

Теплота испарения – работа по перегруппировке зарядов

@ Ермолин И. К.

Открыто новое явление, закономерность, свойство.

На основе общей закономерности взаимодействия атомов в молекулярных цепях [1] найдены структурные соотношения между зарядами атомов (групп атомов) – C_i и "расстояниями" (R_i), отражающие значение теплоты испарения. На примере углеводородных цепей открыто явление в переустройстве молекул, впервые конкретно объясняющее сущность, или содержание, теплоты испарения.

На рис. 1 показаны расчётные (чёрным цветом) и фактические (красным цветом) значения теплот испарения изомеров углеводородов гомологических рядов C_4 - C_8 . Фактические значения теплот испарения взяты из [2] и других распространённых источников, также сопоставлялись с данными из [3].

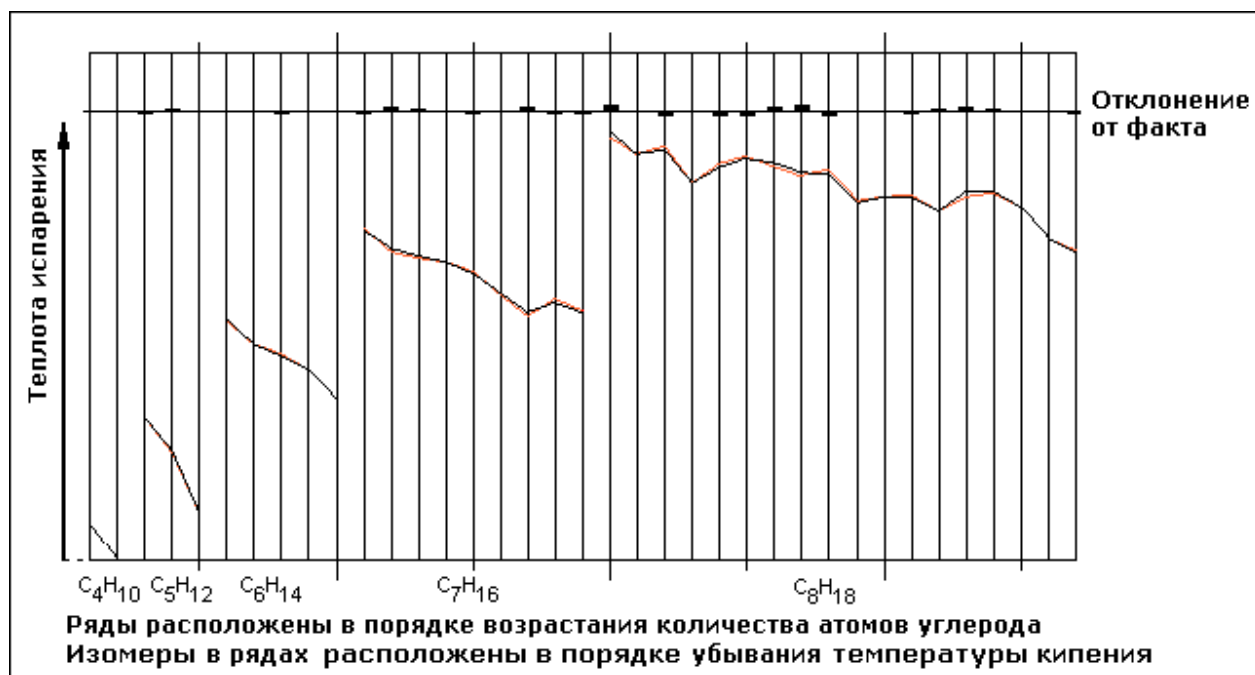


Рис.1. Теплота испарения изомеров углеводородов гомологических рядов C_4 - C_8 .

Коэффициенты корреляции гомологических рядов C_4 - C_8 и значения C_i и R_i .

кк4-8 = + 0.99974	кк4 = + 1.00000	$C_4 = 1.02059$	$R_1 = 0.335061$
	кк5 = + 0.99949	$C_3 = 1.43795$	$R_2 = 0.15644$
	кк6 = + 0.99972	$C_2 = 2.18247$	$R_3 = 0.03901$
	кк7 = + 0.99627	$C_1 = 2.26364$	$R_4 = 0.02151$
	кк8 = + 0.99426		$R_5 = 0.00995$

Следует обратить внимание, что наилучшую корреляцию для теплоты испарения при $T_{нк}$ даёт то же самое уравнение, что и для температуры кипения, но с другими зависимостями по C_i и R_j .

Формула расчёта теплоты испарения (общая закономерность):

$$\Delta H_{исп} = \sum C_k \cdot C_j \cdot R_1 - \sum C_k \cdot C_j \cdot R_2 + \sum C_k \cdot C_j \cdot R_3 - \sum C_k \cdot C_j \cdot R_4 + \sum C_k \cdot C_j \cdot R_5$$

где C_k и C_j – величина заряда цепеобразующих атомов в матрице смежности, имеющих на окружениях от R_1 до R_5 ; k и j принимают значения, обеспечивающие перебор всех вариантов индивидуально по изомерам на указанных окружениях.

$R_1 \div R_5$ – величина, обратная "квадрату условного среднего расстояния" с 1-го по 5-е окружения.

Цепеобразующие атомы углерода условно разделяются на 4 типа: CH_3 , CH_2 , CH и C , условное обозначение соответственно C_1 , C_2 , C_3 , C_4 .

Сравните значения C_i для температуры нормального кипения и для теплоты испарения (рис. 2). Если условно принять C_4 за точку отсчёта ($C_4 = 1$), то есть, условно оставить без изменения по сравнению с процессом кипения, при котором значения $C_3 - C_1$ снижаются по отношению к C_4 , то при переходе в пар (фазовый переход) эти группировки атомов углерода ($C_3 - C_1$) значительно увеличивают своё значение по отношению к C_4 . При этом общая тенденция зависимости зарядов от расстояния сохраняет своё направление в обоих случаях.

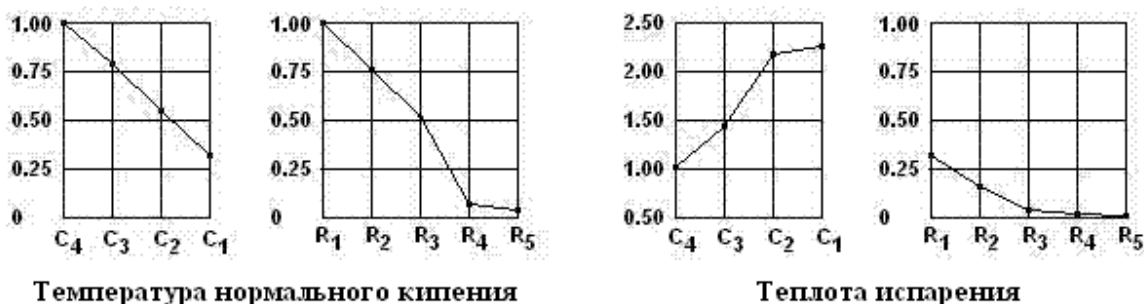


Рис.2. Значения C_i и R_j для температуры кипения и для теплоты испарения изомеров углеводородов гомологических рядов C_4 - C_8 .

Как тогда толковать связь между структурой и теплотой испарения? Что отражают эти значения C_i и R_j ?

В научной литературе процесс испарения при температуре кипения имеет следующее толкование.

"Таким образом, для осуществления перехода из жидкой фазы в газообразную системе необходимо сообщить теплоту без изменения температуры системы. Эта теплота идёт на изменение фазового состояния вещества и называется теплотой фазового превращения или скрытой теплоты перехода.

Скрытая теплота затрачивается на преодоление сил притяжения или, иначе говоря, на компенсацию отрицательной потенциальной энергии притяжения между молекулами. Очевидно, что с повышением температуры скрытая теплота перехода фиксированной массы вещества уменьшается, а при критической температуре она равна нулю." [4, с. 212].

Этот процесс также объясняется "изменением внутренней энергии".

"Изменение внутренней энергии жидкости при переходе единицы её массы в пар при температуре кипения называется *внутренней удельной теплотой парообразования*. Удельная теплота парообразования уменьшается при повышении температуры кипения и обращается в нуль при критической температуре." [5, с. 261, п. 4].

Более подробного толкования или пояснения этого процесса (в чём заключается изменение внутренней энергии) в литературе не предлагается.

Предлагаемый расчётный подход впервые позволяет увидеть некоторые детали процесса испарения, проясняющие суть изменения внутренней энергии.

Значения C_i и R_i для температуры кипения и для теплоты испарения, рассчитываемые по общей закономерности, носят относительный характер, поскольку между ними при T_k и $H_{исп}$ нет конкретной числовой привязки, так как температура жидкости и пара одинаковая, но характер связи молекул в жидкости и в паре различный. Именно это и послужило установлению ещё одной закономерности, или явления.

Рассмотрим процесс испарения подробнее.

При нагреве жидкости до температуры кипения происходит приближение напряжения сил расталкивания молекул к напряжению сжимающего молекулы внешнего давления. Молекулы, колеблясь, расширяются сами и противостоят усилиям, создаваемым внешним давлением. При превышении этого противостоящего температурного напряжения по отношению к усилию внешнего давления работу по сдерживанию внешнего давления уже способно совершать меньшее количество колеблющихся молекул, и поэтому "лишние" молекулы выводятся из жидкой фазы – испаряются.

Жидкость испаряется и при низкой температуре. В результате хаотических колебательных столкновений некоторая часть молекул приобретает на короткое мгновение даже избыточные энергии, которые затем либо быстро теряет, либо успевает покинуть жидкую фазу – испариться. По мере нагрева лишь увеличивается количество испаряющихся с открытой поверхности молекул. И если пропускная способность открытой поверхности отдавать быстрые молекулы с какого-то момента исчерпывает свои возможности, то с этого момента увеличивается уже не температура, а лишь образуется дополнительная поверхность, отводящая лишние молекулы из жидкой фазы (пузырьки внутри объёма жидкости).

Испаряющаяся молекула, наиболее "раскачанная", легче разрывает связи с соседними молекулами и покидает жидкую фазу. Этот разрыв не может оставить без изменений структуру освободившейся от жидкой фазы молекулы (молекулы в паровой фазе).

Заметим, что теплота испарения – это уже не потенциал (напряжение), как температура или давление. Это – работа, выполняемая молекулами между двумя состояниями (!) – структурами в жидкости и в паре. Поэтому, **мы можем видеть только разницу в энергии между этими состояниями**, которую и показывает наше уравнение.

А это означает, что молекулы при испарении претерпевают перегруппировку зарядов. При этом происходит некоторое перераспределение и по расстояниям, не меняя самой структуры, то есть, порядка связей.

Так же выглядит и обратный процесс при конденсации.

Подобный процесс с изменением характеристик структуры, даже с изменением самой структуры, известен для многих переходов твёрдого тела из одной модификации в другую [5, с. 198, п. 11], например, графит – алмаз. Видимо, это свойственно для всех вариантов фазовых переходов первого рода. Но для процессов испарения, кипения, конденсации таких явлений ранее отмечено не было, так как не существовало расчётных методов, позволяющих это увидеть. Конечно, существуют экспериментальные методы, но это другая тема.

Эта работа по перегруппировке зарядов с изменением индивидуальных расстояний ("**изменение внутренней энергии**" [5, стр.261, п. 4]), в процессе кипения жидкостей, или испарения при соответствующей температуре, равна скрытой теплоте испарения.

В рамках рассмотрения изменения характеристик структуры молекулы работа (затрата энергии) заключается в освобождении зарядов от влияния внешних окружающих её молекул и перемещении (перескоке) зарядов от наружных частей молекулы во внутренние части (и наоборот при конденсации).

Это конкретное явление и его объяснение – связь с теплотой испарения (закономерность) отмечаются впервые.

Формулировка как **явление** (можно – как явление, отражающее закономерность):

*Теоретически установлено неизвестное ранее **явление** в молекулах углеводородов в момент фазового перехода из жидкого состояния в парообразное и обратно, заключающееся в том, что при переходе молекулы из жидкой фазы в паровую или обратно в состоянии, не равном критическому, **происходит относительная перегруппировка зарядов цепеобразующих атомов** (групп атомов) с некоторым изменением расстояний между ними, работа которой и есть теплота испарения.*

Формулировка как закономерность:

Теоретически установлена неизвестная ранее закономерность относительного перераспределения зарядов цепеобразующих атомов (групп атомов) в молекулах углеводов в момент фазового перехода из жидкого состояния в парообразное и обратно, в состоянии, не равном критическому, заключающаяся в том, что работа по перегруппировке зарядов равна теплоте испарения.

Формулировка (второстепенная) как свойство:

Теоретически установлено неизвестное ранее свойство молекул предельных углеводов, заключающееся в том, что при переходе из жидкого состояния в парообразное происходит изменение параметров своей структурной конфигурации – относительная перегруппировка зарядов цепеобразующих атомов (групп атомов), по затратам энергии равная теплоте испарения.

Подобные перегруппировки, известные для многих переходов твёрдого тела из одной модификации в другую, и найденные также для переходов с изменением агрегатного состояния, например – жидкость-пар, теперь справедливы для всех типов переходов, составляющих фазовые превращения первого рода.

Таким образом, изменение внешнего энергетического состояния (окружения), при фазовых переходах первого рода, включая жидкие и паровые фазы, заставляет её скачкообразно перераспределять заряды.

Литература.

1. *Ермолин И. К. Общая закономерность взаимодействия атомов в молекулярных цепях.* <http://tizm.narod.ru/gizn/ssv-oz.pdf>, <http://omdp.narod.ru/gip/ssv-oz.pdf>
2. *Рид, Дж. Праусниц, Т. Шервуд. Свойства газов и жидкостей.* Под ред. Б.И. Соколова. Л-д, "Химия", 1982
3. *Яровой С. С. Методы расчёта физико-химических свойств углеводов.* М., Изд-во "Химия", 1978.
4. *А.Н. Матвеев. Молекулярная физика.* М., Высшая школа, 1987.
5. *Б.М. Яворский и А.А. Детлаф. Справочник по физике.* Гл. ред. физ-мат. лит-ры. М., Наука, 1968.