

УДК: 536.7:536.421

DOI 10.21661/r-555669

Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров

КОРРЕЛЯЦИЯ ТЕМПЕРАТУР ПЛАВЛЕНИЯ, КИПЕНИЯ И КРИТИЧЕСКОЙ СО СКРЫТОЙ ТЕПЛОТОЙ ПЛАВЛЕНИЯ ВЕЩЕСТВА

Аннотация: в данной статье на основании молекулярно-энергетической концепции распаковки вещества рассмотрен взгляд на температуры плавления, кипения и критическую для вещества с точки зрения изменения энергии молекулы вещества. Показана теоретическая взаимосвязь каждой из этих температуры со скрытой теплотой плавления. Результаты этой взаимосвязи доведены до расчетных формул. Полученные формулы подтверждены данными из справочников и известными эмпирическими зависимостями. На основании анализа справочных данных сделан вывод о скрытой теплоте плавления, как части внутренней энергии вещества.

Таким образом с помощью модели распаковки вещества найдено еще одно подтверждение единой связи явления поверхности натяжения, процессов поверхности плавления, плавления в объеме, поверхности кипения, кипения в объеме, испарения.

Ключевые слова: физика, вещество, теория, молекула, молекулярная теория, энергия, температура, плавление, кипение, критическая, поверхностное, натяжение, распаковка, справочные, данные, экспериментальные, значения, взаимосвязь, зависимость, формула.

Анализ публикаций

В 1983 году была предложена единая концепция, объединяющая физические понятия испарения, внутренняя энергия, поверхностное натяжение [1]. Данная концепция базируется на предложенной пространственной модели «распаковки» молекулы. Такая модель позволила теоретически вывести формулу взаимосвязи энталпии, внутренней энергии и поверхностного натяжения. Формула

была проверена по данным их справочника [2] для 64 веществ в диапазоне температур от -253 до 200 градусов Цельсия.

$$\sigma = 1/6 \cdot \Delta U \cdot (M^{1/3} \cdot \rho^{2/3}) / (N^{1/3}), \quad (1)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²;

ΔU – изменение внутренней энергии, Дж/ кг;

M – молекулярная масса, кг/моль;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

N – число Авагадро, моль⁻¹.

В 1985 году аналогичный взгляд на физическую природу поверхностного натяжения, как части внутренней энергии, при решении другой физической задачи был опубликован академиком В. Вайскопфом (Victor Frederick Weisskopf) в США [3,4]. Модель была названа «методом салями». Однако расчетной формулы в данных статьях приведено не было.

В 1987 году качественная взаимосвязь температуры с внутренней энергией была указана Питером Уильямом Эткинсом в работе [5] (первоисточник Peter William Atkins «The Second Law», 1984).

В популярном изложении концепция распаковки опубликована в 2010 году в статье [6], а также в википедии и викиучебнике на русском языке по теме «Поверхностное натяжение». Было предложено популярное изложение модели «запакованной» молекулы (по аналогии шара, запакованного внутри коробки). Чтобы «распаковать» такую молекулу, необходимо осуществить разрыв связей с другими молекулами по шести ортогональным направлениям. Из данной модели «распаковка» («отрезание») слоя молекул с одной стороны (по плоскости) приводит к физическому понятию поверхностного натяжения. А «распаковка» («отрезание») молекул со всех шести сторон (перпендикулярно осям X, Y, Z) от других молекул приводит к физическому понятию внутренней энергии.

Расширенное научное изложение концепции распаковки молекул вещества со следствиями было опубликовано в 2011 году [7,8]. Следствия концепции объясняют некоторые вопросы удельной теплоемкости для одно-, двух- и

2 <https://interactive-plus.ru>

Содержимое доступно по лицензии Creative Commons Attribution 4.0 license (CC-BY 4.0)

трехатомных газов. Выявлено влияние пространственного расположения атомов на значение теплоемкости молекулы.

Дальнейшее развитие концепции «распаковки» было применено для теоретического обоснования зависимости поверхностного натяжения от температуры в 2011 [9] и в 2012 [10] годах. Выведенная теоретическая формула хорошо согласуется с эмпирическими данными [11], а также с известной классической эмпирической зависимостью – правилом Лоранда Этвёша (*Loránd Eötvös rule*). Применение гипотезы распаковки (в отличие от эмпирических зависимостей) позволило: сформулировать допущения и области применения выведенной теоретической формулы, теоретически получить коэффициент пропорциональности и определить его физический смысл, дать ещё одно определение физического понятия давления как энергии, действующей на объём (мономолекулярного) поверхностного слоя.

$$\sigma = (\rho^{2/3} \cdot R_u \cdot (T_c - T)) / (M^{2/3} \cdot N^{1/3}), \quad (2)$$

где σ – коэффициент поверхностного натяжения, Дж/м²;

ρ – плотность жидкости, кг/м³;

R_u – универсальная газовая постоянная, Дж/ (моль*К);

T_c – критическая температура, градусы Кельвина;

T – текущая температура жидкости, градусы Кельвина;

M – молекулярная масса, кг/моль;

N – число Авагадро, моль⁻¹.

В 2016 году понятия «распаковки» было применено для теоретического обоснования взаимосвязи температур плавления, кипения и критической температуры [12–16]. Для проверки такого использования гипотезы были использованы данные из справочников для 85 веществ, в пределах температур от 13 до 855 градусов Кельвина. Сравнение теоретических формул и экспериментальных данных проводилось по средним значениям. Для такой модели температура плавления была принята, как 1/3, а температура кипения как диапазон от 1/2 до 2/3 от критической температуры.

$$T_m = 2/6 \cdot T_c = 1/3 \cdot T_c. \quad (3)$$

$$T_b = (\text{от } 3/6 \text{ до } 4/6) \cdot T_c = (\text{от } 1/2 \text{ до } 2/3) \cdot T_c. \quad (4)$$

где T_c . – критическая температура (*critical point*), градусы Кельвина;

T_m . – температура плавления (*melting point*), градусы Кельвина;

T_b . – температура кипения (*boiling point*), градусы Кельвина.

Далее по результатам расчетов из справочных таблиц температур [15; 16] для 73 из 98 рассмотренных нами в статье элементов периодической системы Д.И. Менделеева получена взаимосвязь температур плавления от температуры кипения. С погрешностью до 40% можно сказать, что гипотеза распаковки вещества описывает экспериментальные данные по взаимосвязи температур для модели интенсивного кипения вещества, в которую должны подставляться экспериментальные данные интенсивного кипения. Для благородных газов и галогенов можно предположить, что кипение происходит не по интенсивной, а по начальной (поверхностной) модели кипения, тогда гипотеза распаковки могла бы быть применима и к этим элементам с погрешностью в диапазон от 2 до 20%.

В 2021 году в работе [21] процессы плавления, кипения, испарения и явление поверхностного натяжения были расставлены в порядке изменения внутренней энергии согласно концепции распаковки. А также объяснен вывод зависимости для металлов [18], для которых предложена взаимосвязь температуры плавления со скрытой теплотой плавления. На основании развития вышеизложенных представлений процессов в веществе концепция распаковки вещества может описать процесс плавления вещества не только для металлов и найти связь не только с температурой плавления, но и с температурами кипения и критической.

Цель статьи

В данной работе ставится цель рассмотреть теоретическую взаимосвязь температур плавления, кипения и критической с энталпией плавления для веществ из периодической системы Менделеева на основании молекуларно-энергетической концепции распаковки вещества. А также найти корреляцию энталпии плавления не только с температурой плавления, но и с температурами кипения и

критической для вещества. Сравнить теоретические зависимости с эмпирическими данными из таблиц справочников.

Изложение основного материала

Рассмотрим последовательность процесса плавления вещества с точки зрения изменения внутренней энергии молекулы при ее распаковке. Поверхность начинает плавиться при распаковке 1/6 от общей внутренней энергии молекулы. Текучесть расплава появляется при 2/6 от общей внутренней энергии молекулы [17]. Таким образом, в зависимости от того, что считать и как измерять плавление с точки зрения затрат энергии имеется два состояния вещества: начало плавления на поверхности и полное расплавление вещества во всем объеме с появлением свойства текучести вещества.

Приравняем уравнения (1) и (2), полученные нами в работах [1] и [9; 10]. Тогда можно выразить изменение внутренней энергии $\Delta U = (U_{c.} - U)$ от текущей температуры T до критической $T_{c.}$ в виде

$$U_{c.} - U = 6 \cdot R_u \cdot (T_{c.} - T)/M, \quad (5)$$

или от нуля градусов Кельвина до текущей температуры (T)

$$\Delta U = 6 \cdot R_u \cdot T/M. \quad (6)$$

Общее (максимальное) изменение внутренней энергии по всем 6 направлениям осей координат достигаемое при полной «распаковке» молекулы при увеличении температуры от нуля градусов Кельвина до критической температуры молекулы вещества (в газообразного состояния) можно представить, как:

$$\Delta U_o = 6 \cdot (R_u \cdot T_{c.}) / M, \quad (7)$$

где ΔU_o – общее (максимальное) изменение внутренней энергии, Дж/моль; R_u – универсальная газовая постоянная, Дж/(К° · моль); T_{kp} – критическая температура, ·К° ; M – молекулярная масса, кг/моль.

При плавлении от начала плавления на поверхности – 1/6· U_o до плавления в объеме – 2/6· U_o получим по формуле (6) изменение внутренней энергии при плавлении ΔU_m равное – 1/6· U_o или $\Delta U_m = 1 \cdot (R_u \cdot T_m) / M$. Сделаем допущение, что при плавлении вещества его объем меняется незначительно, тогда изменение внутренней энергии при плавлении вещества (ΔU_m) можно будет заменить

энтальпией плавления ($\Delta H_m \approx \Delta U_m$). При таком допущении можно будет сравнивать уравнения (5)-(7) со справочными данными по температурам плавления, кипения, критической и энталпии плавления вещества. Преобразуем уравнение (6) для энталпии плавления (enthalpy of fusion) из размерности Дж/кг в размерности Дж/моль, то есть в молярную энталпию – $\Delta H_{Mm} = \Delta H_m \cdot M$. Тогда формула (6) примет вид:

$$\Delta H_{Mm} \approx \Delta U_{Mm} = R_u \cdot T_m. \quad (8)$$

Если теоретически рассмотреть плавление от начала плавления на поверхности до текущего расплава изменение внутренней энергии при распаковке вещества получим от 1/6 до 2/6 направлений распаковки.

Тогда с учетом взаимосвязей температур [12–16] для большинства веществ будут получены три формулы взаимосвязи молярной энталпии плавления с температурами плавления, кипения и критической. А именно:

$$\Delta H_{Mm} = 1/3 \cdot (R_u \cdot T_c.) \quad (9)$$

или

$$\Delta H_{Mm} = 1/2 \cdot (R_u \cdot T_b.) \quad (10)$$

или

$$\Delta H_{Mm} = 1 \cdot (R_u \cdot T_m.) \quad (11)$$

Сравнение формул со справочными данными

В качестве справочных данных мы взяли данные из периодической таблицы элементов [19–22] с их свойствами: температурами и энталпийей плавления.

Для определения расхождения значений теоретической формулы (11) от экспериментальных (experimental), справочных (взятые из справочника) значений преобразуем ее. Введем в формулу (11) безразмерный поправочный коэффициент K_1 . Для теоретического значения он будет равен единице $K_1 = K_1 t = 1$. А для экспериментальных данных в формулу (11) будем подставлять данные из справочных источников [19–22]. Получим формулу

$$K_1 e = \Delta H_e / (R_u \cdot T_m e.), \quad (12)$$

где ΔH_e – справочное (experimental) значение скрытой теплоты плавления, Дж/ моль;

Tm.e. – справочная (experimental) температура плавления, К°;

K1e.- безразмерный коэффициент расхождения экспериментальных данных (от теоретического значения K1t.=1).

На графике (рис. 1) будем откладывать по горизонтальной оси номера элементов веществ периодической таблицы Менделеева. А по вертикальной оси значения K1e. по формуле (12) для экспериментальных данных и K1t.=1. для расчетных данных по формуле (11).

В таблице 1 приведены номера и обозначения химических элементов (с 1 по 5 и с 7 по 83), которые были взяты экспериментальные значения температур вместе со значениями энталпий плавления для расчета по формулам.

Таблица 1

Номер и обозначение химического элемента

Номер	Эле- мент	Номер	Эле- мент	Но- мер	Эле- мент	Номер	Эле- мент	Номер	Эле- мент	Номер	Эле- мент
1	H	16	S	31	Ga	46	Pd	61	Pm	76	Os
2	He	17	Cl	32	Ge	47	Ag	62	Sm	77	Ir
3	Li	18	Ar	33	As	48	Cd	63	Eu	78	Pt
4	Be	19	K	34	Se	49	In	64	Gd	79	Au
5	B	20	Ca	35	Br	50	Sn	65	Tb	80	Hg
		21	Sc	36	Kr	51	Sb	66	Dy	81	Tl
7	N	22	Ti	37	Rb	52	Te	67	Ho	82	Pb
8	O	23	V	38	Sr	53	I	68	Er	83	Bi
9	F	24	Cr	39	Y	54	Xe	69	Tm		
10	Ne	25	Mn	40	Zr	55	Cs	70	Yb		
11	Na	26	Fe	41	Nb	56	Ba	71	Lu		
12	Mg	27	Co	42	Mo	57	La	72	Hf		
13	Al	28	Ni	43	Tc	58	Ce	73	Ta		
14	Si	29	Cu	44	Ru	59	Pr	74	W		
15	P	30	Zn	45	Rh	60	Nd	75	Re		

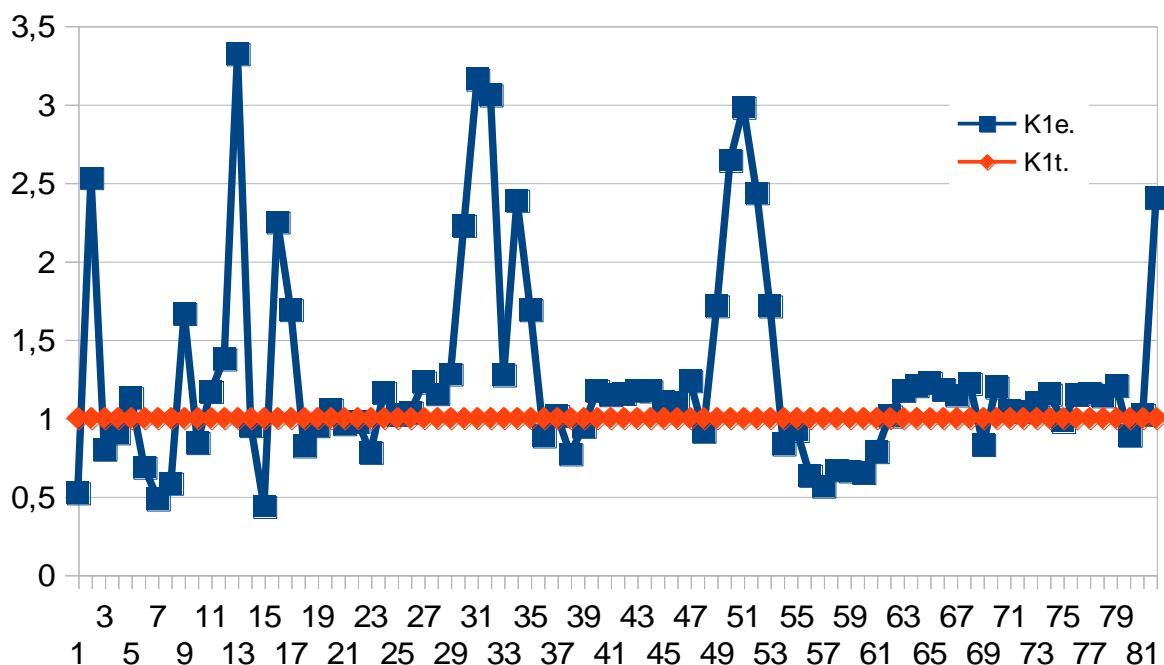


Рис. 1. Сравнение теоретического значения при $K1t.=1$ (красная линия) и результата $K1e.$ из справочных данных (синяя кривая) по формуле (12).

На графике 1 (рис. 1) показаны результаты сравнения справочных данных [19–22] для элементов из таблицы 1 с теоретической формулой (11) при коэффициентах $K1t.=1$. По справочным данным вычислялось значение отношения $K1e.=\Delta H_m / (R_u \cdot T_m)$ по формуле (12). То есть, для справочных (экспериментальных) данных коэффициент отношения на графике (рис. 1). Отклонения эмпирических справочных значений от теоретических зависимостей от для большинства веществ идут вокруг теоретической прямой линии со значением $K1t.=1$. Такой характер отклонений на наш взгляд подтверждает концепцию распаковки. Для нескольких веществ более хорошую корреляцию экспериментальных данных $K1e.=1$ с теоретической зависимостью предполагает более высокий коэффициент $K1=2$ в формуле (11). А именно для веществ: He, Ne, Si, Cl, Ar, Ga, Ge, As, Se, Br, Kr, Sn, Sb, Te, I, Xe, Bi. Далее у нас нет справочных данных для сравнения. Пики отклонений на графике (рис. 1) по мнению авторов имеют закономерность и нуждаются в дальнейшей уточнении модели распаковки вещества. Эти закономерности отклонений хорошо известны [23; 24], связываются с периодом и

положением элементов в периодической таблице Менделеева. Но пока не имеют единого и общепринятого объяснения с выводом теоретических расчетных зависимостей.

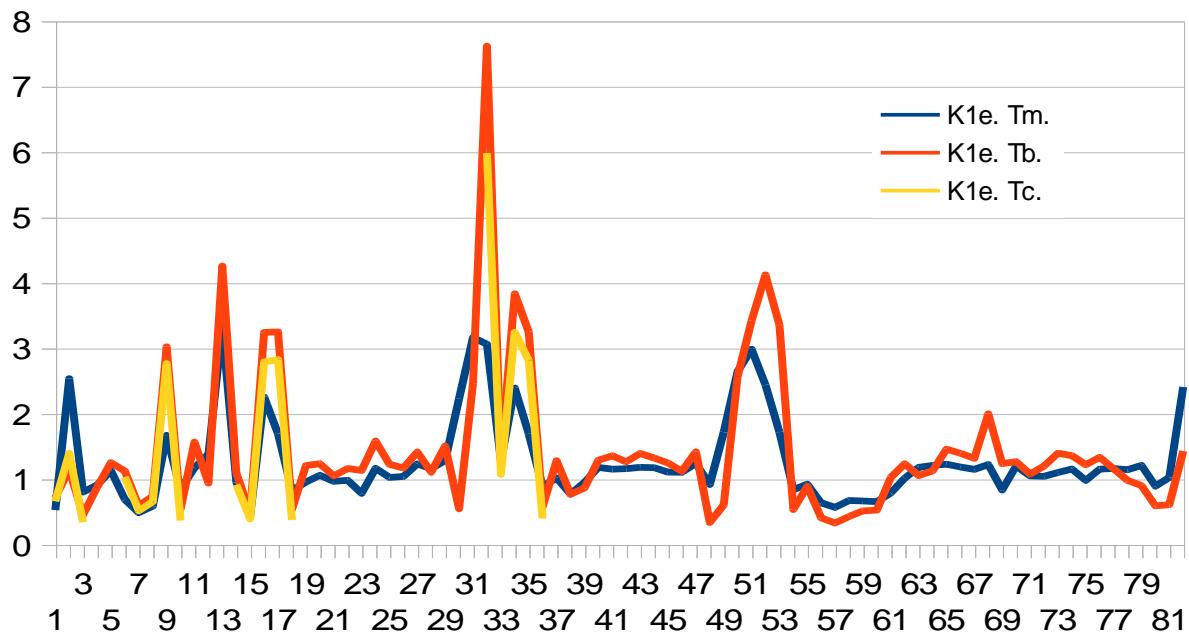


Рис. 2. Взаимосвязь расчетных формул (9), (10), (11) по температурам плавления, кипения и критической при соотношении $T_m = \frac{1}{2} T_b = \frac{1}{3} T_c$.

Проверим применимость не только формулы (11), но и формул (9) и (10) для сравнения с экспериментальными данными (рис. 2). После сравнения экспериментальных данных по формулам (9), (10), (11) получаем одинаковый размер и одинаковый характер пиков отклонений данных, что подтверждает пропорциональность и взаимозаменяемость температур плавления, кипения и критической для практических расчетов. Анализ экспериментальных данных установил пропорции во взаимосвязи температур плавления, кипения и критической, как

$$T_m = \frac{1}{2} T_b = \frac{1}{3} T_c. \quad (13)$$

Сравнение предложенных формул с формулами других авторов

Сравним результаты расчета по формуле (11) с результатом научной работы Гаврилина И.В. [18], в которой предлагается формула для определения температуры плавления металлов

$$T_m = \Delta H / (1,5 \cdot N \cdot k), \quad (14)$$

где ΔH_c – скрытая теплота плавления, Дж/ моль;

N – число Авогадро, моль⁻¹;

k – константа Больцмана, Дж/ К°;

R_u – универсальная газовая постоянная, Дж/(К° · моль).

Данную формулу (14) преобразуем к виду аналогичному формулам (8) и (9)

$$\Delta H_c = 1,5 \cdot R_u \cdot T_m., \quad (15)$$

То есть коэффициент пропорциональности в данной формуле будет равен $Kg=1,5$.

Сравним результаты, полученные по формуле (9) с результатом из научной работы Гаврилина И.В. [18], по изучению процесса плавления металлов. В данной работе на основании модели тепловых колебаний атомов была получена формула для взаимосвязи скрытой теплоты плавления с температурой плавления металлов. На графике (рис. 3) показаны сравнения расчетов по формулам (11) и (15).

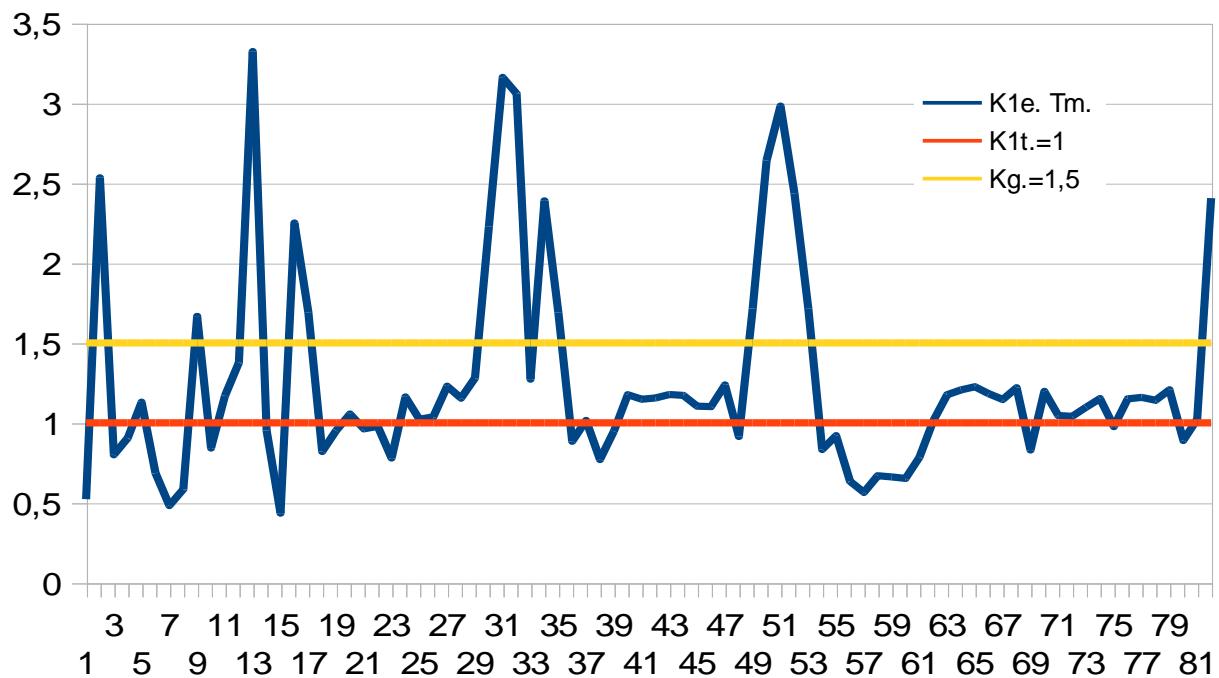


Рис. 3. Сравнение справочных данных (синяя кривая) с формулой (11) из концепции распаковки $K1t.=1$ (красная прямая) и с формуле (15) из научной работы Гаврилина И.В [18] $Kg=1,5$ (желтая прямая).

Результаты сравнения показывают близкий вид теоретических формул (11) и (15). Отличие предлагаемой концепции молекулярно-энергетической концепции распаковки состоит в том, что она предлагает не одну, а три расчетные формулы во взаимосвязи. То есть расчеты возможно проводить через температуру плавления, температуру кипения и через критическую температуру.

Выводы

1. В данной работе на основании предложенной молекулярно-энергетической модели распаковки раскрыта взаимосвязь каждой из температур: плавления, кипения, критической между собой, с внутренней энергией вещества и с энталпией плавления. Расчеты по справочным данным для веществ периодической таблицы Менделеева подтверждают взаимосвязь указанных температур и пригодность этих трех формул (9), (10), (11) для расчета энталпии плавления вещества. То есть энталпии плавления вещества можно определять не только по температуре плавления, но и по температуре кипения и по критической температурой вещества.

2. График (рис. 2) показывает одинаковые пики расхождений при расчетах по формулам (9), (10), (11) для температур плавления, кипения и критической температурой. Анализ экспериментальных данных подтвердил пропорции во взаимосвязи температур плавления, кипения и критической, как $T_m = \frac{1}{2} T_b = \frac{1}{3} T_c$.

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. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М., Наука, 1972. -720 с.
3. Weisskopf V. F. Search for Simplicity // American J. of Physics. 1985. Vol. 53. N 1. P. 19–20.
4. Weisskopf V. F. Search for Simplicity: The size of molecules revisited // American J. of Physics. 1985. Vol. 53. N 7. P. 618–619.

5. Эткинс П. Порядок и беспорядок в природе. Пер. С англ. М.: Мир, 1987. – 224 с.
6. Хайдаров Г.Г. Физическая природа поверхностного натяжения жидкости // Диалоги о науке. – 2010. – №1. – С. 111–113.
7. 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.
8. 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.
9. Хайдаров Г.Г. Вывод теоретической зависимости поверхностного натяжения от температуры из теории «распаковки молекул» // Диалоги о науке. – 2011. – №2. – С. 33–38.
10. Хайдаров Г.Г. Влияние температуры на поверхностное натяжение / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров, А.Ч. Машек, Е.Е. Майоров // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 4 (Физика, химия). – 2012. – Выпуск 1. – с. 24–28.
11. Lielmezs J., Herrick T. A. New Surface Tension Correlation for Liquids // The Chem. Eng. J. 1986. Vol. 32. P. 165–169.
12. Хайдаров Г.Г. Взаимосвязь температур плавления, кипения и критической температуры / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров // Интерактивная наука. – 2016. – №3. – С. 113–116.
13. Khaidarov G.G., Khaidarov A.G. The Relationship Between Melting Point, Boiling Point and Critical Point. // Intellectual Archive. 2016. Vol. 5. No. 2. pp. 15–19.
14. Хайдаров Г.Г. Физическая модель взаимосвязи температур плавления, кипения и критической температуры // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). – 2016. – №35(61). – С. 10–13.
15. Хайдаров, Г.Г. Взаимосвязь температур плавления, кипения и критической температуры / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров // Wschodnioeuropejskie

Czasopismo Naukowe (East European Scientific Journal). – 2016. – №8. – С. 162–164.

16. Хайдаров Г.Г. Взаимосвязь температур плавления и кипения вещества из гипотезы распаковки вещества / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров // Интерактивная наука. – 2018. – №8(30). – С. 27–31.
17. Хайдаров Г.Г. Молекулярно-энергетическая концепция распаковки вещества / Г.Г. Хайдаров, А.Г. Хайдаров // Интерактивная наука. – 2021. – №1(56). – С. 8–12.
18. Гаврилин И.В. Расчёт температуры плавления металлов // Плавление и кристаллизация металлов и сплавов. – Владимир: Изд. ВлГУ, 2000. – 260 с.
19. Таблица Менделеева. Свойства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ptable.com> (дата обращения: 04.12.2021).
20. Internet resources to accompany. The Sourcebook for Teaching Science. Chemistry. Reference. Periodic Tables- Interactive periodic tables... Ptable® is a registered trademark of Michael Dayah. Последнее обновление 8 сент. 2021 г. –[Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://www.csun.edu/science/chemistry/periodic_table/index.html (дата обращения: 04.12.2021).
21. Elements_Periodic Table Of Elements_PROPERTIES OF THE ELEMENTS (TABLE 1) [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.csun.edu/science/chemistry/index.html> (дата обращения : 04.12.2021).
22. Таблица Дмитрия Менделеева. Химические элементы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://chemicalstudy.ru/himicheskie-ehlementy/> (дата обращения: 04.12.2021).
23. Сумм Б.П. Новые корреляции поверхностного натяжения с объемными свойствами жидкостей. // Вестн. Моск. Ун-та. Сер. 2. Химия. – 1999. – Т. 40. – №6. – С. 400- 405.
24. Сумм Б.П. Фазовые переходы в поверхностном слое и поверхностное натяжение жидкости. // Журн. физ. химии. – 2005. – Т. 79. – №2. – С. 199–212.

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

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