

НАДМОЛЕКУЛСКА СТРУКТУРА И ФАЗНО СТАЊЕ ФЛУИДА НА ОСНОВУ ОБЈЕДИЊЕНЕ ТЕОРИЈЕ БОШКОВИЋ-САВИЋ- КАШАНИН

ДРАГОСЛАВ СТОИЉКОВИЋ

*Универзитет у Новом Саду, Технолошки факултет,
Нови Сад, Бул. Цара Лазара 1
E-mail: dragos@uns.ac.rs*

Резиме: На основу обједињене теорије Руђера Бошковића и теорије Павла Савића и Радивоја Кашанина утврдили смо да у флуидима постоје три граничне линије за фазне прелазе вишег реда на изохорама $2V_c$, V_c (Видомова линија) и $V_c/2$ (Френкелова линија), где је V_c критична запремина. Сходно томе, постоји неколико фаза, а свака се састоји од две врсте молекулских и/или надмолекулских честица у међусобној равнотежи: транслирајући \rightleftharpoons 3D ротирајући појединачни молекули су у парној и гасовитој фази; 3D ротирајући појединачни молекули \rightleftharpoons 3 D ротирајући молекулски парови су у α гасовитој фази; 3D ротирајући молекулски парови \rightleftharpoons 3D ротирајући бимолекули су у β течној фази, и 3D ротирајући бимолекули \rightleftharpoons 1D ротирајући линеарни олигомолекули су у γ течној фази. У свакој фази у близини мање граничне изохоре преовлађују оне честице којима је потребно мање простора за ротацију, а оне честице којима је потребно више простора су у близини веће границе. Све честице имају одређени састав и структуру, као и својствени квантно-механички ниво. Стога преображај једних честица у друге представља квантни прелаз. Приказани су неки докази за наведене фазне прелазе и структуре надмолекулских честица.

Кључне речи: флуиди, фазна стања, надмолекулске честице, Видом линија; Френкелова линија; Руђер Бошковић, Павле Савић, Радивој Кашанин

1. УВОД

Савремена наука је у највећој мери успела да опише структуру и објасни својства материје у уређеном кристалном стању и потпуно неуређеном стању идеалног гаса. Међутим, и данас постоје многа отворена питања у погледу тумачења структуре флуида, а то су гасови на повишеним

притисцима (тзв. реални гасови у надкритичним условима) и течности. Познавање надмолекулске структуре, фазног стања и фазних прелаза у флуидима је од изузетне важности за тумачење многих процеса који се одигравају у флуидима - у живим организмима, у неживој природи на Земљи и у њој, у свемирским телима, али и у производним постројењима, лабораторијама, у домаћинству и уопште у свакодневном животу.

Сматра се да су молекули у флуидима међусобно делимично уређени, али се та уређеност протеже само на мала растојања, као и да постоје различите фазе у флуидима. За надкритичне флуиде се наводи Видомова (Widom) линија на којој се понашање супстанце мења од налик на гас до налик на течност, као и Френкелова (Frenkel) линија на којој се понашање мења од налик на течност до налик на чврсто стање (Brazhkin и др., 2012). Међутим, непознат је тачан положај ових линија у термодинамичким дијаграмима, као ни о каквој промени структуре материје се ту ради.

Стога је циљ овог рада да протумачи понашање флуида, али на основу обједињене теорије Руђера Бошковића и теорије Павла Савића и Радивоја Кашанина.

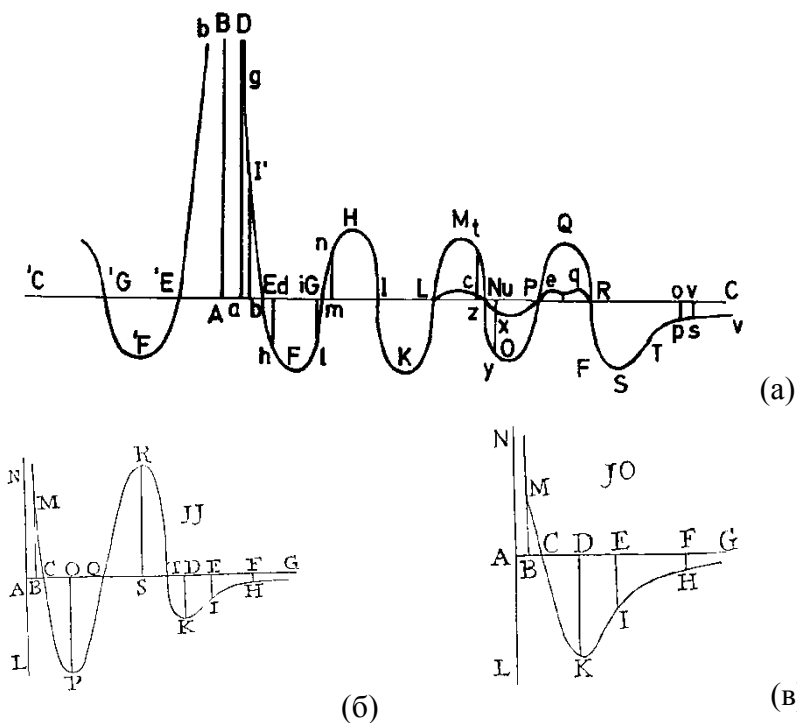
2. БОШКОВИЋЕВА ТЕОРИЈА ПРИРОДНЕ ФИЛОЗОФИЈЕ

У својој теорији природне филозофије Бошковић (1758, 1984) полази од претпоставке да су основни елементи материје сићушни као тачке, које немају величину и које су недељиве, и прихвата постојање привлачних и одбојних сила између њих. Сматра да се спајањем тачака добијају сложеније честице првог реда, спајањем ових се добијају честице другог, па затим трећег реда... Даљим спајањем настају атоми, који нису елементарне честице већ се састоје од делова. За молекуле сматра да су још крупније честице. Честице виших редова, атоми, молекули, чак и читав Сунчев систем, само су поједини ступњеви у хијерархији материје. Указује да би „сви светови мањих димензија, узети заједно, били као једна једина тачка у односу на онај већи“ свет. Сматра да за сваки пар честица на било ком ступњу хијерархије материје важи јединствени закон сила приказан кривом (Сл. 1), при чему број лукова, њихова величина и облик, могу бити различити.

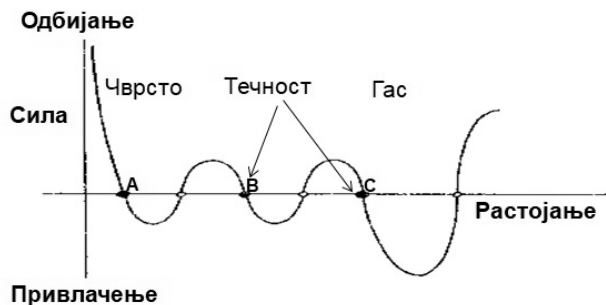
Бошковић је положаје E, I, N и R (Сл. 1a) назвао **границама кохезије**, јер се честице на том растојању налазе у постојаној равнотежи; ако се случајно повећа (или смањи) размак између њих, тад настаје привлачна (или одбојна) сила и поново их враћа на претходно растојање. Положаје G, L и P је назвао **границама некохезије**; честице на том растојању су у непостојаној равнотежи, јер повећање (или смањење) растојања доводи до појаве одбојне (или привлачне) силе и до још већег растављања (или приближавања) честица. Најудаљенији лук (RST) се односи на привлачење услед гравитације.

3. БОШКОВИЋЕВА КРИВА ЗА ПРОМЕНЕ АГРЕГАТНИХ СТАЊА МАТЕРИЈЕ

Путокази за разматрање структуре флуида налазе се у Бошковићевој теорији. По њему, у течностима се међудејство честица може описати кривом која има две границе кохезије и једну границу некохезије (Boscovich, 1745, 1758). До испаравања долази када честице заузимају веће удаљености него што су удаљености граница кохезије, али тако да су најудаљенији привлачни лук и одбојни лук који следи иза њега знатно већи (Bošković, 1974 одељак 431). На основу ових описа је Paušek-Važdar (1983) нацртала Бошковићеву криву (Сл. 2) за промене агрегатног стања материје. Бошковић сматра да код течних тела постоје две врсте честица, при чему се једне налазе на већем (C), а неке на мањем (B) равнотежном растојању. На још мањем растојању (A) се налазе честице у чврстим телима.



Слика 1: Општи (а) и посебни облици (б и в) Бошковићеве криве која показује промену привлачне и одбојне силе (доња и горња ордината, редом) са променом растојања (апсциса) између елементарних тачака или честица материје (Boscovich, 1745, 1758, 1974).



Слика 2: Бошковићева крива за промене агрегатних стања (Паушек-Важдар, 1983).

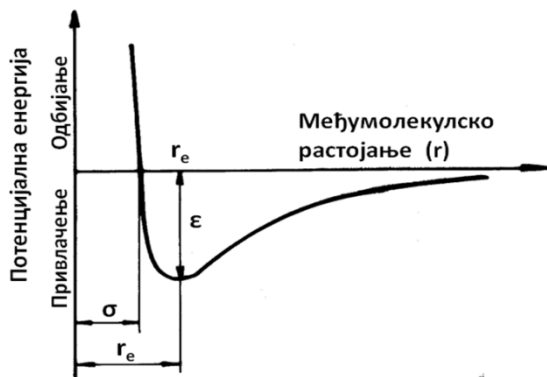
4. КАРАКТЕРИСТИЧНЕ ЗАПРЕМИНЕ МАТЕРИЈЕ И ЊИХОВ СМИСАО

Бошковић указује на могућност да две честице крену у сусрет једна другој из велике удаљености, али путањама које нису на истој правој, већ се мимоилазе. Када приђу на растојање које одговара некој граници кохезије, могуће је да остану једна поред друге и да се врте око непокретне средишње тачке простора (Воšković, 1974 одељак 201). Својим ће кретањем пар честица описивати сферу, чији пречник зависи од размака честица на тој граници кохезије.

Данас се зна да се молекули у гасовима налазе на великом растојању и да се брзо крећу. Ако би два молекула пришла један другом на растојање С (Сл. 2) које одговара граници кохезије (по Бошковићу), односно минимуму потенцијалне енергије (према савременом начину приказивања, Сл. 3), тада се запремина сфере потребне за ротацију молекулског пара може израчунати помоћу израза (1):

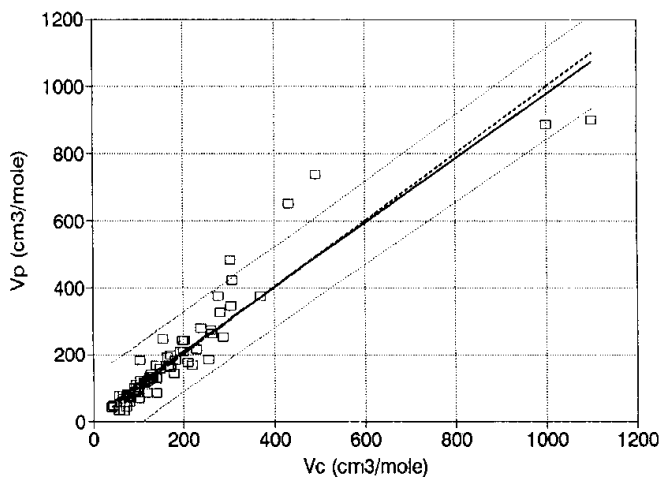
$$V_p = (2/3)\pi r_c^3 N \quad (1)$$

Овде је V_p запремина сфере коју окупира ротирајући молекулски пар, срачуната на један мол; r_c је равнотежно растојање између молекула, $\pi = 3,14$; N је Авогадров број ($6,022 \times 10^{23}$ молекула по молу).

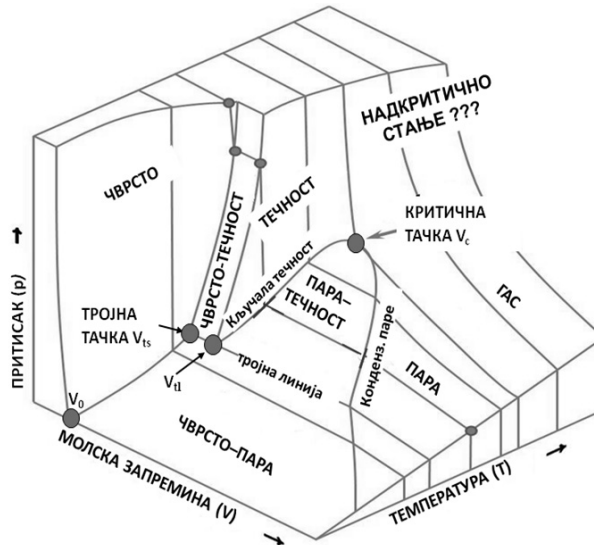


Слика 3: Промена потенцијалне енергије са променом растојања између молекула према Ленард-Џонсовом (Lennard-Jones) моделу.

Ако би сви молекули гаса били спарени у ротирајуће парове на растојању r_e које одговара најудаљенијој граници кохезије (Сл. 2, растојање C), то било неко карактеристично стање материје, а њена запремина би била приближно једнака V_p . На основу експерименталних података за r_e смо израчунали вредности за V_p за 92 супстанце. Запазили смо да су вредности V_p једнаке молским запреминама материје у критичној тачки V_c (Сл. 4). Положај критичне тачке у дијаграму фазног стања материје је приказан на Сл. 5). Може се закључити да прва граница кохезије (растојање C на Сл. 2) има одређени физички смисао и да одговара одређеном особеном стању материје, тј. критичној тачки.



Слика 4: Једнакост критичне запремине V_c и запремине молекулског пара V_p . (□ експериментални подаци за 92 супстанце; – регресиона права; - - права за $V_p = V_c$; границе поверења); стандардна грешка $60,1 \text{ cm}^3/\text{mol}$; коефицијент корелације 0,94)
(Stoiljković, 1981; Stoiljković, Macanović и Pošarac, 1995).

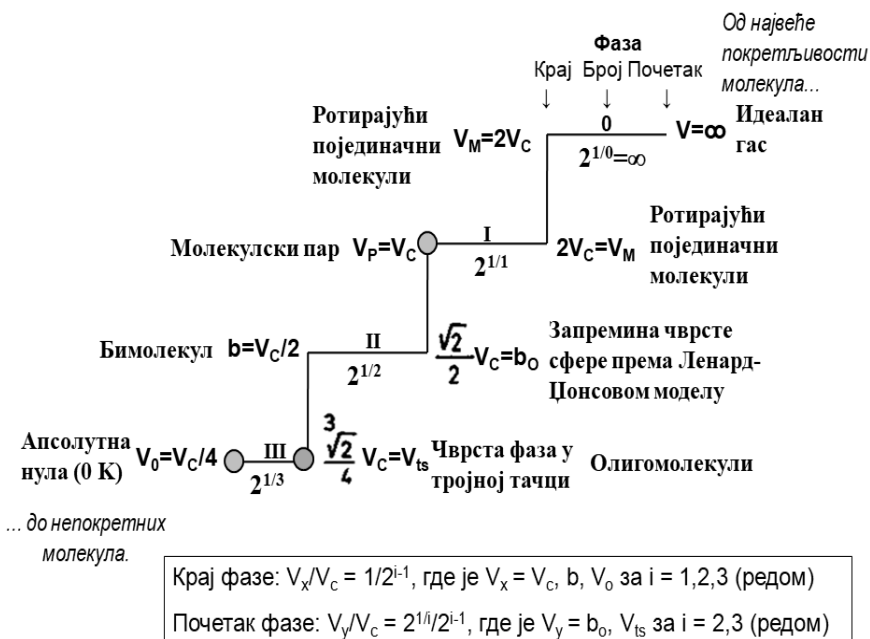


Слика 5: Дијаграм агрегатног (физичког) стања материје (Sirs, 1964). Великим круговима су означена данас позната карактеристична стања материје.

Разумно је упитати се да ли и друге границе кохезије и некохезије имају неки физички смисао? Одговор се може наћи помоћу обједињене Бошковићеве теорије и теорије Савић-Кашанин (Stoiljković, 2005; Стоиљковић, 2022).

5. ОБЈЕДИЊЕНА БОШКОВИЋЕВА ТЕОРИЈА СА ТЕОРИЈОМ САВИЋ-КАШАНИН

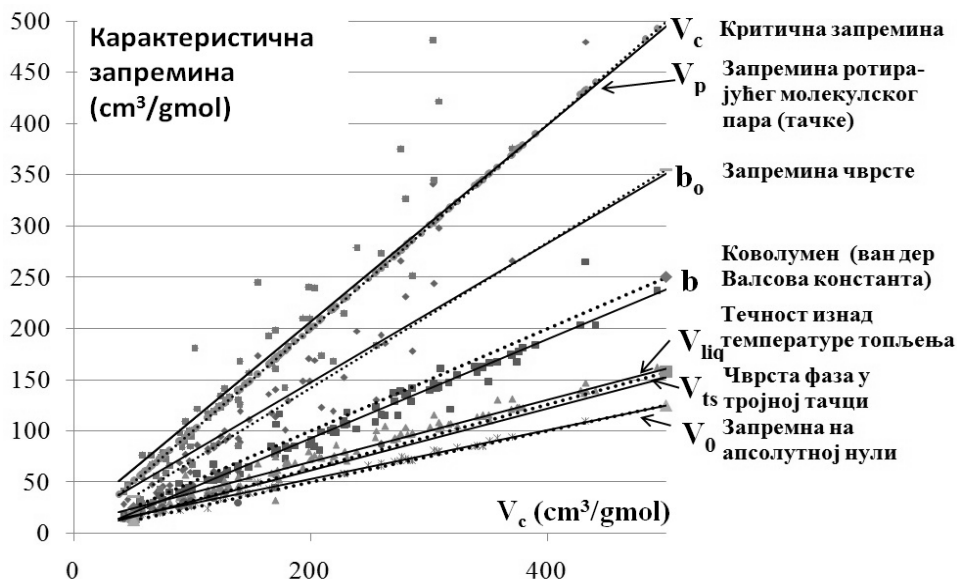
Наши академици Павле Савић (1909-1994.) и Радивој Кашанин (1892-1989.) су развили теорију о понашању материје под високим притисцима (Savić и Kašanin, 1962; Savić, 1978). Показали су да при повећању притиска настају различите фазе, а однос густина на крају две узастопне фазе је 2. У виду једног степенасог дијаграма су приказали математички модел за израчунавање густина на почетку и на крају сваке фазе. Након што смо обрадили филозофске основе теорије Савић-Кашанин (Stoiljković, 1979), по узору на њихов извели смо наш математички модел за односе између карактеристичних молских запремина материје (Сл. 6).



Слика 6: Наш математички модел односа између карактеристичних молских запремина материје и критичне запремине V_c (Stoiljković и Jovanović, 1983; Stoiljković, Masanović и Рођагас, 1995) је настао по узору на модел Савића и Кашанина (Savić и Kašanin, 1962).

(Круговима су обележене запремине карактеристичних стања материје која су означена на дијаграму на Сл. 5.)

Запремине материје на крајевима прве, друге и треће фазе одговарају критичној запремини (V_c на Сл. 5), коволумену (тј. ван дер Валсовој константи b) и запремини материје на апсолутној нули (V_0 на Сл. 5), редом. Кад се запремине на крају фаза помноже са коефицијентима $2^{1/i}$ (где је редни број фазе, тј. $i = 0, 1, 2$ и 3) добијају се запремине на почетку фаза (Сл. 6). И запремине на почетку фаза имају одређени физички смисао: V_M одговара запремини, коју окупирају појединачни ротирајући молекули; $b_0 = (2/3)\pi\sigma^3 N$ је запремина чврсте сфере, коју окупирају два молекула на растојању σ при ком је потенцијална енергија једнака нули према Ленард-Цонсовом моделу (Сл. 3); V_{ts} је запремина чврсте фазе у тројној тачци (Сл. 5). Веома добро слагање израчунатих са експерименталним вредностима наведених запремина је потврђено за 144 супстанце (Сл. 7).



Слика 7: Односи карактеристичних запремина и критичне запремене V_c . Тачкасте линије су предвиђања по моделу на Сл. 6. Пуне линије су регресионе праве за експерименталне податке (тачке) за 144 супстанце: 6 метала; 6 инертна гаса; 25 елемената; 9 незасићена, 19 засићена и 12 ароматска угљоводоника; неколико десетина органских једињења кисеоника, азота, сумпора и халогена (Stoiljković, Macanović и Pošarac, 1995).

Битно је запазити да наш степенести дијаграм (Сл. 6) описује промену запремине материје од стања идеалног гаса, када молекули постоје појединачно и имају највећу слободу кретања (транслационог и ротационог), до апсолутне нуле температуре, када је материја у чврстом стању, а молекули су потпуно престали да се крећу. У спречи сажимања (компримовања) и хлађења, постепено се смењују (настају и нестају) различити облици кретања молекула, а материја пролази кроз нека карактеристична стања, као што су нпр. критична тачка и тројна тачка. Запремине наведене у нашем моделу (Сл. 6 и 7) се односе на таква карактеристична стања материје, која не зависе од притиска и температуре, већ су одређена само њеним хемијским саставом, природом саме материје и Бошковићевим законом атрактивних и репулзивних сила које постоје у природи.

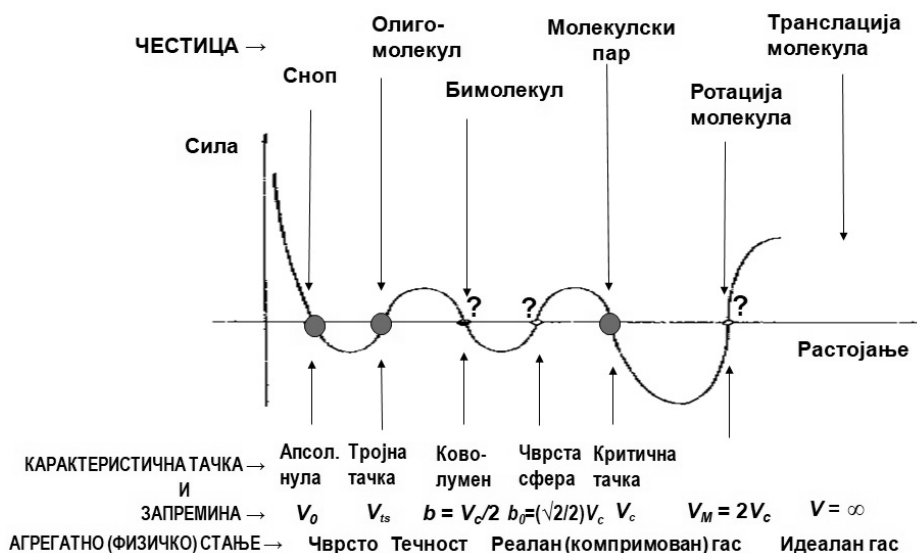
Имајући у виду да исти математички модел описује згушњавање различитих супстанци од идеалног гаса до чврстог стања, могу се извући следећи важни закључци (Stoiljković, Macanović и Pošarac, 1995):

1. Све супстанце су изложене истој промени структуре при прелазу из једног у друго карактеристично стање. У противном, промене запремина би се описивала различитим математичким моделом за различите супстанце.

2. Све супстанце имају исту надмолекулску структуру у истом карактеристичном стању. Овај закључак је логична последица претходног закључка.

На основу ова два закључка је разумно претпоставити да све супстанце имају исту структуру у почетном стању (идеалан гас) која се преобликује у неку другу структуру, истоветну за све супстанце када пређу у неко друго стање. Заиста, без обзира на хемијски састав све супстанце у стању идеалног гаса имају неуређено хаотично кретање појединачних молекула, исто просечно растојање између молекула, исту енергију једнаку производу притиска и запремине... Не само у стању идеалног гаса, већ и у условима када гасови различитих супстанци имају запремину која је једнака критичној, њихови молекули су спарени, а запремина ротирајућег пара је једнака критичној запремини (Сл. 4 и 7).

Раније смо показали да сваком степену у дијаграму Савића и Кашанина одговара један одбојни и њему суседни привлачни лук Бошковићеве криве: одбојном луку Бошковићеве криве одговара постепена, а привлачном луку скоковита промена густине (Stoiljković, 2005; Стоилковић, 2022). Почетци и крајеви фаза у теорији Савић–Кашанин су заправо границе некохезије и кохезије на Бошковићевој кривој. Сходно томе, за сваки степен нашег математичког модела (Сл. 6) постоје одговарајући лукови на Бошковићевој кривој за флуиде (Сл. 2). Кад се споје ове две слике, добија се Сл. 8.



Слика 8: Бошковићева крива промене агрегатног стања (Сл. 2) на којој смо означили агрегатно стање, карактеристичне запремине, одговарајуће честице материје на основу нашег математичког модела (Сл. 6) (Stoiljković, 2018; Стоилковић, 2022).

У идеалним гасовима су молекули на великом растојању; крећу се трансляционо и ротационо, а међу њима преовладава одбојна сила. При сажимању идеалног гаса смањује се простор за трансляционо кретање и при довољно малој запремини $V_M = 2V_c$ преостаје само обртно кретање молекула, а затим настају ротирајући молекулски парови на растојању које одговара најудаљенијој граници кохезије и који окупирају запремину V_p која је једнака критичној запремини V_c , тј. $V_p = V_c$.

У савременом тумачењу структуре флуида је уобичајено да се међудејство два молекула описује Ленард-Џонсовим потенцијалом (Сл. 3), по коме молекули не могу прићи на растојање знатно мање од r_c . Сматра се да се већ при растојању незнатно мањем $\sigma = 2^{1/6}r_c$ јавља огромна одбојна сила, због чега се молекули понашају као да су чврсте сфере и не могу да приђу ближе један другом. Међутим, утврдили смо да је запремина ротирајућег молекулског пара једнака критичној запремини (Сл. 4 и 7), а емпиријска је чињеница да су молекули у течностима, чак на атмосферском притиску, стиснути до запремине V_{liq} која је приближно три пута мања од критичне V_c (Сл. 7). Дакле, **при растојањима мањим од r_c не важи крива Ленарда и Џонса са бескрајно снажним одбојним луком (Сл. 3), већ Бошковићева крива са савладивим одбојним луком (Сл. 2 и 8)**. То је пресудно начело по коме се Бошковићево исправно схватање структуре флуида разликује од савременог. Непознавајући или занемарујући Бошковићева схватања, научници већ више од сто година покушавају да растумаче структуру флуида. Штавише, још је ван дер Валс (Johannes Diderik van der Waals, 1837-1923.) крајем 19. века указао да у флуидима могу постојати такве честице које се састоје од два приљубљена молекула, који се обрћу око заједничког центра, и при томе заједно окупирају запремину која је названа коволумен, а означена је словом b и унета у једначину стања за флуиде која је по њему названа.

Значи, даље згушњавање гаса (кондензација) до густине течности је могуће само ако се молекули још више приближе и приљубе један уз други – настају *бимолекули* који могу да ротирају око све три просторне осе (тј. имају три степена слободе ротације, 3D) и при томе окупирају запремину која је једнака коволумену b . При томе је емпиријски утврђено да је $b \approx V_c/2$.

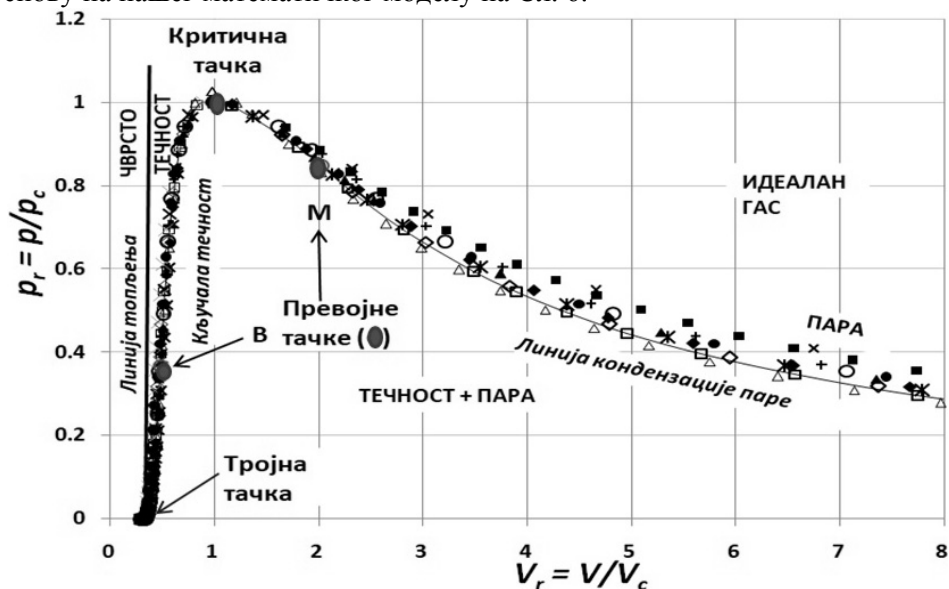
Хлађењем се смањује способност 3D ротације бимолекула тако да могу да се обрћу само око једне осе (1D), а усклађивањем њиховог кретања настају линерани низови молекула (назвали смо их *олигомлекули*) који ротирају само око једне осе. Течности се састоје од смеше бимолекула и олигомлекула. Даљим хлађењем, све већи број бимолекула постепено се спаја у олигомолекуле. Када се сви споје, даљим хлађењем се олигомолекулима одузима обртно кретање, што доводи до њиховог спајања и настају снопови олигомолекула, што је већ прелазак у чврсто стање.

Детаљан опис надмолекулских честица у флуидима је дат у радовима: Stoiljković (1981) и Стоиљковић и Јовановић (2019).

6. ФАЗЕ, ГРАНИЦЕ ФАЗА, ЧВОРНЕ ТАЧКЕ И НАДМОЛЕКУЛСКЕ ЧЕСТИЦЕ У ФЛУИДИМА

На Сл. 6 и 8 су круговима означене карактеристичне тачке које се налазе на дијаграму агрегатног стања материје (Сл. 5). Поставља се питање: да ли постоје и где се налазе карактеристичне тачке за 3D ротирајуће појединачне молекуле за 3D ротирајуће бимолекуле? Да би нашли одговор, треба следити путоказе Бошковића, Савића и Кашанина: Те тачке, треба потражити у пресеку изохоре $V_M = 2V_c$ (тј. редукована запремина $V_r = V_M/V_c = 2$) са линијом кондензујуће паре (за 3D ротирајуће бимолекуле) и изохоре $b = V_c/2$ тј. $V_r = b/V_c = 0,5$) са линијом кључале течности (за 3D ротирајуће бимолекуле).

Заиста, на p_r - V_r линијама кључале течности и кондензујуће паре постоје тачке превоја В и М (Сл. 9). Диференцијална крива dp_r/dV_r има максимум при $V_{r,max} \approx 0,5$ (Сл. 10) и минимум при $V_{r,min} = 2$ (Сл. 11) што потврђује да су тачке прегипа близу $V_c/2$ и $2V_c$, као што се и очекивало на основу на нашег математичког моделу на Сл. 6.

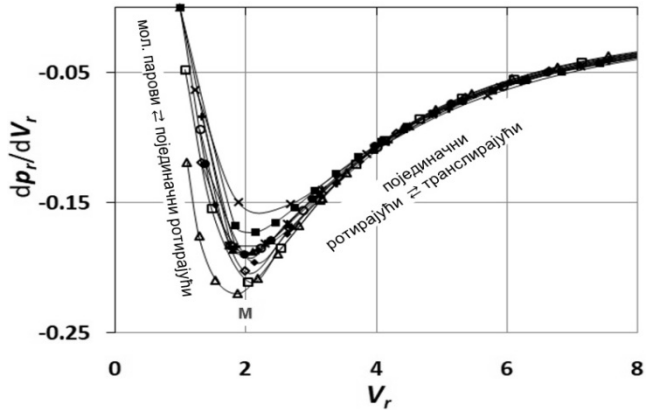


Слика 9: Фазна стања и линије топљења, кључања и кондензације у p_r - V_r дијаграму, где су $p_r = p/p_c$ и $V_r = V/V_c$ редуковани притисак и запремина.

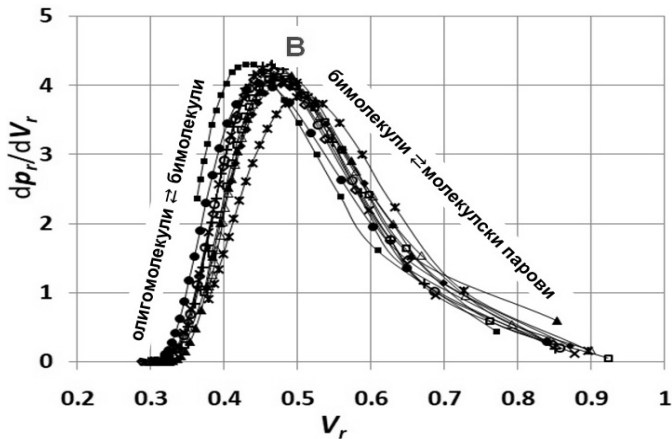
Подаци: етилен (пуна линија и \square); аргон (Δ); хлоретилен, CH_2CHCl (\diamond); n-хексадекан $C_{16}H_{34}$ (\times); угљендиоксид (\circ); n-докосан $C_{22}H_{46}$ (ж); вода (\blacksquare); 1-хексен ($+$); n-октан C_8H_{18} (\circ); метилдиетаноламин $CH_3N(C_2H_4OH)_2$ (\blacktriangle); амонијак NH_3 (\bullet).

На линијама кључале течности и кондезујуће паре постоје четири карактеристичне тачке: тројна тачка, превој В, критична тачка и превој М.

Добро је познато да линија топљења, која раздваја чврсту од течне фазе, почиње од тројне тачке при ниским вредностима притиска и да се протеже до високих вредности (Сл. 9). Поред тога, од тројне тачке полази и линија раздвајања чврсте од парне фазе. Зато се она назива тројна тачка, јер представља чвориште из кога полазе три линије раздвајања фаза.



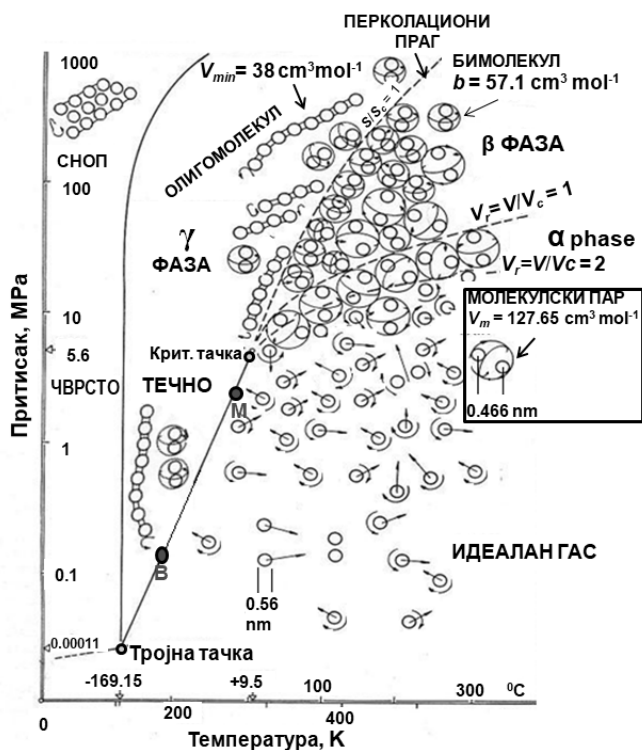
Слика 10: Минимум dp_r/dV_r потврђује да је тачка превоја М на линији кондензације паре (Сл. 9) на $V_r = 2$, као што смо теоретски предвидели. Ознаке су исте као на Сл. 9.



Слика 11: Максимум dp_r/dV_r потврђује да је тачка превоја В на линији кључале течности (Сл. 9) близу $V_r \approx 0,5$ као што смо теоретски предвидели. Ознаке су исте као на Сл. 9.

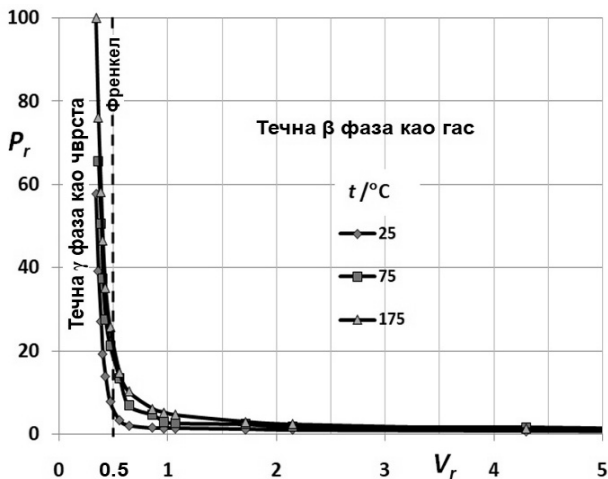
Још 1981. смо показали да је и критична тачка заправо чворна тачка, јер од ње полази линија кључале течности, линија кондензујуће паре, али и изохора $V_r = 1$, која раздваја α и β фазу (Сл. 12). Такође смо нашли да при $V_r = 2$ постоји фазни прелаз од идеалног гаса ка α фази, али смо ту изохору погрешно повезали са критичном тачком (Сл. 12), а требало је са тачком М,

али тада нисмо знали за постојање те тачке. Предположили смо и постојање фазног прелаза при изохори $V_r = b/V_c = 0,5$ још 1981, али га тада нисмо потврдили (Стоилковић, 1981). Међутим, проналажење превоја В у пресеку те изохоре са линијом кључања, као и велика промена компресибилности надкритичног етилена на тој изохори (Сл. 13) потврђују постојање тог фазног прелаза.

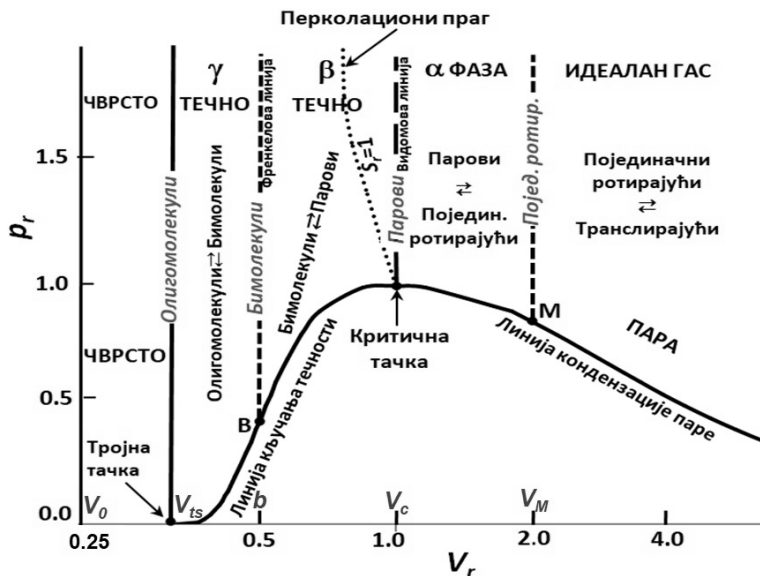


Слика 12: Надмолекулске честице и фазно стање компримованог етилена (Stoiljković, 1981; Stoiljković и Jovanović, 2019). Међутим, овај дијаграм треба допунити новим резултатима: преправити фазне прелазе при $V_r = 0.5$ и $V_r = 2$. Надмолекулске честице ускладити према фазама како је наведено на Сл. 14.

Када се наведене чворне тачке и одговарајуће границе фаза уцртају у јединствени p_r - V_r дијаграм, и означе фазе и њима припадајуће надмолекулске честице, добија се Сл. 14.



Слика 13: Френкелова линија је изохора $V_r = 0.5$ полази од превоја В и раздваја раздваја „чврсту“ течну γ фазу од течне β фазе налик на гас. (Приказани подаци су за етилен.)



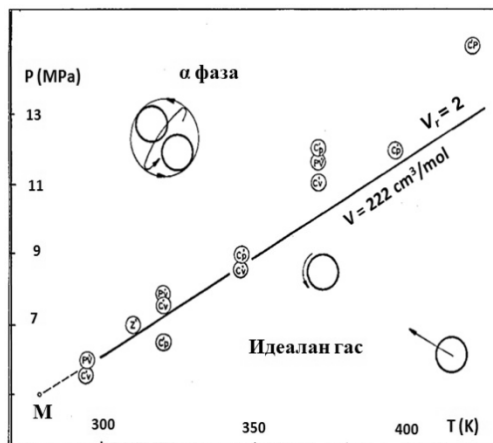
Слика 14: Фазе, границе фаза, чворне тачке и надмолекулске честице у p_r - V_r термодинамичком дијаграму, а на основу обједињене Бошковић–Савић–Кашанин теорије. Разврставање фазних прелаза према Ернфесту: Пуне линије су прелази 1. реда, испрекидана линија са дугим цртицама је прелаз 2. реда на $V_r = 1$, а линије са кратким цртицама су прелази 3. реда на $V_r = 0,5$ и $V_r = 2$. Тачкаста линија је перколациони прелаз на $S_r = 1$. Тачка В је на линији кључања где је $V_r = 0,5$, а тачка М је на линији кондензације паре где је $V_r = 2$ (Оса V_r је логаритамска.)

Битно је запазити да је фазни дијаграм на Сл. 14 у складу са Бошковићевим предлогом да се флуиди састоје од две врсте честица, од којих су једне на већем, а друге на мањем међусобном растојању. Такође је у складу са теоријом Савић–Кашанин, јер се вредности релативних запремина на границама фаза односе 1 : 2.

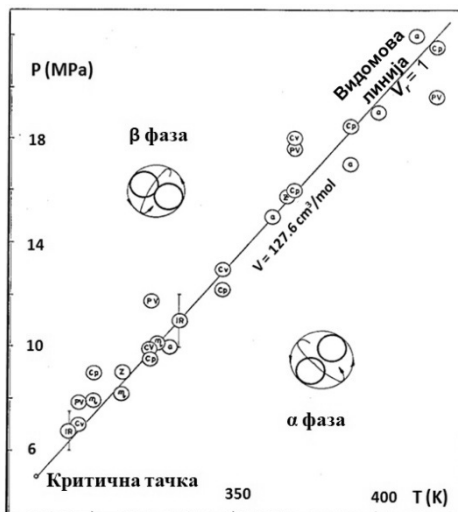
7. ЕМПИРИЈСКИ ДОКАЗИ ЗА НАВЕДЕНЕ ФАЗНЕ ПРЕЛАЗЕ У ФЛУИДИМА

При условима наведених фазних прелаза многа својства материје имају уочљиве промене у виду: максималне или минималне вредности, превојне тачке, промене праваца и слично. Те промене су потврда да се ту заиста остварују фазни прелази. Детаљни приказ и тумачење ових доказа је дат на другом месту (Stoiljković, 1981; Stoiljković i Jovanović, 2019), а овде дајемо само кратак преглед.

Докази за фазни прелаз идеалан гас \rightleftharpoons α фаза на изохори $V_r = 2$ су на Сл. 15, а за чворну тачку М је на Сл. 10. Докази за фазни прелаз α фаза \rightleftharpoons β фаза на критичној изохори $V_r = 1$ су на Сл. 16.



Слика 15: Докази за фазни прелаз идеалан гас \rightleftharpoons α фаза на изохори $V_r = 2$. Круговима су означени p - T услови при којима су уочљиве промене својстава: производ притиска и запремине (pV), топлотни капацитет при сталној запремини (C_v) и сталном притиску (C_p) и компресибилност (Z). Сви подаци се односе на етилен (Stoiljković, 1981; Stoiljković i Jovanović, 2019).



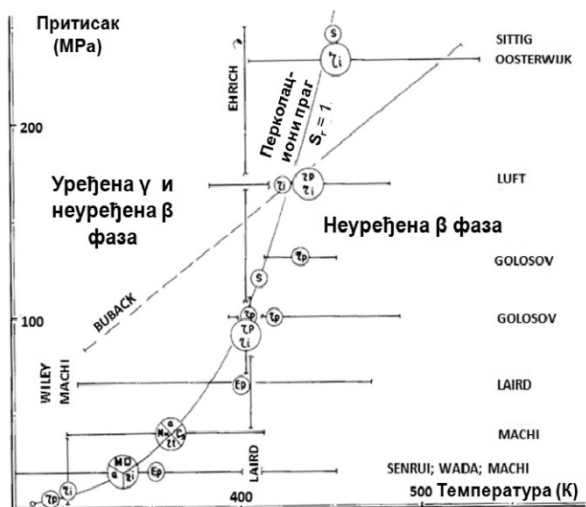
Слика 16: Докази за прелаз α фаза \rightleftharpoons β фаза на критичној изохори $V_r = 1$. p - T услови при којима су уочљиве промене својстава: инфра црвени спектри (IR), вискозност (η), брзина звука (a); остале ознаке су као на Сл 15. Подаци су за етилен (Stoiljković, 1981; Stoiljković i Jovanović, 2019).

Докази за прелаз перколационог прага у β фази на критичној изентропи $S_r = 1$ су на Сл. 17.

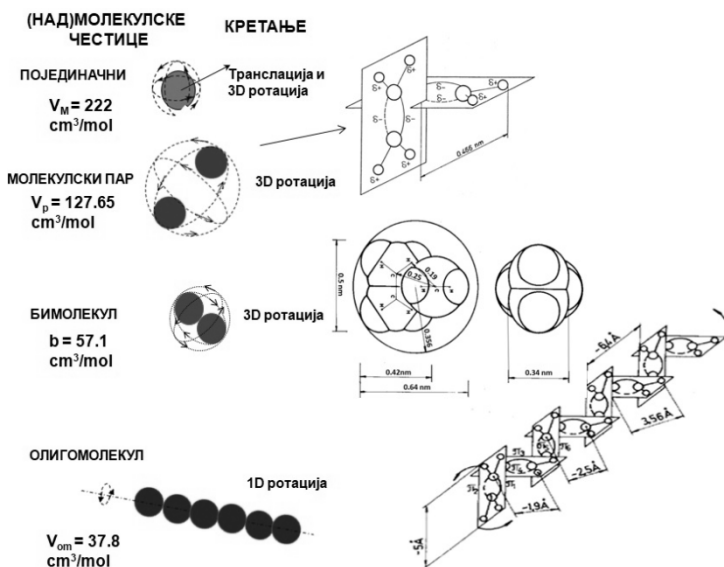
Докази за фазни прелаз $\beta \rightleftharpoons \gamma$ на изохори $V_r = 0,5$ су на Сл. 13., а за чворну тачку В је на Сл. 11.

На Сл. 6, 8, 10-12 и 14 смо речима, а на Сл. 12, 15 и 16 смо, ради једноставности, у виду кругова означили врсте надмолекулских честица у појединим фазама. Међутим, стварне надмолекулске структуре ових честица се добијају кад се узму у обзир и стварне структуре и димензије молекула, као што је приказано за етилен на Сл. 18.

Детаљније објашњење примене Бошковићевог тумачења структуре флуида, емпиријски докази о постојању оваквих надмолекулских честица и фазних прелаза, као и проширење тумачења на друге флуиде је дато у радовима: Stoiljković (1981) и Stoiljković и Jovanović (2019).



Слика 17: Изражене промене кинетике полимеризације етилена и структурних параметара полиетилена су у близини перколатионог прага на $S_r = 1$. Кругови су р-Т координате означених промена, а линије представљају опсег експерименталних услова полимеризације за брзине иницирања (r_i), полимеризације (r_p) и завршетка (r_t), самоубрзања (a), преноса ланца (C_s), расподеле молекулских маса (MD), енергију активације полимеризације (E_p), и покретање реакције (C) индустријским реакторима (Stoiljković, 1981; Stoiljković и Jovanović, 2019).



Слика 18: Структура, запремина потребна за кретање, начини кретања и димензије надмолекулских честица етилена (Stoiljković, 1981; Stoiljković и Jovanović, 2019).

8. ЗАКЉУЧЦИ

Обједињена теорија Бошковића са теоријом Савића и Кашанина представља добар путоказ ка изналажењу надмолекулске структуре, фазног стања и фазних прелаза код гасова и течности. Штавише, она је довела до веома једноставног математичког модела (Сл. 6) за чију примену је потребан само један емпиријски податак (за критичну запремину, коволумен, запремину на апсолутној нули или равнотежно растојање r_c између молекула), а све остало се може израчунати коришћењем најједноставнијих математичких израза (за израчунавање запремина лопте и ваљка) и поступака (четири аритметичке радње, степеновање и кореновање). При томе су постигнуте значајне примене у различитим областима. Објашњен је (1) смисао критичне запремине материје (Stoiljković, 1981) и (2) развијен је метод за израчунавање карактеристичних запремина материје (Stoiljković, Масановић, Рошарас, 1995); објашњено је (3) међудејство молекула у реалним гасовима и течностима, (4) физичко-хемијско стање и полимеризација компримованог етилена и (5) предсказан је утицај притиска на температуру топљења полиетилена (Stoiljković и Јовановић, 1988, 2019); (6) протумачена је полимеризација течног метилметакрилата (Radičević, Korugić, Stoiljković и Јовановић, 1995) и (7) дат је модел за израчунавање средње густине планета у Сунчевом систему (Stoiljković, 2005, 2010 и 2022).

Литература

- Boscovich, R.: 1745, *De viribus vivis*“; видети у Martinović, I.: 1987, *Filozofija znanosti Rudera Boškovića*“, Filozofsko-teološki institut Družbe Isusove, Zagreb, 57-88.
- Boscovich, R.: 1758, *Philosophiae naturalis theoria redacta ad unicam legem virium in natura existentium*, Већ (прво издање); 1763, Венеција, (друго издање); 1922 и 1966, *A Theory of natural philosophy*, Open Court, London и The Massachusetts Institute of Technology, M.I.T. Press, Cambridge (редом).
- Bošković, R.: 1974, *Teorija prirodne filozofije svedena na jedan jedini zakon sila koje postoje u prirodi*“, (dvojezično: latinski i hrvatski), Liber, Zagreb.
- Brazhkin, V. V., Fomin, Yu. D., Lyapin, A. G., Ryzhov, V. N., Trachenko K.: 2012, *Two liquid states of matter: A dynamic line on a phase diagram*, Phys. Rev., E 85, 031203.
- Paušek-Baždar, S.: 1983, *Kemijski aspekti Boškovićeve teorije*, Jugoslavenska akademija znanosti i umjetnosti, Rasprave i građa za povijest znanosti - knjiga 4, Razrada za matematičke, fizičke i tehničke znanosti, Zagreb.
- Radičević, R., Korugić, Lj., Stoiljković, D., Jovanović, S.: 1995, *Supermolecular organization and characteristic moments of the polymerization of methyl methacrylate*, J. Serb. Chem. Soc., 60, 347-363.
- Savić, P.: 1978, *Od atoma do nebeskih tela – poreklo rotacije nebeskih tela*, drugo izdanje, „Radivoj Ćirpanov“, Novi Sad
- Savić, P., Kašanin, R.: 1962, *The Behaviour of the Materials Under High Pressures*, Serbian academy of sciences and arts, Monographs, Vol. 351, Section for Natural Sciences and Mathematics, No. 29, Beograd.

- Sirs, F. V.: 1964, *Uvod u termodinamiku, kinetičku teoriju gasova i statističku mehaniku*, Vuk Karadžić, Beograd. (Original: Sears, F. W.: 1953, *An Introduction to Thermodynamics, the Kinetic Theory of Gases and Statistical Mechanics*, Addison-Wesley Publishing Co.)
- Stoiljković, D.: 1979, *Dijalektičko-materijalistička osnova teorije Savić-Kašanin o ponašanju materije pri visokim pritiscima i o nastanku rotacije nebeskih tela*, *Dijalektika*, 14, 137-157.
- Stoiljković, D.: 1981, *Mehanizam i kinetika polimerizacije etilena pri visokom pritisku*, doktorska disertacija, Tehnološko-metalurški fakultet, Beograd.
- Stoiljković, D.: 2005, *Sažimanje materije - Odjeci Boškovićevih shvatanja u teoriji Savić-Kašanin*, (a) *Flogiston*, br. 13, 43-52; (b) *Vasiona*, 53 (4) 178-184.
- Стоилjkовић, Д.: 2010, *Руджер Бошковић – утемељивач савремене науке*, Петничке свеске 65,
- Stoiljković, D.: 2018, *Atrakcija i repulzija u nauci o polimerima, Deo VI. Nadmolekulska organizacija tečnih monomera*, *Svet polimera*, 21 (3) 9-13 (2018)
- Стоилjkовић, Д.: 2022, *Бошковић у/или Савић-Кашанин*, *Нова галаксија*, 1, 48-63.
- Stoiljković, D., Jovanović S: 1983, *Relations between characteristic volumes of matter*, *Bull.Soc.Chim.*, Beograd, 48, 49-54.
- Stoiljković, D., Jovanović, S: 1988, *Supermolecular organization and polymerization of compressed ethylene*, *Acta Polymerica*, 39, 670-676.
- Stoiljković, D., Jovanović, S: 2019, *Compression, supramolecular organization and free radical polymerization of ethylene gas*, *Polyolefins J.*, 6 (1)23-41.
- Stoiljković, D., Macanović, R., Pošarac, D.: 1995, *The correlation between characteristic volumes of matter - a mathematical model and its physical meaning*, *J. Serb. Chem. Soc.*, 60, 15-25.

SUPERMOLECULAR STRUCTURE AND PHASE STATE OF FLUIDS BASED ON THE UNIFIED BOŠKOVIĆ-SAVIĆ-KAŠANIN THEORY

Based on the unified theory of Rudjer Bošković and the theory of Pavle Savić and Radivoj Kašanin, we established that in fluids there are three boundary lines for higher-order phase transitions on the isochores $2V_c$, V_c (Widom's line) and $V_c/2$ (Frenkel's line), where V_c is critical volume. Accordingly, there are several phases, each of which consists of two types of molecular and/or supramolecular particles in mutual equilibrium: translating \rightleftharpoons 3D rotating individual molecules are in the vapor and gaseous phases; 3D rotating individual molecules \rightleftharpoons 3D rotating molecular pairs are in the α gas phase; 3D rotating molecular pairs \rightleftharpoons 3D rotating bimolecules in the β liquid phase, and 3D rotating bimolecules \rightleftharpoons 1D rotating linear oligomolecules in the γ liquid phase. In each phase, those particles that need less space for rotation prevail in the vicinity of the smaller boundary isochora, and those particles that need more space near the larger boundary prevail. All particles have a certain composition and structure, as well as their own quantum-mechanical level. Therefore, the transformation of one particle into another represents a quantum transition. Some evidence for the mentioned phase transitions and structures of supermolecular particles is presented.

Key words: fluid, phase states, supramolecular particles, Widom's line; Frenkel's line; Rudjer Boscovich, Pavle Savich, Radivoj Kashanin