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Характеристика работ по измерению калориметрических свойств КС1

Ссылка, год	ΔT^* , К	Метод**, свойство	Точность	Детали эксперимента
[11], 1933	17–285	АК, $C_p(T)$	$\pm 0.5\%$	Измерения проведены в адиабатическом вакуумном калориметре на нескольких образцах из материала высокого качества, очищенного неоднократным переплавом. Отличавшиеся деталями термической обработки образцы КС1 были обезвожены в вакууме. Данные $C_p(T)$ представлены в графическом виде и табулированы
[12], 1935	2.3–17	АК, $C_p(T)$	Данных нет	Измерения проведены в адиабатическом вакуумном в калориметре с механическим тепловым ключом. Температура измерялась с помощью термометра сопротивления, откалиброванного по давлению паров He. Результаты даны в виде графика температурной зависимости температуры Дебая $\Theta(T)$
[13], 1949	10–273	АК, $C_p(T)$	Данных нет	Измерения проведены в вакууме. Образец – цилиндр диаметром 20.5 мм, длиной 55 мм, весом 35.200 г = 0.4721 моль. Результаты представлены в табличном ($C_p(T)$, $\Theta(T)$) и графическом виде ($\Theta(T)$)
[14], 1953	1.4–4.3	АК, $C_p(T)$	$\pm 0.6\%$	Измерения проведены в адиабатическом вакуумном калориметре с медной рабочей ячейкой. Температура измерялась с помощью термометра сопротивления. Образец КС1 был монокристаллом диаметром 37 мм, длиной 88 мм, весом 189 г. При низких температурах $C_p \approx (15.37 \pm 0.09) \times 10^{-5} T^3$; температура Дебая $\Theta_0 \approx 233 \pm 3$ К. Результаты измерений теплоемкости представлены в графическом виде и табулированы
[15], 1955	1–4	АК, $C_p(T)$	$\pm 1\%$	Измерения проведены в адиабатическом вакуумном калориметре с адиабатической двойной изоляцией и механическим тепловым ключом. Температура измерялась с помощью калиброванного угольного термометра сопротивления с точностью ± 0.001 К. Образец КС1 был монокристаллом 3 см в диаметре, 8 см длиной, весом 160 г. Результаты $C_p(T)$ даны в графическом виде и табулированы
[16], 1957	I: 2.5–20; II: 12–270	АК, $C_p(T)$ АК, $C_p(T)$	$\pm 2\%$ при $T = 3$ К; $\pm 0.5\%$ при $10 < T < 20$ К; $\pm 0.2\%$ при $T > 20$ К	Использованы два калориметра: I – в диапазоне 2.8–20 К (0.2585 моль КС1; прокалиброванный угольный термометр сопротивления), II – в диапазоне 12–270 К (1.2565 моль КС1; проградуированный платиновый термометр сопротивления). Образец: монокристаллический высокочистый КС1 оптического качества. Измерения проводились в разреженной атмосфере гелия. Данные $C_p(T)$ табулированы; данные $\Theta(T)$ представлены графически
[18], 1968	25–300	АК, $C_p(T)$	0.5% при $60 < T < 300$; 2% при 25 К	Калориметр имел два адиабатических экрана. Температура измерялась с помощью калиброванного индиевого термометра сопротивления. Общее содержание примесей в монокристаллическом образце КС1 ~ 6 ppm. Сглаженные данные $C_p(T)$ табулированы

Продолжение

Ссылка, год	ΔT^* , К	Метод**, свойство	Точность	Детали эксперимента
[19], 1969	303–773	АК, $C_p(T)$	$\pm 0.3\%$ при $T \leq 703$ К; $\pm 0.5\%$ при $T > 703$ К	Равенство температур калориметра и адиабатического экрана поддерживалось автоматически с точностью 0.002 К. Температура контролировалась с помощью платинового термометра сопротивления. Образец соли (0.8463 моль) был изготовлен из того же материала, что и в работе [16], – монокристаллический высокочистый КСl оптического качества. Сглаженные данные $C_p(T)$ даны в виде графика и табулированы
[21], 1971	375–1306	ДК, $H(T)$	СКО*** $\sigma_{\Delta H} = \pm 75$ кал/моль	Использован откалиброванный по сапфиру калориметр с массивным алюминиевым блоком и адиабатическим экраном. Температура нагрева блока измерялась с помощью прецизионного ртутного термометра. Температура нагрева образца контролировалась автоматически калиброванной термопарой Pt/Pt–13%Rh с точностью 1–1.5 К. Химически чистый материал КСl был обезвожен в вакууме и герметично запаян в капсулу из SiO ₂ . Данные ΔH_{298}^T по изменению энтальпии КСl приведены в графическом виде и табулированы. Температура плавления $T_m = 1043$ К; теплота плавления $\Delta H_m = 6250$ кал/моль
[22], 1974	273 – 1174	ДК, $H(T)$	Погрешность в $C_p(T)$: 0.2% при 273 К; 0.5% при 925 К; 5% при 1045 К	Изменение энтальпии относительно 273.15 К измерено с помощью ледяного дроп-калориметра бунзеновского типа. Температура нагрева образца в печи в атмосфере Ne контролировалась с помощью двух свободно подвешенных вблизи образца калиброванных платиновых термометров сопротивления ($T < 873$ К) или с помощью термопары Pt/Pt–10%Rh ($T > 873$ К). Изучены два образца химически чистого КСl (каждый весом ~6.4 г). Основные примеси (мас. %): КОН – 0.04; Na – 0.001–0.01; Al, Ba, Ca, Rb, Si – 0.0001–0.001 (каждый); Cu, Mg – 0.0001 (каждый); В, Р и др.; 44 металла не обнаружены. Материал переплавлен в Pt тигле для удаления остаточной влаги. Образцы были герметично запечатаны в серебряные (99.9% Ag) контейнеры. Сглаженные данные $H_T - H_{273.15}$ табулированы и аппроксимированы теоретической зависимостью, по которой вычислены основные термодинамические функции КСl. Температура плавления $T_m = 1045$ К; теплота плавления $\Delta H_m = 26153.11$ Дж/моль. Дана оценка энергии активации вакансий в КСl
[26], 1984	300–600	МТПВ, $C_p(T)$	$\pm 3.5\%$ C_p	Изучен порошковый образец КСl (99.99%), спрессованный под давлением $p = 6 \times 10^3$ Па в диск диаметром 12 толщиной 2.5 мм. Одновременно с теплоемкостью $C_p(T)$ измерены теплопроводность $\lambda(T)$, температуропроводность $a(T)$. Данные $C_p(T)$ представлены в табличном и графическом видах

* Температурный диапазон измерений.

** Методы измерений: АК – адиабатическая калориметрия, ДК – дроп-калориметрия, МТПВ – метод температурных плоских волн.

*** Среднеквадратичное отклонение.

Характеристика работ по измерению теплового расширения КС1

Ссылка, год	ΔT^* , К	Метод**, свойство	Точность	Детали эксперимента
[35], 1951	223–473	L , $\Delta L(T)/L_0$	$\Delta L(T) \sim 0.5 \times 10^4$ дюйма	Для измерений использовался dilatometer для промышленных испытаний. Стержневой образец КС1 изготовлен из материала коммерческого производства
[36], 1955	109–551	L , $\alpha(T)$	$\pm 0.2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$	Dilatometer был проградуирован по стандартному образцу (пирит, FeS_2) в диапазоне 170–250 К; среднеквадратичное отклонение точек от градуировочной кривой принято за погрешность эксперимента. Температура измерялась с помощью термопары медь–константан. Изучен чистый образец КС1 коммерческого производства. Полученные данные $\alpha(T)$ представлены в табличном и графическом видах
[37], 1962	30–270	L , $\alpha(T)^{***}$	$\pm 0.04 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	Рабочая ячейка интерферометра Физо была помещена в криостат, заполнявшийся жидким водородом или азотом с возможностью откачки. Градуировка проведена по стандартному медному образцу (примесей $< 0.012\%$). Разброс точек относительно градуировочной кривой $\pm 0.03 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ в диапазоне 20–280 К. Температура измерялась с помощью индиевого термометра сопротивления; точность поддержания температуры 0.01 К. Образец КС1 – монокристалл, общее содержание примесей $\sim 0.2\%$. Экспериментальные данные представлены в табличном и графическом видах
[38], 1962	16–288	L , $\alpha(T)$	$\pm 1\%$	Рабочая ячейка интерферометра Физо была помещена в криостат, заполнявшийся жидким водородом или азотом. Ниже 41 К температура измерялась с помощью калиброванной термопары; более высокие температуры измерялись также с помощью прецизионного термометра сопротивления; погрешность $T \pm 0.03 \text{ K}$. Механическим способом были приготовлены три цилиндрических образца одинаковой длины $L_0 = 0.4955 \text{ cm}$ при 298 К. Экспериментальные данные представлены в табличном и графическом видах
[39], 1962	299–1018	L , $\alpha(T)$	$\pm 1,2\%$	Измерения проведены с помощью откалиброванного интерферометра Физо с тремя образцами, изготовленными из монокристалла КС1. Длина образцов 0.5 см. Температура контролировалась с помощью трех распределенных по высоте вблизи образца термопар Pt/Pt–10% Rh. Скорость изменения температуры при измерениях не превышала 6 К/мин. Результаты представлены в графическом и табличном видах
[40], 1962	293, 593	L , $\Delta L(T)/L_0$	Данных нет	Цилиндрический образец диаметром 1.27 и длиной 2.54 см был получен прессованием порошкового химически чистого КС1 в стальной матрице под давлением 703 kg/cm^2
[41], 1963	123–673	L , $\alpha(T)$	Данных нет	Использован автоматический интерференционный оптический dilatometer; измерения проведены с шагом по температуре от 20 до 60 К для 15 галогенидов щелочных металлов с кристаллической структурой типа NaCl, включая КС1. Низкотемпературные измерения проведены в вакууме. Температура контролировалась с помощью калиброванной термопары. Данные $\alpha(T)$ представлены в графическом и табличном видах

Ссылка, год	ΔT^* , К	Метод**, свойство	Точность	Детали эксперимента
[42], 1964	30–104	$X, d(T)$	4% в величине $\Delta d(T)/d$	С помощью рентгеновского спектрометра изучен монокристалл KCl с использованием излучения MoK_α ($\lambda = 0.70926 \text{ \AA}$) с фотографической фиксацией рефлексов. Температура измерялась с помощью термопары медь–константан. В каждой точке температура поддерживалась постоянной с точностью не хуже 0.05 К. Время экспозиции варьировалось от 15 мин при 25 К до 1 ч при 110 К. Результаты представлены в виде графика $\Delta d(T)/d$, где d – межплоскостное расстояние (1664) и таблицы с $\alpha(T)$
[43], 1965	7–290	$I, \alpha(T)$	<0.1% при $T > 100 \text{ К}$; <2% при $T = 7 \text{ К}$	Для измерений применен интерферометр Фабри–Перо. Монокристаллический круговой образец KCl имел длину 4.08 см, диаметр 2.54 см, осевое отверстие 1.27 см. Отклонение от параллельности оснований менее 5×10^{-6} см. Температура измерялась с помощью градуированной термопары (Au–2.1% Co/Ag + 0.37% Au). Данные $\alpha(T)$ сглажены и табулированы
[44], 1965	6–85, 283	$C, \alpha(T)$	1.0%	Измерения проведены на дифференциальном емкостном dilatометре по отношению к меди. Цилиндрический образец длиной 5 см диаметром 2 см выращен из расплава химически чистого материала. Данные $\alpha(T)$ сглажены и табулированы
[45], 1968	294–1019	$X, \Delta a(T)/a, I, \Delta L(T)/L$	$\pm 1.5 \times 10^{-5}$ в величине $\Delta a/a$, $\pm 2 \times 10^{-6}$ в $\Delta L/L$	Проведено одновременное исследование температурного изменения параметра решетки $\Delta a/a$ и макроскопической длины образца $\Delta L/L$. Величина $\Delta a/a$ измерена с помощью рентгеновского дифрактометра (CuK_α -излучение, рефлекс 800, погрешность менее $\pm 1 \times 10^{-4} \text{ \AA}$). Величина $\Delta L/L$ измерена с помощью автоматического лазерного (He–Ne) интерферометра. Температура контролировалась с помощью четырех термопар, размещенных вблизи образца, так что температурный градиент в пределах образца не превышал $\pm 0.25 \text{ К}$. Изучен химически чистый образец KCl длиной $L_0 = 5 \text{ см}$. Данные $\Delta a(T)/a$ и $\Delta L(T)/L$ приведены в графическом виде
[46], 1969	323–993	$V, \beta(T)$	$\pm 0.5\%$ при $T \leq 850 \text{ К}$ и $\pm 1\%$ при $T > 850 \text{ К}$	Использован вакуумный иммерсионный dilatометр с жидким галлием (99.999% Ga) в качестве рабочей жидкости; измерения КОТР проведены относительно SiO_2 . Температура измерялась с помощью градуированного платинового термометра сопротивления с точностью 0.001 К и могла поддерживаться в течение часа с точностью $\pm 0.002 \text{ К}$ при $323 < T < 573 \text{ К}$ и $\pm 0.01 \text{ К}$ при $573 < T < 773 \text{ К}$. Монокристаллический образец KCl оптического качества чистотой 99.8% был выращен из расплава и после механической обработки представлял собой цилиндр диаметром 3 высотой 3 см. Данные по КОТР $\beta(T)$ представлены в виде графика и табулированы
[47], 1970	273–1023	$X, a(T)$	0.5% в величине $a(T)$	Температурная зависимость параметра решетки $a(T)$ измерена с помощью горизонтального рентгеновского дифрактометра с печью специальной конструкции с малым градиентом по температуре. Положение рентгеновских линий определялось с помощью счетчика Гейгера. Материал KCl не охарактеризован. Данные измерений представлены в виде трендовых зависимостей $a(T)$ и расчетных табулированных зависимостей ТКЛР $\alpha(T)$

Ссылка, год	ΔT^* , К	Метод**, свойство	Точность	Детали эксперимента
[48], 1971	10–80	$C, \alpha(T)$	$\pm 0.01 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, но не хуже $\pm 2\%$	Применен трехтерминальный высокоточный емкостной дилатометр с параллельными обкладками с разрешением 2 \AA при длине образца 5 см. Дилатометр прокалиброван с помощью стандартного образца (Si). Температура измерительной ячейки могла поддерживаться постоянной с точностью в несколько мК и измерялась проградуированным Pt термометром сопротивления. Измерения проводились с шагом 2–4 К по температуре. Монокристаллический образец KCl был оптической чистоты. Сглаженные данные $\alpha(T)$ представлены в табличном виде
[49], 1973	70–570	$L, \Delta L(T)/L_0$	10^{-6} в $\Delta L(T)/L_0$ при $100 < T < 500 \text{ K}$	Использован высокоточный автоматический дифференциальный дилатометр с электронным микрометром. Образец – монокристалл KCl длиной 5 см сечением $5 \times 5 \text{ мм}$, ориентированный вдоль направления [100]. Данные $\Delta L(T)/L_0$ сглажены и аппроксимированы трендовой зависимостью, коэффициенты которой приведены в таблице. Расчетная зависимость $\alpha(T)$ представлена графиком
[50], 1973	373–773	$C, \alpha(T)$	1%	Использован емкостной дилатометр. Температура измерялась с помощью термопары хромель–алюмель с точностью 1 К. Монокристаллический образец KCl химической чистоты отожжен при 873 К в течение 12 ч с последующим медленным охлаждением. Данные $\alpha(T)$ аппроксимированы температурной трендовой зависимостью, коэффициенты которой представлены в таблице
[51], 1973	293–952	$X, a(T)$	Данных нет	Для измерений параметра решетки применен метод рентгеновской дифрактометрии ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с высокоточным автоматическим контролем температуры. Изучен спектрально чистый образец KCl. Данные $a(T)$ аппроксимированы методом МНК полиномом второго порядка, коэффициенты которого даны в таблице. ТКЛР $\alpha(T)$ получен дифференцированием. Зависимости $a(T)$ и $\alpha(T)$ представлены в виде графиков
[52], 1973	3–283	$C, \alpha(T)$	$0.1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ при 10 К, $0.3 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ при 20 К, $1 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ при 30 К и $5 \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ при более высокой температуре	Использован усовершенствованный емкостной дилатометр для относительных (относительно Cu) измерений КОТР $\alpha(T)$. Выращенный из расплава образец KCl после механической обработки представлял собой цилиндр диаметром 20 длиной 50.8 мм. KCl химической чистоты содержал несколько ppm гидроксильных ионов и двухвалентных катионов. Данные $\alpha(T)$ табулированы. При низких температурах ($T < 10 \text{ K}$) КОТР следует зависимости $\alpha(T) = (4.8 \pm 0.2) T^3 + 0.007 T^5, 10^{-11} \text{ K}^{-1}$
[54], 1986	303–1033	$X, a(T)$	$\pm 1.5 \times 10^{-5} \text{ нм}$ в величине параметра решетки a	Измерения проведены методом порошковой рентгеновской дифрактометрии ($\text{CuK}\alpha$ -излучение) с фотофиксацией брэгговских рефлексов 600, 622, 640, 642. Температура могла поддерживаться постоянной с точностью 2 К. Кристалл KCl выращен из расплава химически чистого материала; отожжен при 573 К. Образец для рентгеновских измерений представлял собой порошок, помещенный в тонкостенный кварцевый капилляр диаметром 0.5 мм. Данные $a(T)$ даны в графическом и табличном видах. Полученный численным дифференцированием зависимости $a(T)$ ТКЛР $\alpha(T)$ табулирован и представлен графиком

* Температурный диапазон измерений.

** Методы измерений: C – емкостной метод; I – интерферометрический метод; L – дилатометрический метод; V – иммерсионный (объемный) метод; X – рентгеновский (X-ray) метод.

*** $\alpha' = (1/L_0)(dL/dT)$ – базисный ТКЛР, $L_0 = L_{293 \text{ K}}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bodryakov V.Yu.* Bi-Linear Model of Correlation between Heat Capacity and Volume Thermal Expansivity of Solids as a Novel Tool for Evaluation the Reliable Numerical Data for Purposes of Chemical Thermodynamics. Application to Rare Gas Solids. Hauppauge (N.Y.): Nova Science, 2018. 180 p.
2. *Бодряков В.Ю.* О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоемкости криокристалла аргона // ФТТ. 2014. Т. 56. № 11. С. 2279–2285.
3. *Бодряков В.Ю.* Корреляция коэффициента теплового расширения и теплоемкости криокристалла инертного газа: криптон // ЖТФ. 2015. Т. 85. Вып. 3. С. 65–68.
4. *Бодряков В.Ю.* О корреляции коэффициента теплового расширения и теплоемкости криокристалла инертного газа ксенона // Неорган. материалы. 2015. Т. 51. № 2. С. 213–217.
5. *Бодряков В.Ю.* О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: молибден // ТВТ. 2014. Т. 52. № 6. С. 863–869.
6. *Бодряков В.Ю.* Корреляция температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тантала // ТВТ. 2016. Т. 54. № 3. С. 336–342.
7. *Бодряков В.Ю.* О корреляции температурных зависимостей теплового расширения и теплоемкости вплоть до точки плавления тугоплавкого металла: Вольфрам // ТВТ. 2015. Т. 53. № 5. С. 676–682.
8. *Bodryakov V.Yu.* A Bi-Linear Model of the Correlation between Heat Capacity and Volume Thermal Expansivity of Refractories as a Novel Tool for the Evaluation of the Reliable Numerical Data for Chemical and Physical Thermodynamics. Ch. 3. Grounds and Modelling. Ch. 4. Application to Periclase and Corundum // *Bodryakov V.Yu., Belgacem S., Gregorová E. et al.* Refractory Materials. Characteristic Properties and Uses / Ed. Bryant C. Hauppauge (N.Y.): Nova Science, 2018. 238 p.
9. *Bodryakov V.Yu.* Specific Heat and Thermal Expansion of Refractory Nonmetal: CaO // Open Sci. J. Mod. Phys. 2015. V. 2. № 4. P. 50–54.
10. *Бодряков В.Ю., Бабинцев Ю.Н.* Совместный анализ теплоемкости и теплового расширения твердой ртути // ФТТ. 2015. Т. 57. № 6. С. 1240–1244.
11. *Southard J.C., Nelson R.A.* Low Temperature Specific Heats. IV. The Heat Capacities of Potassium Chloride, Potassium Nitrate and Sodium Nitrate // J. Am. Chem. Soc. 1933. V. 55. № 12. P. 4865–4869.
12. *Keesom W.H., Clark C.W.* The Heat Capacity of Potassium Chloride from 2.3 to 17 K // Physica. 1935. V. 2. № 1. P. 698–706.
13. *Clusius K., Goldmann J., Perlick A.* Ergebnisse der Tieftemperatur-forschung. VII. Die Molwärmen der Alkali-halogenide LiF, NaCl, KCl, KBr, KJ, RbBr und RbJ von 10° bis 273° abs // Z. Naturforsch. 1949. Band 4a. Heft 6. S. 424–432.
14. *Keesom P.H., Pearlman N.* The Heat Capacity of KCl below 4 K // Phys. Rev. 1953. V. 91. № 6. P. 1354.
15. *Webb F.J., Wilks J.* The Measurement of Lattice Specific Heats at Low Temperatures Using a Heat Switch // Proc. R. Soc. Lond. A. 1955. V. 230. № 1183. P. 549–559.
16. *Berg W.T., Morrison J.A.* The Thermal Properties of Alkali Halide Crystals. I. The Heat Capacity of Potassium Chloride, Potassium Bromide, Potassium Iodide and Sodium Iodide between 2.8 and 270 K // Proc. Royal Soc. London. A. 1957. V. 242. № 1231. P. 467–477.
17. *Kelley K.K.* Contributions to the Data on Theoretical Metallurgy. XIII. High Temperature Heat Content, Heat Capacity and Entropy Data for the Elements and Inorganic Compounds. Washington: US Government printing office, 1960. 232 p.
18. *Kirkham A.J., Yates B.* The Adiabatic Measurement of the Specific Heats of Potassium Chloride and Rubidium Chloride at Low Temperatures // Cryogenics. 1968. V. 8. № 6. P. 381–385.
19. *Leadbetter A.J., Settatre G.R.* Anharmonic Effects in the Thermodynamic Properties of Solids. IV. The Heat Capacities of NaCl, KCl and KBr between 30 and 500°C // J. Phys. C: Solid State Phys. 1969. V. 2. № 3. P. 385–392.
20. *Touloukian Y.S., Buco E.H.* Thermophysical Properties of Matter. V. 5. Specific Heat – Nonmetallic Solids. N.Y., Washington: IFI/Plenum, 1970. 1737 p.
21. *Thompson W.T., Flengas S.N.* Drop Calorimetric Measurements on Some Chlorides, Sulfides, and Binary Melts // Can. J. Chem. 1971. V. 49. № 9. P. 1550–1563.
22. *Douglas T.B., Harman A.W.* Measured Enthalpy and Derived Thermodynamic Properties of Crystalline and Liquid Potassium Chloride, KCl, from 273 to 1174 K // J. Res. NBS. 1974. V. 78A. № 4. P. 515–529.
23. *Новицкий Л.А., Кожевников И.Г.* Теплофизические свойства материалов при низких температурах. Справ. изд. М.: Машиностроение, 1975. 216 с.
24. *Robie R.A., Hemingway B.S., Fisher J.R.* Thermodynamic Properties of Minerals and Related Substances at 298.15 K (25°C) and One Atmosphere (1.013 Bars) Pressure and at Higher Temperatures. U.S. Geological Survey Bulletin. 1452. Washington: US Government Printing Office, 1979. 456 p.
25. *Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др.* Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Справочное издание. В 4-х томах. Т. IV. М.: Наука, 1982. Кн. 1. 623 с.; Кн. 2. 560 с.
26. *El-Sharkawy A.A., Rashed I.H., Zaghoul M.S., Ghoniem M.H.* Study of Thermal Properties of Polycrystalline KCl, KBr, and KI in the Temperature Range 300 to 600 K // Phys. Status. Solidi A. 1984. V. 86. № 2. P. 429–434.
27. *Yamamoto S., Anderson O.L.* Elasticity and Anharmonicity of Potassium Chloride at High Temperature // Phys. Chem. Miner. 1987. V. 14. № 4. P. 332–340.
28. *Физические величины.* Справ. изд. / Под ред. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.
29. *Anderson O.L.* Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Sciences. Oxford Monographs on Geology and Geophysics. 1995. № 31. 405 p.

30. Chase M.W. NIST-JANAF Thermochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Monograph 9. P. 1–1951.
31. Archer D.G. Thermodynamic Properties of the KCl + H₂O System // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1999. V. 28. № 1. P. 1–16.
32. Sirdeshmukh D.B., Sirdeshmukh L., Subhadra K.G. Thermal Properties // Alkali Halides. Springer Series in Materials Science. Berlin; Heidelberg: Springer, 2001. V. 49. P. 51–101.
33. DDBST GmbH. Dortmund Data Bank (Online Services) // URL: http://www.ddbst.com/en/EED/PCP/HCP_C4577.php
34. Hutchison D.A. Density of Potassium Chloride // Phys. Rev. 1944. V. 66. № 5–6. P. 144.
35. Combes L.S., Ballard S.S., McCarthy K.A. Mechanical and Thermal Properties of Certain Optical Crystalline Materials // J. Opt. Soc. Am. 1951. V. 41. № 4. P. 215–222.
36. Srinivasan R. Thermal Expansion of Sodium and Potassium Chlorides from Liquid-Air Temperatures to +300°C // J. Ind. Inst. Sci. Sect. A. 1955. V. 37. № 4. P. 232–241.
37. Yates B., Panter C.H. Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures // Proc. Phys. Soc. London. 1962. V. 80. № 2. P. 373–382.
38. Rubin T., Johnston H.L., Altman H.W. The Thermal Expansion of Potassium Chloride // J. Phys. Chem. 1962. V. 66. № 5. P. 948–950.
39. Enck F.D., Engle D.G., Marks K.I. Thermal Expansion of KCl at Elevated Temperatures // J. Appl. Phys. 1962. V. 33. № 6. P. 2070–2072.
40. Whittemore D.O. Thermal Expansion of Polycrystalline Alkali Halides // Bull. Am. Ceram. Soc. 1962. V. 41. № 8. P. 513–515.
41. Trost K.F. Die thermische Ausdehnung der Alkalihalogenide vom NaCl-Typ bei hohen und tiefen Temperaturen // Z. Naturforsch. B. 1963. B. 18b. H. 8. S. 662–664.
42. Schuele D.E., Smith C.S. Low Temperature Thermal Expansion of RbI // J. Phys. Chem. Solids. 1964. V. 25. № 8. P. 801–814.
43. Meincke P.P.M., Graham G.M. The Thermal Expansion of Alkali Halides // Can. J. Phys. 1965. V. 43. № 10. P. 1853–1866.
44. White G.K. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1965. V. 286. № 1405. P. 204–217.
45. Von Guerard B., Peisl H., Waidelich W. Equilibrium Vacancy Concentration in KCl // Phys. Status. Solidi B. 1968. V. 29. № 1. P. K59–K61.
46. Leadbetter A.J., Newsham D.M.T. Anharmonic Effects in the Thermodynamic Properties of Solids III. A Liquid Gallium Immersion Dilatometer for the Range 50–700°C: Thermal Expansivities of Hg, Ga, NaCl and KCl // J. Phys. C. 1969. V. 2. № 2. P. 210–219.
47. Pathak P.D., Vasavada N.G. Thermal Expansion of NaCl, KCl and CsBr by X-ray Diffraction and the Law of Corresponding States // Acta Crystallogr., Sect. A. 1970. V. 26. № 6. P. 655–685.
48. Awad F.G., Gagan D. The Thermal Expansion of Copper, Aluminum, Potassium Chloride, and Potassium Iodide between 10 and 80 K // Cryogenics. 1971. V. 11. № 5. P. 414–415.
49. Rapp J.E., Merchant H.D. Thermal Expansion of Alkali Halides from 70 to 570 K // J. Appl. Phys. 1973. V. 44. № 9. P. 3919–3923.
50. Botaki A.A., Gyrbu I.N., Ivankina M.S., Pozdeeva É.V., Sharko A.V. Temperature Dependence of the Elastic Constants of a KCl-NaCl Solid Solution // Sov. Phys. J. 1973. V. 16. № 10. P. 1441–1443.
51. Srivastava K.K., Merchant H.D. Thermal Expansion of Alkali Halides above 300 K // J. Phys. Chem. Solids. 1973. V. 34. № 12. P. 2069–2073.
52. White G.K., Collins J.G. The Thermal Expansion of Alkali Halides at Low Temperatures. II. Sodium, Rubidium and Caesium Halides // Proc. Roy. Soc. Lond. A. 1973. V. 333. № 1593. P. 237–259.
53. Touloukian Y.S., Kirby R.K., Taylor R.E., Lee T.Y.R. Thermophysical Properties of Matter. V. 13. Thermal expansion – Nonmetallic Solids. N.Y., Washington: IFI/Plenum, 1977. 1786 p.
54. Venudhar Y.C., Iyengar L., Krishna Rao K.V. Thermal Expansion and Debye Temperatures of KCl-KBr Mixed Crystals by an X-ray Method // J. Mater. Sci. 1986. V. 21. № 1. P. 110–116.
55. Kumar M., Upadhyay S.P. Analysis of the Thermal Expansion Coefficient and Its Temperature Dependence for Alkali Halides // Phys. Status Solidi B. 1994. V. 181. № 1. P. 55–61.
56. Fang Zh.-H. Temperature Dependence of Volume Thermal Expansion for NaCl and KCl Crystals // Physica B. 2005. V. 357. № 3–4. P. 433–438.
57. Srivastava S.K., Sinha P., Panwar M. Thermal Expansivity and Isothermal Bulk Modulus of Ionic Materials at High Temperatures // Indian J. Pure Appl. Phys. 2009. V. 47. P. 175–179.
58. Durand M.A. The Temperature Variation of the Elastic Moduli of NaCl, KCl and MgO // Phys. Rev. 1936. V. 50. № 5. P. 449–455.
59. Norwood M.H., Briscoe C.V. Elastic Constants of Potassium Iodide and Potassium Chloride // Phys. Rev. 1958. V. 112. № 1. P. 45–48.
60. Karo A.M. Lattice Vibrations in Alkali Halide Crystals. II. Potassium and Rubidium Halides; Cesium Fluoride // J. Chem. Phys. 1960. V. 33. № 1. P. 7–20.
61. Enck F.D. Behavior of the Principal Elastic Moduli and Specific Heat at Constant Volume of KCl at Elevated Temperatures // Phys. Rev. 1960. V. 119. № 6. P. 1873–1877.
62. Slagle O.D., McKinsty H.A. Temperature Dependence of the Elastic Constants of the Alkali Halides. I. NaCl, KCl, and KBr // J. Appl. Phys. 1967. V. 38. № 2. P. 437–446.
63. Decker D.L. High-Pressure Equation of State for NaCl, KCl, and CsCl // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 8. P. 3239–3244.
64. Madan M.P. Temperature Dependence of the Bulk Modulus of Alkali Halides // J. Appl. Phys. 1971. V. 42. № 10. P. 3888–3893.

65. *Benckert L., Bäckström G.* Elastic Constants of KCl and NaCl from Brillouin Scattering // *Phys. Scr.* 1975. V. 11. № 1. P. 43–46.
66. *Кучин В.А., Ульянов В.Л.* Упругие и неупругие свойства кристаллов. М.: Энергоатомиздат, 1986. 136 с.
67. *Kumar M.* Temperature Dependence of Interatomic Separation and Bulk Modulus for Ionic Solids // *Phys. B: Condens. Matter.* 1995. V. 205. № 2. P. 175–179.
68. *Vijay A., Verma T.S.* Analysis of Temperature Dependence of Elastic Constants and Bulk Modulus for Ionic Solids // *Phys. B: Condens. Matter.* 2000. V. 291. № 3–4. P. 373–378.
69. *Singh M., Singh P.P., Gupta B.R., Kumar M.* Temperature and Pressure Dependence of Elastic Constants // *High Temp. — High Press.* 2001. V. 33. № 2. P. 199–206.
70. *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* Самосогласованное термодинамическое описание неметаллического неферромагнитного твердого тела на примере кремния // *ТВТ.* 2004. Т. 42. № 4. С. 563–571.
71. *Бодряков В.Ю., Повзнер А.А.* Описание термодинамических свойств неметаллического твердого тела в рамках самосогласованного термодинамического подхода (на примере германия) // *ФТТ.* 2003. Т. 45. № 7. С. 1196–1201.
72. *Бодряков В.Ю.* Комплексное исследование влияния решеточного и магнитного ангармонизма на термодинамические свойства твердых тел: Дис. ... докт. физ.-мат. наук. Екатеринбург. 2005. 500 с.
73. *Kim D.S., Hellman O., Herriman J., Smith H.L., Lin J.Y.Y., Shulumba N., Niedziela J.L., Li C.W., Abernathy D.L., Fultz B.* Nuclear Quantum Effect with Pure Anharmonicity and the Anomalous Thermal Expansion of Silicon // *PNAS.* 2018. V. 115. № 9. P. 1992–1997.