



УДК: 536.4

Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров

ВЗАИМОСВЯЗЬ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ И КРИТИЧЕСКОЙ ТЕМПЕРАТУРЫ

Аннотация: получены теоретические формулы взаимосвязи температур плавления, кипения и критической температуры. Взаимосвязь выведена из единого физического представления процессов плавления, кипения и испарения. Для этого используется понятие внутренней энергии вещества с точки зрения концепции «распаковки» молекул. Данные из справочников для 85 веществ, в пределах температур от 13 до 855 градусов Кельвина, подтверждают теоретически полученные формулы. Сравнение теоретических формул и экспериментальных данных проводилось по средним значениям. В качестве модели молекулы вещества была взята самая простая идеальная модель вещества с молекулами шарообразной формы. Для такой модели температура плавления составляет $1/3$, а температура кипения от $1/2$ до $2/3$ от критической температуры.

Ключевые слова: физика, вещество, теория, формула, температура, плавление, кипение, испарение, критическая температура, внутренняя энергия, уравнение, экспериментальные данные, физический процесс, распаковка.

G.G. Khaidarov, A.G. Khaidarov

INTERCONNECTION BETWEEN MELTING, BOILING AND CRITICAL POINTS

Abstract: we received theoretical formulas of the interconnection between melting, boiling and critical temperatures. Uniform physical representation of melting, boiling and evaporation processes was the basis for deriving the formula of interconnection between them. We use the concept of the material substance internal energy in terms of the molecules “unpacking” idea. The reference manual data on 85 substances from 13 to 855 degrees Kelvin confirms the theoretically derived formulas. We carried out the comparison of theoretical formulas and experimental data by their mean values. A simple ideal substance model with spherical molecules was considered as a

model of substance molecule. The melting point is 1/3, and the boiling point ranges from 1/2 to 2/3 of the critical point for this model.

Keywords: physics, substance, theory, formula, temperature, melting point, boiling point, evaporation point, critical point, internal energy, experimental data, physical process, unpacking.

Постановка проблемы

В физике имеется понятие поверхностного натяжения. Также упоминается связь этого понятия с другими физическими понятиями, такими как: внутренняя энергия, энталпия, энтропия, свободная энергия. Так Я. Френкель еще в начале 20 века предполагал возможность наличия определенной связи коэффициента поверхностного натяжения с другими физическими величинами. Также И. Ленгмюр (Irving Langmuir) указал на некую производную от энталпии, но уточнять ее не стал. Это стало первым важным шагом на пути нахождения взаимосвязи таких физических понятий, как поверхностного натяжения и внутренней энергии.

Вторым важным шагом были известные работы Лоранда Этвёша (Loránd Eötvös). Он сформулировал взаимосвязь зависимость силы поверхностного натяжения от температуры. Получил эмпирическую формулу с экспериментальным коэффициентом.

Однако для доказательства взаимосвязи физических понятий: поверхностное натяжение, внутренней энергии и температуры данных работ было недостаточно.

Анализ последних исследований и публикаций

В 1983 году было доказано [1], что поверхностное натяжение является частью внутренней энергии. Была предложена геометрическая модель физического процесса. Получена теоретическая формула для этой взаимосвязи. Эта концепция получила название «распаковки» молекул [1; 2]. Рассуждения с аналогичной геометрической моделью физического процесса были опубликованы в 1985 году В. Вайскопфом (Victor Frederick Weisskopf) [3; 4].

Данная концепция подробно изложена в 2011 году в работе [2]. Указаны допущения при выводе формулы, а также приведены следствия вывода формулы.

В 2012 году была теоретически получена формула и доказана взаимосвязь температуры с коэффициентом поверхностного натяжения [5]. То есть, теоретически доказана эмпирическая формула Лоранда Этвёша о взаимосвязи поверхностного натяжения и температуры. Получена теоретическая формула для этой взаимосвязи, указаны допущения при выводе формулы.

Более подробную информацию о теории «распаковки» и ее следствиях можно прочитать в свободном доступе интернета в википедии (ru.wikipedia.org) и в викиучебнике (ru.wikibooks.org) на русском языке, набрав при поиске ключевые слова «поверхностное натяжение». Также с концепцией «распаковки» можно ознакомиться на английском и немецком языках в работах [6–8].

Аналогичные модели физических процессов, связанных с поверхностными явлениями опубликованы в работах других авторов [9; 10].

Выделение нерешенных ранее частей общей проблемы

Предложенная ранее концепция «распаковки» молекул [1; 2] до недавнего времени решила две частные задачи теоретического нахождения взаимосвязи внутренней энергии с поверхностным натяжением жидкости и внутренней энергии с температурой жидкости.

Цель статьи

В данной работе ставится цель теоретического нахождения взаимосвязей температуры плавления, температуры кипения, критической температуры согласно концепции «распаковки». Проверки полученных взаимосвязей по данным температур из теплофизического справочника для жидкостей и газов. А также сравнение предлагаемых теоретических взаимосвязей с эмпирическими формулами других авторов.

Изложение основного материала

Допустим идеально сферическую молекулу с габаритным описываемым кубиком. Процесс плавления представим, как разрыв связей между соседними мо-

лекулами в верхней («крышке») и в нижней («днище») поверхностях габаритного кубика. Тогда после плавления появляется возможность движения молекулярных слоев жидкости друг над другом. Из шести возможных направлений «распаковки» молекулы (по осям координат x , $-x$, y , $-y$, z , $-z$) при плавлении вещества происходит «распаковка» молекул по двум направлениям (по осям координат z , $-z$). Тогда энергия разрыва по двум из шести направлениям при плавлении вещества равна $2/6 * U_1$, где U_1 – энергия связей по всем шести осям координат для одной молекулы вещества (Дж).

Рассмотрим модель процесса кипения вещества в двух вариантах. Первый вариант: начало кипения с единичными молекулами пара в жидкости. Рассмотрим молекулярную геометрическую модель образования пузырька пара на стенке. На стенке возможность разрыва связей при образовании молекулы пара возможна только по трем из шести направлений координат, то есть $3/6 * U_1$. К такому же значению можно прийти, рассмотрев геометрическую модель процесса кипение в слое молекул ассоциируем с «шахматами». «Темное поле» это молекула жидкости. «Светлое поле» это молекула пара. Такая модель для кипения характеризует нижнюю теоретическую границу температуры кипения. В этом случае значение средней энергии двух соседних «полей» равно $(0/6 * U_1 + 6/6 * U_1) / 2 = 3/6 * U_1$. Второй вариант: интенсивное кипение с образованием каналов пара. (в направлении снизу вверх). Здесь модель процесса кипения ассоциируем с «лифтом в доме». Такая модель характеризует верхнюю теоретическую границу температуры кипения. В этом случае значение энергии молекулы при кипении вещества $4/6 * U_1$, так как «распаковка» молекул происходит по четырем осям координат (x , $-x$, y , $-y$) из шести.

Далее воспользуемся уже доказанной линейной зависимостью поверхностного натяжения, как части внутренней энергии, от температуры [5]. Тогда температура плавление вещества (T_m) будет связана с критической температурой (T_c) в пропорции:

$$T_m = 2/6 * T_c \quad (1)$$

Нормальная температура кипения (T_b) вещества будет связана с критической температурой в пропорции:

$$T_b = (\text{от } 3/6 \text{ до } 4/6) * T_c. \quad (2)$$

Таким образом, был реализован единый подход к объяснению процессов плавления и кипения из концепции «распаковки».

Проверим теоретические уравнения (1), (2) по эмпирическим корреляциям. В справочнике [11, с. 95] собраны эмпирические формулы по группам веществ. Например, имеется эмпирическая корреляционная зависимость Рамзая-Шилдса-Этвеша отражающая взаимосвязь температур:

$$T_b = T_c * 0,5404 / (1 - 0,000394 * T_c). \quad (3)$$

Согласно еще одному эмпирическому уравнению – методу Лоренца, между температурой плавления T_m и нормальной температурой кипения T_b существует зависимость [12]:

$$K = T_m / T_b, \quad (4)$$

где K для неорганических соединений $\approx 0,72$; для органических соединений $\approx 0,58$. Однако авторами эмпирических корреляций отмечается, что существуют большая дисперсия значений [12, с. 191] для различных групп веществ. Это говорит не о неверности концепции, а о сложности процесса кипения и геометрическом и физическом разнообразии структуры веществ. В данной работе мы теоретически получили зависимости близкие по значениям к эмпирическим корреляциям [11; 12]. Например, эмпирический коэффициент (K) в уравнении Лоренца (4) получается теоретически при делении коэффициентов уравнений (1) на (2), результатом будет диапазон значений от (1/2) до (2/3). То есть:

$$T_m = (\text{от } 1/2 \text{ до } 2/3) * T_b. \quad (5)$$

Далее проверим теоретические уравнения (1), (2), (5), по данным экспериментальных значений температур взятых из справочника теплофизических свойств жидкостей и газов [13]. Для проверки были взяты данные для 85 веществ в диапазоне температур от 13,8 градусов Кельвина до 855 градусов Кельвина. Приведем список названий веществ (без металлов), по которым производился

расчет отношений температур: водород, вода, окись углерода, метан, этан, пропан, бутан, изобутан, н-пентан, изопентан, н-гексан, н-гептан, н-октан, изооктан, н-нонан, н-декан, н-ундекан, н-додекан, н-тридекан, н-тетрадекан, н-петадекан, н-гексадекан, н-гептадекан, н-октадекан, н-нонадекан, н-эйкозан, циклопентан, метилцикlopентан, этилцикlopентан, диметилцикlopентан, циклогексан, метилциклогексан, этилен, пропилен, бутен-1, цис-бутен-2, транс-бутен-2, изобутилен, пентен-1, пропадиен, бутадиен, ацетилен, метилацетилен, бутил-1, бензол, толуол, о-ксилол, м-ксилол, п-ксилол, этилбензол, изопропилбензол, п-бутилбензол, нафталин, дифенил, хлористый метил, фреон-11, фреон-12, фреон-13, фреон-21, фреон-22, фреон-113, фреон-142, октафторцикlobutan, четыреххлористый углерод, хлорбензол, метанол, этанол, пропанол-1, пропанол-2, н-бутанол, диэтиловый эфир, этилацетат, дифениловый эфир, ацетон, уксусная кислота, анилин, азот, аммиак, кислород, двуокись серы, фтор, хлор, неон, аргон, криpton.

Таблица 1

Сравнение средних значений по экспериментальным данным
температур и теоретические значения

	Tb./Tc.	Tm./Tc.	Tm./Tb.
Среднее по справочным данным для 85 веществ [13]	0,66	0,37	0,58
Теоретические значения по формулам (2), (1), (5):			
от	0,5	0,33	0,66
до	0,66	0,33	0,5

Средние значения отношений эмпирических данных для 85 веществ (таблица 1) согласуются с теоретическими формулами (1), (2), (5).

Выводы и предложения

1. Из концепции «распаковки» молекул удалось объяснить взаимосвязь температур: плавления, кипения и критической температуры. Выведены теоретические формулы для отношения температур.
2. Теоретические формулы проверены по эмпирическим зависимостями и по экспериментальным данным из справочника теплофизических свойств газов и жидкостей.

Список литературы

1. Хайдаров Г.Г. О связи поверхностного натяжения жидкости с теплотой парообразования // Журн. физ. химии. 1983. Т. 57. №10. С. 2528–2530.
2. Хайдаров Г.Г. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров, А.Ч. Машек // Вестн. С.-Петерб. Ун-та. Сер. 4: Физика, химия. – 2011. – Вып. 1. – С. 3–8.
3. Weisskopf V.F. Search for simplicity // American Journal of Physics. – 1985. – Vol. 53. – №1. – P. 19–20.
4. Weisskopf V.F. Search for simplicity: the size of molecules revisited // American Journal of Physics. – 1985. – Vol. 53. – №7. – P. 618–619.
5. Хайдаров Г.Г. Влияние температуры на поверхностное натяжение / Г.Г. Хайдаров [и др.] // Вестн. С.-Петерб. Ун-та. Сер. 4: Физика, химия. – 2012. – Вып. 1. – С. 24–28.
6. Khaidarov G.G. The physical nature of liquid surface tension / G.G. Khaidarov, A.G. Khaidarov // Intellectual Archive. – 2014. – Vol. 3. – №1. – P. 26–29.
7. Khaidarov G.G. The physical nature of liquid surface tension: Proceedings of the 5th International Scientific Conference «Applied Sciences and technologies in the United States and Europe: common challenges and scientific findings» (February 12, 2014) / G.G. Khaidarov, A.G. Khaidarov. – New York, USA. – P. 144–145.
8. Khaidarov G.G. Physikalische Natur der Oberflächenspannung einer Flüssigkeit: Proceedings of the 1st International scientific conference «European Conference on Innovations in Technical and Natural Sciences» (February 17, 2014) / G.G. Khaidarov, A.G. Khaidarov. – Vienna. – P. 185–188.
9. Garai J. Physical model for vaporization // Fluid Phase Equilibria. – 2009. – Vol. 183. – P. 89–92.
10. Матюхин С.И. Поверхностное натяжение и адгезионные свойства тонкопленочных покрытий / С.И. Матюхин [и др.] // Плёнки и покрытия: Труды 6-й междунар. конф. «Плёнки и покрытия-2001». – СПб.: СПбГТУ, 2001. – С. 577–581.

11. Краткий справочник физико-химических величин. / Под редакцией К.П. Мищенко, А.А. Равделя. – Л.: Химия, 1974. – 200 с.
 12. Бретшнейдер Ст. Свойства жидкостей и газов. – М.-Л.: Химия, 1966. – 536 с.
 13. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Наука, 1972. – 720 с.
-

Хайдаров Геннадий Гасимович – канд. техн. наук, доцент ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Россия, Санкт-Петербург.

Khaidarov Gennadii Gasimovich – candidate of engineering sciences, associate professor of FSEI of HPE “St. Petersburg State Technological Institute (technical university)”, Russia, St. Petersburg.

Хайдаров Андрей Геннадьевич – канд. техн. наук, доцент ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)», Россия, Санкт-Петербург.

Khaidarov Andrey Gennadyevich – candidate of engineering sciences, associate professor of FSEI of HPE “St. Petersburg State Technological Institute (technical university)”, Russia, St. Petersburg.
