

§ 13.1. Силы межмолекулярного взаимодействия в газах

1 В § 9.2 отмечалось, что разреженные реальные газы с достаточной степенью точности подчиняются законам идеальных газов. Во всех остальных случаях свойства реальных и идеальных газов различны. Так, например, из уравнения Менделеева—Клапейрона следует, что отношение $\frac{pV_p}{RT}$, называемое коэффициентом сжимаемости, для идеальных газов всегда равно единице. Однако опыты показывают, что коэффициенты сжимаемости для всех газов зависят от давления и температуры. При достаточно высоких давлениях все реальные газы, независимо от их температуры, менее сжимаемы, чем идеальные ($\frac{pV_u}{RT} > 1$).

Экспериментальные исследования удельной теплоемкости, вязкости и других свойств газов показали, что эти свойства тоже более или менее значительно отличаются от соответствующих свойств идеальных газов. Более того, приближенная теория, основанная на законах идеальных газов, часто не в состоянии объяснить даже качественный характер зависимости свойств газов от их параметров состояния.

2 Причина этих трудностей кроется в том, что поведение молекул реальных газов отлично от того, какое приписывается частицам идеальных газов. Во всех телах (твердых, жидких и газообразных) молекулы взаимодействуют друг с другом. Тот факт, что свойства разреженных газов близки к свойствам идеальных газов, свидетельствует о том, что силы взаимодействия между молекулами в сильной степени зависят от расстояния между ними. Эти силы имеют электромагнитную, а также особую квантовую природу. Опыты показывают, что при расстояниях более 10^{-7} см межмолекулярным взаимодействием можно пренебречь.

3. Своеобразные свойства поверхностного слоя жидкостей, которые будут изложены в XIV главе, а также способность твердых тел сопротивляться растяжению приводят к выводу о том, что между молекулами вещества в любом агрегатном состоянии действуют силы взаимного притяжения. Относительно малая сжимаемость сильно уплотненных газов, а также способность жидких и твердых тел сопротивляться сжатию указывают на то, что между молекулами действуют также и силы взаимного отталкивания. Существование, что эти силы действуют одновременно. В противном случае тела не были бы устойчивы. образующие их частицы разлетались бы в разные стороны или «слипались» бы. Из тех же соображений следует, что зависимость сил взаимного притяжения и отталкивания от расстояния r между молекулами должна быть различной. На очень близких

расстояниях преобладают силы отталкивания F_1 , на более далеких — силы взаимного притяжения F_2 , причем

$$F_1 = F_{1r} \frac{r}{r} \quad \text{и} \quad F_2 = F_{2r} \frac{r}{r}, \quad (13.1)$$

где r — радиус-вектор, проведенный в точку нахождения рассматриваемой молекулы из той точки, в которой находится другая молекула, действующая на первую с силами F_1 и F_2 . Проекции F_{1r} и F_{2r} сил F_1 и F_2 на направление вектора r зависят от расстояния r между взаимодействующими молекулами. Примерный характер этих зависимостей показан на рис. 13.1. Результирующая сила

$$F = F_1 + F_2 = F_r \frac{r}{r}, \quad (13.1')$$

причем

$$F_r = F_{1r} + F_{2r}. \quad (13.1'')$$

Характер зависимости F_r от r также показан на рис. 13.1.

При $r = r_0$ силы F_1 и F_2 взаимно уравновешиваются и результирующая сила $F = 0$. Если $r > r_0$, то преобладают силы взаимного притяжения, если $r < r_0$ — преобладают силы отталкивания. Таким образом, r_0 — это то равновесное расстояние между молекулами, на котором они находились бы при отсут-

ствии теплового движения, нарушающего это равновесие

4 Рассмотрим взаимную **потенциальную энергию** w_p двух молекул. Ее можно найти следующим образом. Подсчитаем элементарную работу dA , совершаемую результирующей силой F межмолекулярного взаимодействия¹ при увеличении расстояния между молекулами на dr

$$dA = (F, dr) = F_r dr. \quad (13.2)$$

¹ Сила F зависит от расстояния r между молекулами и направлена вдоль соединяющей их прямой. Поэтому работа этой силы вдоль замкнутой траектории равна нулю $\oint (F, dr) \equiv \oint F_r(r) \cdot dr = 0$. Следовательно, сила F является консервативной, а ее элементарная работа — полным дифференциалом (см § 3.2)

С другой стороны, эта работа совершается за счет уменьшения взаимной потенциальной энергии молекул:

$$dA = -dw_{\pi} \quad (13.2')$$

Из уравнений (13.2) и (13.2') следует

$$dw_{\pi} = -F_r dr \quad (13.3)$$

Интегрируя выражение (13.3) по r от r до ∞ , получим

$$\int_{w_{\pi}}^{w_{\pi\infty}} dw_{\pi} = - \int_r^{\infty} F_r dr$$

или

$$w_{\pi} - w_{\pi\infty} = \int_r^{\infty} F_r dr.$$

На бесконечно большом расстоянии друг от друга молекулы не взаимодействуют. Поэтому взаимную потенциальную энергию $w_{\pi\infty}$ двух бесконечно удаленных друг от друга молекул можно считать равной нулю. Окончательно получим

$$w_{\pi} = \int_r^{\infty} F_r dr \quad (13.4)$$

Интеграл, стоящий справа, можно найти графически, если задана зависимость F_r от r (см. рис. 13.1). Он пропорционален площади, ограниченной кривой $F_r = F_r(r)$, осью r и вертикалью ($r = \text{const}$), соответствующей тому значению r , для которого нужно найти w_{π} . Из рис. 13.1 видно, что при $r > r_0$ взаимная потенциальная энергия отрицательна, так как $F_r < 0$. При $r = r_0$, как видно из уравнения (13.3), $\left(\frac{dw_{\pi}}{dr}\right)_{r=r_0} = -F_r(r_0) = 0$, т. е. w_{π} достигает минимума.

Мы получили важный результат: в состоянии устойчивого равновесия система, состоящая из двух взаимодействующих молекул, обладает минимальной потенциальной энергией. Дальнейшее уменьшение r приводит к увеличению w_{π} и превращению ее из отрицательной в положительную. Характер зависимости взаимной потенциальной энергии двух молекул от расстояния между ними показан на рис. 13.2.

Минимальная величина $w_{\text{мин}}$ потенциальной энергии (рис. 13.2) имеет значение для возможности существования определенного агрегатного состояния вещества. Если $|w_{\text{мин}}| \ll kT$, где kT — удвоенная средняя энергия, приходящаяся на одну степень свободы хаотического теплового движения молекулы (§ 11.5), то вещество находится в газообразном состоянии. Условие $|w_{\text{мин}}| \gg kT$ соответствует твердому состоянию, а $|w_{\text{мин}}| \approx kT$ — жидкому состоянию.

5. Сравнительно слабые силы притяжения, которые действуют между молекулами реального газа на расстояниях порядка 10^{-7} см, называют **ван-дер-ваальсовыми силами** по имени ученого Ван-дер-Ваальса, который впервые получил приближенное уравнение состояния реального газа (см. § 13.2). Различают три типа ван-дер-ваальсовых сил притяжения.

а) **Ориентационные силы**, которые связаны с наличием у молекул, имеющих несимметричное строение (полярные молекулы), так на-

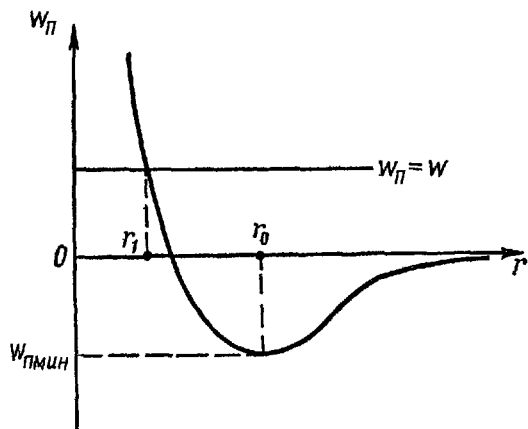


Рис 13.2.

зываемых дипольных электрических моментов p_e . В результате взаимодействия дипольных моментов двух молекул возникает сила притяжения $F_{ор}$.

$$F_{ор} \sim \frac{p_e^4}{kT} \cdot \frac{1}{r^7},$$

где r — расстояние между молекулами. Ориентационные силы играют основную роль в притяжении полярных молекул.

б) Нейтральная (электрически незаряженная) полярная молекула реального газа находится в электрическом поле, которое создает другая полярная молекула. Действие этого поля приводит к смещению в первой молекуле центров тяжести положительных и отрицательных зарядов. Благодаря этому изменяются дипольные электрические моменты молекул и между ними возникают **индукционные силы притяжения** $F_{инд}$:

$$F_{инд} \sim \alpha p_e^2 \cdot \frac{1}{r^7},$$

где α — так называемая поляризуемость молекулы. Остальные обозначения имеют такой же смысл, как и в случае ориентационных сил.

в) Наконец, колебания электронов в данной молекуле (или атоме) могут приводить к возбуждению колебаний электронов в другой молекуле (атоме). Колебания электронов соседних молекул происходят в одинаковой фазе и приводят к притяжению двух молекул (атомов). Такого рода резонансные силы притяжения называют **дисперсионными**. Они играют основную роль при взаимодействии неполярных молекул. Сила дисперсионного притяжения:

$$F_{\text{дисп}} \sim \alpha^2 I \cdot \frac{1}{r^7},$$

где I — первый потенциал ионизации атома (или молекулы), α — ее поляризуемость

Следует отметить, что ван-дер-ваальсовы силы убывают прямо пропорционально седьмой степени расстояния между молекулами ($F \sim \frac{1}{r^7}$). Потенциальная энергия ван-дер-ваальсового притяжения составляет $(0,4 \div 4) \cdot 10^3$ Дж/моль. Сила притяжения F_2 между двумя молекулами, представленная на рис. 13.1, является результирующей всех типов сил притяжения, перечисленных выше.

На расстояниях $r \leq 10^{-8}$ см между молекулами возникает особое квантовое взаимодействие, которое приводит либо к появлению значительных сил отталкивания молекул, либо к сильному притяжению соседних атомов или групп атомов и установлению между ними новых химических (ионных, ковалентных) связей, т. е. к возникновению химической реакции и образованию новых молекул. Силы отталкивания убывают с увеличением r значительно быстрее, чем ван-дер-ваальсовы силы притяжения: $F_1 \sim \frac{1}{r^n}$, где $n \geq 9$.

Теория химической связи атомов в молекуле основана на квантовой механике. Потенциальная энергия химического взаимодействия имеет величину порядка $(0,4 \div 4) \cdot 10^4$ Дж/моль.

6. Для системы, состоящей из двух молекул, силы взаимодействия являются внутренними. Поэтому они не могут изменить полную энергию w системы. Напомним, что w складывается из кинетической энергии молекул w_k и их взаимной потенциальной энергии w_n . Таким образом,

$$dw = dw_k + dw_n = 0. \quad (13.5)$$

Из уравнений (13.3) и (13.5) имеем

$$dw_k = -dw_n = F_r dr. \quad (13.6)$$

При сближении молекул ($dr < 0$) до расстояния r_0 их взаимная потенциальная энергия уменьшается, а кинетическая соответственно увеличивается. Это происходит за счет положительной работы, совершаемой результирующей силой взаимного притяжения между молекулами ($F_r < 0$ при $r > r_0$).

Дальнейшее уменьшение расстояния между молекулами сопряжено с совершением ими работы против результирующей силы F взаимно-

го отталкивания ($F_r > 0$ при $r < r_0$). Следовательно, этот процесс связан с уменьшением кинетической энергии молекул. К моменту максимального сближения молекул ($r = r_1$) вся их кинетическая энергия оказывается полностью израсходованной на совершение работы против сил отталкивания:

$$\omega_{к_1} = 0,$$

а их взаимная потенциальная энергия $\omega_{п}$ совпадает с полной энергией ω :

$$\omega_{п_1} = \omega = \omega_{п} + \omega_{к_1}. \quad (13.7)$$

Из уравнения (13.7) следует, что r_1 равно значению абсциссы точки пересечения кривой $\omega_{п}(r)$ с горизонтальной прямой $\omega_{п} = \omega$ (см. рис. 13.2).

При прочих равных условиях расстояние r_1 тем меньше, чем больше кинетическая энергия молекул, т. е. чем выше температура газа. Однако при малых r потенциальная энергия $\omega_{п}$ очень быстро растет с уменьшением r . Поэтому даже значительное изменение температуры газа вызывает сравнительно небольшое изменение величины r_1 . В первом приближении можно считать, что r_1 зависит только от химической природы газа. Это результат того, что силы взаимного отталкивания между молекулами очень быстро увеличиваются при уменьшении расстояния между ними (рис. 13.1). Расстояние r_1 представляет собой не что иное, как введенный в § 11.4 эффективный диаметр молекул d .

§ 13.2. Уравнение Ван-дер-Ваальса

1. Из сказанного в предыдущем параграфе ясно, что в первом приближении молекулы реального газа можно уподобить абсолютно твердым шарикам с диаметром d , между которыми действуют только силы взаимного притяжения. Учитывая конечные размеры молекул, мы тем самым приближенно принимаем во внимание действие сил взаимного отталкивания между ними

Такая модель газа, принятая голландским физиком Я. Ван-дер-Ваальсом, позволила ему получить уравнение состояния реального газа, более совершенное, чем уравнение Менделеева—Клапейрона.

2. Каждая молекула реального газа имеет объем $\tilde{v} = \frac{1}{6} \pi d^3$. Поэтому молекулы газа движутся в сосуде менее свободно, чем «точечные» молекулы идеального газа. Ван-дер-Ваальс учел собственный объем молекул газа путем замены в уравнении Менделеева—Клапейрона

$$pV_{\mu} = RT$$

полного объема V_{μ} сосуда, занимаемого молекул газа, на так называемый «свободный» объем

$$V_{\mu}^* = V_{\mu} - b, \quad (13.8)$$