



А. Г. Семеновых
А. В. Нефедов

**МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ.
СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА**

Екатеринбург
2021

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Уральский государственный лесотехнический университет»
(УГЛТУ)

А. Г. Семеновых
А. В. Нефедов

МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ. СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Методические указания предназначены
для обучающихся очной и заочной форм обучения

Екатеринбург
2021

Печатается по рекомендации методической комиссии
социально-экономического института

Протокол № 1 от 5 октября 2020 года

Рецензент – А. Ф. Зацепин, канд. техн. наук, доцент
физико-технологического института УрФУ

Редактор Н. В. Рощина
Оператор компьютерной верстки Т. В. Упова

Подписано в печать 07.09.2021

Плоская печать

Заказ №

Формат 60×84 1/16

Печ. л. 1,86

Поз. 20

Тираж 10 экз.

Цена руб. коп.

Редакционно-издательский отдел УГЛТУ
Сектор оперативной полиграфии УГЛТУ

СОДЕРЖАНИЕ

Введение	4
1. Силы Ван-дер-Ваальса. Межмолекулярное взаимодействие	5
2. Потенциалы межмолекулярного взаимодействия	10
Контрольные вопросы	13
Тест	14
3. Реальные газы. Уравнение Ван-дер-Ваальса	15
4. Изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса	18
5. Экспериментальное обоснование уравнения Ван-дер-Ваальса	21
6. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса	23
Контрольные вопросы	26
Тест	27
Заключение	28
Библиографический список	30

ВВЕДЕНИЕ

Межмолекулярное взаимодействие, или силы Ван-дер-Ваальса, проявляются на малых расстояниях в отсутствии перекрывания электронных оболочек. Силы притяжения Ван-дер-Ваальса действуют в газообразных веществах и жидкостях, а также между молекулами молекулярных кристаллов. Эти силы имеют электрическую природу и являются результатом действия трех эффектов – ориентационного, индукционного и дисперсионного.

При перекрывании электронных оболочек начинают действовать межмолекулярные силы отталкивания.

Много явлений в природе можно объяснить действием сил Ван-дер-Ваальса. Например, способность гекконов передвигаться по вертикальным поверхностям. Так же межмолекулярным взаимодействием объясняются такие явления, как поверхностное натяжение, существование колец Сатурна, слипание двух кусков стекла и многое другое.

Целью данной работы является обобщение экспериментальных и теоретических сведений по вопросу природы и применению знаний о силах Ван-дер-Ваальса.

1. СИЛЫ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА. МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

Всем, кто хоть немного знаком с основами физики, известно, что атомы состоят из положительно заряженного ядра и отрицательно заряженных электронов и одноименные заряды отталкиваются, а разноименные – притягиваются.

Именно эти два факта определяют существование межмолекулярных сил.

Впервые понятие «межмолекулярное взаимодействие» в XIX в. ввел Ян Ван-дер-Ваальс для объяснения свойств жидкостей и реальных газов. Он предположил, что на небольших расстояниях r между молекулами начинают действовать силы отталкивания, которые с увеличением расстояния переходят в силы притяжения. Именно эти представления легли в основу уравнения состояния реального газа (так называемого уравнения Ван-дер-Ваальса). Сегодня уже доказано, что межмолекулярное взаимодействие имеет электромагнитную природу и проявляется как силы притяжения, которые бывают ориентационные, индукционные и дисперсионные, и силы отталкивания.

Рассмотрим силы притяжения и ориентационные силы.

Если вещество состоит из полярных молекул, т. е. из молекул, имеющих отличный от нуля дипольный момент, то в нем действуют ориентационные силы притяжения. Очевидно, что сила притяжения между полярными молекулами будет максимальна в случае, если их дипольные моменты расположены вдоль одной линии (рис. 1).

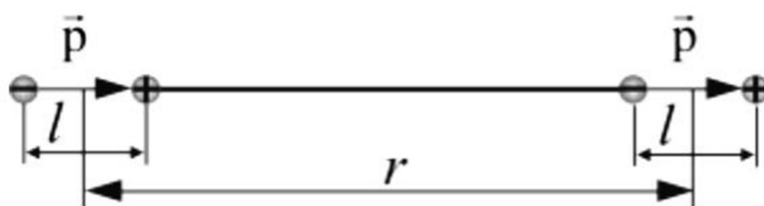


Рис. 1. Взаимодействие диполей

Из рис. 1 видно, что расстояние между разноименными зарядами меньше, чем расстояние между одноименными. Таким образом, сила притяжения диполей больше силы их отталкивания. Очевидно, что сила притяжения диполей зависит от их взаимной ориентации. Именно поэтому такие силы называются ориентационными. Так как при любой температуре выше абсолютного нуля молекулы участвуют в тепловом движении, ориентация диполей постоянно меняется. Проведенные расчеты показали, что среднее значение силы по всем возможным ориентациям имеет определенную величину, которая отлична от нуля. Потенциальная энергия

ориентационного межмолекулярного взаимодействия обратно пропорциональна расстоянию между молекулами в шестой степени:

$$U_{\text{ор}}(r) \sim \frac{p_1 p_2}{r^6}, \quad (1)$$

где p_1 и p_2 – дипольные моменты взаимодействующих молекул; r – расстояние между ними.

Таким образом, сила ориентационного взаимодействия обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между диполями ($F_{\text{ор}} \sim r^{-7}$). Видно, что эта сила $F_{\text{ор}}$ уменьшается с ростом расстояния гораздо быстрее, чем сила кулоновского взаимодействия зарядов ($F_{\text{кул}} \sim r^{-2}$).

Рассмотрим второй вид сил притяжения, которые возникают между полярной и неполярной молекулами. Такие силы будем называть индукционные (или поляризационные) силы.

Так как в полярной молекуле центры положительных и отрицательных зарядов не совпадают, такая молекула создает электрическое поле, которое влияет на неполярную молекулу, в которой центры положительных и отрицательных зарядов совпадают. В электрическом поле полярной молекулы неполярная молекула поляризуется, т. е. положительные заряды молекулы смещаются по направлению внешнего поля, а отрицательные заряды – против. Таким образом, у неполярной молекулы появляется (индуцируется) дипольный момент.

Потенциальная энергия индукционного межмолекулярного взаимодействия в этом случае будет пропорциональна дипольному моменту p_1 полярной молекулы и коэффициенту α_2 (называемому поляризуемостью), характеризующему способность неполярной молекулы поляризоваться:

$$U_{\text{инд}}(r) \sim \frac{p_1 \alpha_2}{r^6}. \quad (2)$$

Эта энергия называется индукционной. Сила индукционного взаимодействия так же, как и сила ориентационного взаимодействия, обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между молекулами ($F_{\text{инд}} \sim r^{-7}$).

Рассмотрим теперь взаимодействие двух неполярных молекул. Между ними будет действовать дисперсионное межмолекулярное взаимодействие. Такой тип взаимодействия называется дисперсионным, так как дисперсия света в веществе объясняется теми же свойствами атомов и молекул, что и данное взаимодействие.

Для того чтобы объяснить природу данного взаимодействия, необходимо использовать законы квантовой механики, поэтому данный вид взаимодействия был описан значительно позже первых двух. Напомним,

что в атомах электроны сложным образом движутся вокруг ядер и средний по времени дипольный момент неполярной молекулы (которая состоит из атомов) равен нулю. Но, очевидно, что в каждый конкретный момент времени электроны занимают какое-то определенное положение. Следовательно, мгновенное значение дипольного момента у любого атома отлично от нуля. Такой мгновенный диполь создает собственное мгновенное электрическое поле, которое поляризует соседние молекулы или атомы. Таким образом можно наблюдать взаимодействие мгновенных диполей. Очевидно, что энергия взаимодействия между такими неполярными молекулами есть усредненный результат взаимодействия всех возможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они индуцируют в соседних молекулах. Доказано, что потенциальная энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия так же обратно пропорциональна шестой степени расстояния между молекулами, т. е.

$$U_{\text{дисп}}(r) \sim \frac{\alpha_1 \alpha_2}{r^6}, \quad (3)$$

где α_1 и α_2 – поляризуемости первой и второй молекул.

Сила дисперсионного взаимодействия, как и два других вида сил межмолекулярного притяжения, обратно пропорциональна седьмой степени расстояния между молекулами ($F_{\text{дисп}} \sim r^{-7}$). Очевидно, что силы дисперсионного взаимодействия действуют между атомами и молекулами любого вещества, так как их появление не зависит от особенностей молекул. В любом атоме электроны движутся по стационарным орбитам в независимости, в состав какой молекулы эти атомы входят, т. е. полярные это молекулы или неполярные, есть ли у этих атомов (молекул) постоянные дипольные моменты или нет.

Стоит отметить, что обычно дисперсионные силы превосходят по величине ориентационные и индукционные. Например, для полярных молекул монооксида углерода (СО), йодоводорода (HI) или бромоводорода (HBr) силы дисперсионного взаимодействия на порядок и даже на два превосходят ориентационные и индукционные. И только при взаимодействии молекул с достаточно большими дипольными моментами силы ориентационного взаимодействия в несколько раз могут превышать дисперсионные силы (для молекул воды $F_{\text{ор}} \approx 3F_{\text{дисп}}$). Обратим внимание на то, что все три типа межмолекулярного взаимодействия одинаково убывают с расстоянием. Таким образом, потенциальная энергия притяжения будет

$$U = U_{\text{ор}} + U_{\text{инд}} + U_{\text{дисп}} \sim \frac{1}{r^6}. \quad (4)$$

Теперь рассмотрим силы отталкивания, которые действуют между молекулами на очень малых расстояниях. Они возникают, когда

перекрываются электронные оболочки атомов, входящих в состав молекул. Напомним, что одноименные заряды отталкиваются и согласно квантовомеханическому принцип Паули невозможно проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Эксперименты показывают, что силы отталкивания, возникающие при сближении молекул, сильно зависят от индивидуальных свойств молекул. Хорошо согласуется с данными экспериментов предположение, что потенциальная энергия сил отталкивания $U_{от}$ обратно пропорциональна расстоянию между молекулами в двенадцатой степени $U_{от} \sim r^{-12}$, соответственно сила отталкивания зависит от расстояния по закону $F_{от} \sim r^{-13}$.

Если принять, что потенциальная энергия молекул стремится к нулю при большом удалении молекул друг от друга, т. е. $U(r) = 0$ при $r \rightarrow \infty$, и учесть, что потенциальная энергия притяжения r^{-6} , а энергия отталкивания пропорциональна r^{-12} , то кривая потенциальной энергии $U(r)$ будет иметь вид, показанный на рис. 2.

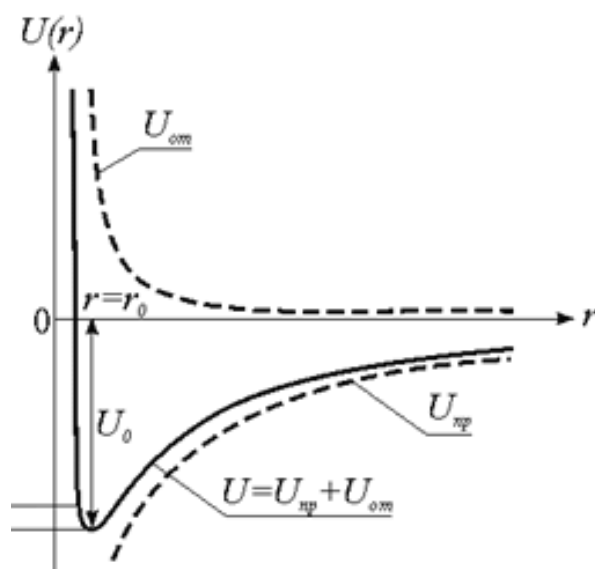


Рис. 2. Потенциальная энергия межмолекулярного взаимодействия

Так как значение силы связано с градиентом потенциальной энергии, минимуму потенциальной энергии будет соответствовать расстояние, на котором сила взаимодействия молекул друг с другом будет равна нулю.

Учитывая огромное разнообразие молекул в природе, невозможно точно рассчитать зависимость потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия, даже используя законы квантовой механики. До последнего времени не удавалось и экспериментально измерить силу взаимодействия на межмолекулярных расстояниях, но об этом будет сказано далее. Следовательно, необходимо подобрать такую формулу для потенциальной энергии $U(r)$, чтобы выполненные с ее помощью расчеты хорошо бы согласовались с экспериментом.

Итак, силы притяжения бывают трех видов. Ориентационный эффект наблюдается в полярных веществах и вызван диполь-дипольным взаимодействием. Индукционные силы притяжения связаны с поляризацией молекул неполярного вещества диполями окружающей среды. Самым универсальным является дисперсионный эффект, который имеет квантово-механическую природу и вызван синхронизацией движения мгновенных диполей взаимодействующих частиц.

При дальнейшем сближении молекул вследствие перекрывания электронных оболочек возникают силы отталкивания, которые гораздо сильнее убывают с увеличением расстояния.

Примеры сил притяжения представлены на рис. 3.

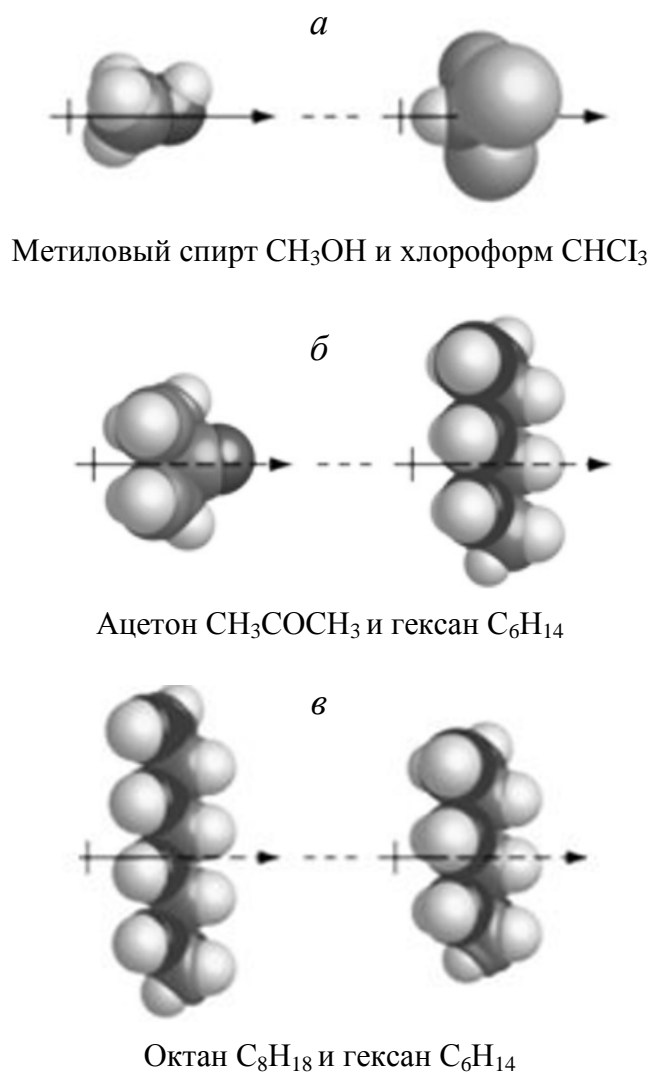


Рис. 3. Примеры сил притяжения:

- a* – пример ориентационного (диполь-дипольного) взаимодействия;
- б* – пример индукционного (постоянный диполь и наведенный диполь) взаимодействия;
- в* – пример дисперсионного (наведенный диполь-наведенный диполь) взаимодействия

2. ПОТЕНЦИАЛЫ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ

Для расчета сил, которые действуют между молекулами вещества, применяются различные модели потенциалов межмолекулярного взаимодействия $U(r)$, где r – расстояние между молекулами.

Адекватный выбор вида потенциала взаимодействия является одним из главных условий правильного моделирования свойств рассматриваемой системы. Существует два базовых подхода к описанию молекулярно-динамической модели изучаемой системы: классический и квантово-механический. Первый рассматривает атомы как материальные точки, которые имеют массу и заряд, но не учитывает внутреннюю сложную структуру атома. При этом взаимодействие атомов и молекул описывают формулами, полученными эмпирически и содержащими несколько параметров, определяемых экспериментально. Этот подход позволяет описывать устойчивые состояния изучаемой системы, рассматривать особенности протекания фазовых переходов. Квантово-механический подход учитывает электронную структуру атомов и позволяет более точно описывать процессы, протекающие в системе.

Рассмотрим несколько видов потенциалов межмолекулярного взаимодействия.

Простейшим видом потенциала межмолекулярного взаимодействия является потенциал вида бесконечной ступеньки. В модели, описываемой данным потенциалом, считается, что молекулы (атомы) не взаимодействуют на расстояниях, превышающих определенное значение и не могут «сильно» сближаться (рис. 4).

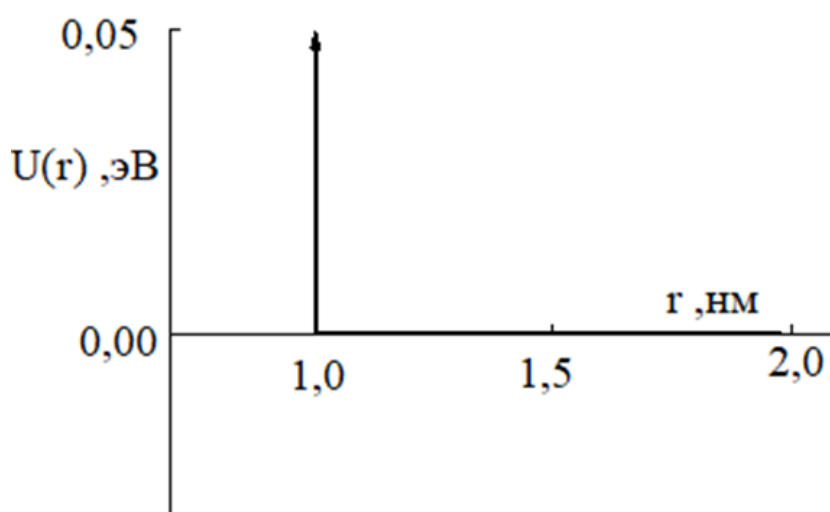


Рис. 4. Потенциал – бесконечная ступенька

Если бы молекулы в веществе взаимодействовали таким образом, то атомно-силовой микроскоп определял бы «точный» атомный профиль поверхности.

Так же можно использовать более сложный потенциал, который учитывает притяжение, но не учитывает отталкивание. Такой потенциал моделирует взаимодействие с абсолютно твердой стенкой и иногда используется в теоретических расчетах (рис. 5).

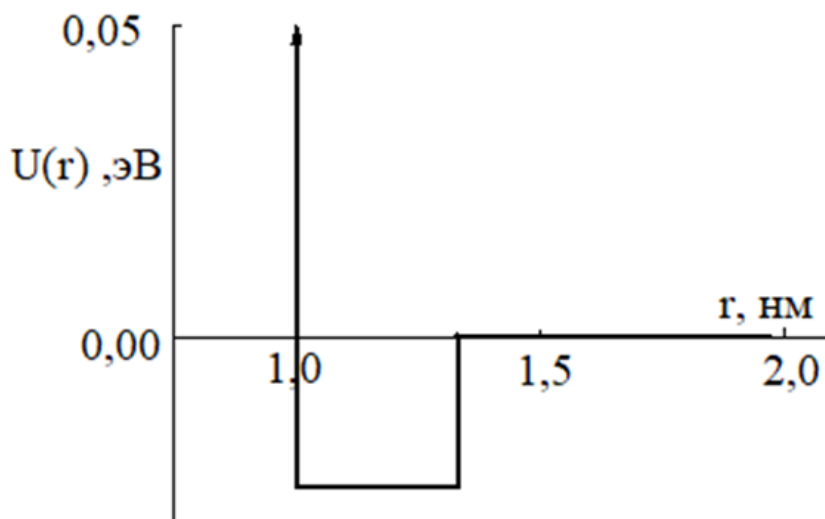


Рис. 5. Потенциал стенки с притяжением

Простейшим двухчастичным потенциалом, хорошо описывающим взаимодействие Ван-дер-Ваальса, является потенциал Леннарда-Джонса:

$$U(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right], \quad (5)$$

где ε – энергетическая константа, определяющая глубину потенциальной ямы;

σ – масштабная константа.

Первое слагаемое в этой формуле эмпирическое и описывает силы отталкивания, действующие между молекулами на малых расстояниях. Второе отвечает за силу притяжения и получено из рассмотрения электростатического взаимодействия дипольных молекул (рис. 6).

На рис. 6 $R_c = \sqrt[6]{2}\sigma$ – положение равновесного состояния. Обычно для облегчения вычислений потенциал Леннарда-Джонса на расстояниях от $2,5\sigma$ до $5,5\sigma$ считают равным нулю.

Заметим, что данный потенциал хорошо описывает свойства инертных газов.

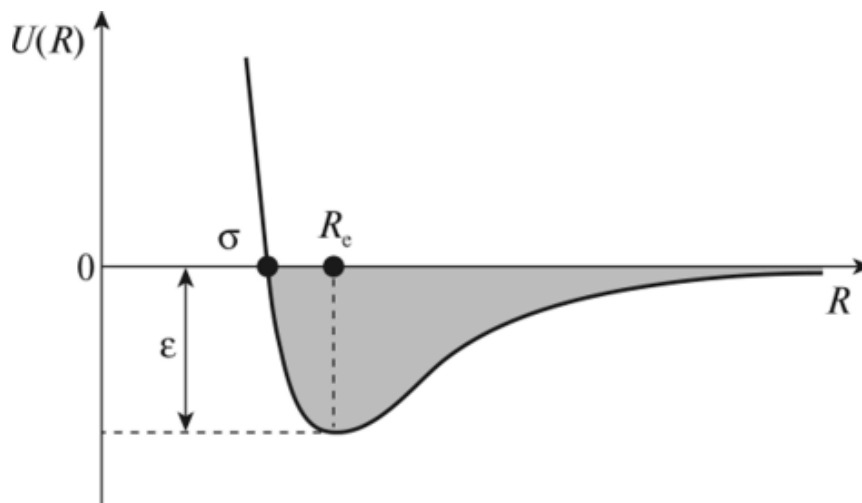


Рис. 6. Потенциал Леннарда-Джонса

В табл. 1 приведены значения констант потенциала Леннарда-Джонса для некоторых веществ. Напомним, что константы получены эмпирически.

Таблица 1

Значения постоянных потенциала Леннарда-Джонса

Газы	$\sigma, 10^{-10} \text{ м}$	$\epsilon/k_B, \text{ К}$
Ne	2,74	36,2
Ar	3,4	121,0
Kr	3,65	163,0
Xe	3,98	232,0

Примечание: k_B – постоянная Больцмана.

Для более сложных систем, например органических молекул, необходимо учитывать внутримолекулярные связи.

Полный потенциал межмолекулярного взаимодействия для сложных систем обязательно включает электростатическое взаимодействие в виде кулоновского потенциала.

Заметим, что потенциал Леннарда-Джонса не может адекватно описывать кристаллы с ковалентными связями, а учет таких связей необходим для стабилизации кристаллической решетки.

Итак, межмолекулярное взаимодействие – это взаимодействие между электрически нейтральными молекулами или атомами. Именно оно определяет основные свойства реальных газов, жидкостей и молекулярных кристаллов. Межмолекулярное взаимодействие сильно зависит от расстояния r между молекулами и описывается потенциальной энергией взаимодействия $U(r)$ (потенциалом межмолекулярного взаимодействия), точный вид которого можно определить только экспериментально.

Контрольные вопросы

1. Что называют межмолекулярным взаимодействием?
2. Перечислите все виды межмолекулярных сил притяжения.
3. Как зависит от расстояния потенциальная энергия ориентационного межмолекулярного взаимодействия?
4. О каком взаимодействии идет речь в случае притяжения полярной и неполярной молекулы?
5. Как называют силы притяжения, которые обычно превосходят другие виды сил притяжения на порядок и даже два?
6. Как зависит от расстояния сила межмолекулярного отталкивания?
7. Чему равна сила взаимодействия молекул, на расстоянии, соответствующем минимуму потенциальной энергии?

Примечание: для получения зачета по теме зайдите на сайт ЭИОС УГЛТУ и пройдите тест по данной главе. Зачет ставится при результате $\geq 80\%$.

Тест

1. К силам межмолекулярного притяжения относятся (выберите один или несколько правильных ответов):
 - a) ориентационные;
 - b) интерференционные;
 - c) индукционные;
 - d) дисперсионные;
 - e) дифракционные.
2. Потенциальная энергия межмолекулярного притяжения зависит от расстояния по закону:
 - a) r^{-12} ;
 - b) r^{-10} ;
 - c) r^{-8} ;
 - d) r^{-6} ;
 - e) r^{-4} .
3. Силы притяжения двух неполярных молекул называют:
 - a) ориентационные;
 - b) интерференционные;
 - c) индукционные;
 - d) дисперсионные;
 - e) дифракционные.
4. Сила межмолекулярного отталкивания зависит от расстояния по закону:
 - a) r^{-15} ;
 - b) r^{-13} ;
 - c) r^{-11} ;
 - d) r^{-8} ;
 - e) r^{-6} .
5. Как называется формула, наиболее часто используемая для расчета потенциальной энергии межмолекулярного взаимодействия?
 - a) потенциал Леннарда-Джонса;
 - b) уравнение Менделеева-Клайперона;
 - c) потенциал диполя;
 - d) уравнение Эйнштейна;
 - e) потенциал Морзе.

3. РЕАЛЬНЫЕ ГАЗЫ. УРАВНЕНИЕ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Основным условием, при выполнении которого газ называют идеальным, является отсутствие взаимодействия между молекулами газа. Уравнение Клапейрона-Менделеева, полученное для описания идеального газа, достаточно хорошо описывает реальный газ, находящийся при высоких температурах и низких давлениях. Конечно, газ должен находиться в состоянии достаточно далеко от условий конденсации. Очевидно, что не любой реальный газ удовлетворяет вышеизложенным условиям и тогда необходимо учитывать потенциальную энергию взаимодействия молекул газа.

Одним из первых и самых простых уравнений состояния, описывающих реальный, а точнее неидеальный, газ, является уравнение, предложенное в 1873 г. Яном Ван-дер-Ваальсом, голландским физиком, лауреатом Нобелевской премии по физике в 1910 г. Это уравнение вводит поправки на давление и объем и имеет вид

$$\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)(V - bv) = \nu RT, \quad (6)$$

где a и b – постоянные для данного газа, определяемые экспериментально.

Для различных газов постоянные a и b различны. Значение универсальной газовой постоянной R такое же, как и для идеального газа. Данный вид уравнения состояния для реального газа имеет и экспериментальные, и теоретические обоснования. Рассмотрим сначала теоретические обоснования.

Как говорилось выше, на молекулы реального газа действуют межмолекулярные силы притяжения и отталкивания. Эти силы действуют на малых расстояниях и силы притяжения убывают медленнее, чем силы отталкивания. Отметим также, что силы притяжения возникают между молекулой и ее ближайшим окружением. В то время как силы отталкивания возникают при столкновении двух молекул, а точнее при перекрытии их электронных оболочек.

Если молекула находится в объеме, т.е. окружена соседями, силы притяжения для каждой отдельной молекулы будут скомпенсированы. На молекулы, находящиеся в тонком слое около стенки сосуда, действует некомпенсированная сила притяжения со стороны молекул, находящихся «внутри» объема. Очевидно, что эта сила направлена внутрь газа и создает добавочное давление. Это давление принято называть внутренним давлением. Сила давления, действующая на элемент слоя газа вблизи поверхности, очевидно пропорциональна числу молекул газа в этом элементе. Также эта сила пропорциональна числу молекул в слое газа, который примыкает к данному элементу поверхностного слоя. Радиус действия сил

притяжения определяет толщину данных слоев. Если увеличить концентрацию молекул газа в n раз, то давление газа, т.е. сила притяжения, приходящаяся на единицу площади слоя около поверхности, возрастет в n^2 раз. Следовательно, величина внутреннего давления пропорциональна квадрату концентрации молекул газа. Для полного давления внутри газа P' можно записать:

$$p' = p + \frac{a_0 N^2}{V^2}, \quad (7)$$

где p – давление газа, оказываемое на стенку сосуда;

a_0 – постоянная, задаваемая физико-химическими свойствами молекул газа;

N – число молекул газа в объеме V .

Отношение N/V равно по определению концентрации молекул газа в системе. Учитывая, что количество вещества $\nu = N/N_A$ (N_A – постоянная Авогадро), можно ввести новую постоянную

$$a = a_0 N_A^2. \quad (8)$$

Тогда имеем

$$p' = p + \frac{av^2}{V^2}. \quad (9)$$

Таким образом, мы получили вид поправки к давлению. Данная поправка учитывает наличие в системе сил притяжения. Заметим, что при этом в уравнении появилась новая константа a , которая определяется свойствами газа.

Введем теперь поправку, которая связана с действием сил отталкивания в системе. Так как силы отталкивания возникают при столкновениях молекул (атомов), будем считать, что они являются парными. Таким образом, эта сила в отличие от сил притяжения не зависит от концентрации молекул газа. Второе отличие от действия сил притяжения связано с тем, что столкновения, в ходе которых возникают силы отталкивания, возникают во всем объеме газа, а не только в околоповерхностном слое. Следовательно, в случае проявления сил отталкивания невозможно рассматривать молекулы (атомы) как материальные точки, т.е. пренебрегать их размерами. Необходимо ввести вторую поправку, которая учитывает объем, занимаемый самими молекулами. Очевидно, что величина этой поправки будет пропорциональна числу молекул N , а также определяться их физическими и химическими свойствами. Следовательно, свободный от молекул объем V' можно вычислить по формуле

$$V' = V - b_0 N, \quad (10)$$

где b_0 – коэффициент, зависящий от свойств газа.

Введем обозначение

$$b = b_0 N_A. \quad (11)$$

Мы получим

$$V' = V - bv. \quad (12)$$

Так как уравнение Ван-дер-Ваальса является эмпирическим, коэффициент b , так же как и коэффициент a , определяются экспериментально.

Запишем уравнение Клапейрона-Менделеева, которое описывает состояние идеального газа, т. е.

$$pV = \nu RT. \quad (13)$$

И теперь заменим произведения pV на произведение $p'V'$, получим

$$pV = \left(p + \frac{av^2}{V^2} \right) (V - bv). \quad (14)$$

Данное уравнение называют уравнением Ван-дер-Ваальса.

Отметим, что константы a и b достаточно малы. Приведем их значения для некоторых веществ.

Таблица 2

Постоянные a и b для некоторых веществ

Газы	a , Н*м ⁴ /моль ²	b , м ³ /моль, 10 ⁻³
НСl	0,092	0,020
H ₂	0,019	0,022
He	0,004	0,024
H ₂ O	0,565	0,031
O ₂	0,140	0,032
N ₂	0,139	0,039
CO ₂	0,372	0,043

Отметим, что учет поправки, связанной с действием сил притяжения, сделало уравнение состояния кубическим относительно объема. И число постоянных, являющихся его параметрами, увеличилось до трех. Как известно из курса математики, кубическое уравнение всегда имеет три корня. Причем имеют место два случая: либо все три корня действительны, либо два корня мнимые и только один корень действительный. Для того чтобы наглядно продемонстрировать эти два случая, построим изотермы.

4. ИЗОТЕРМЫ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Проанализируем изотермы уравнения Ван-дер-Ваальса, т. е. построим зависимости давления p от объема V при постоянной температуре.

Умножив уравнение Ван-дер-Ваальса (15) на V^2 и раскрыв скобки, получаем

$$pV^3 - (RT + bP)vV^2 + av^2V - av^3 = 0. \quad (15)$$

Как говорилось выше, данное уравнение является кубическим относительно V и коэффициенты в уравнении действительны, следовательно, это уравнение имеет либо один, либо три действительных корня. Таким образом, изобара $p = \text{const}$ пересекает построенную кривую $p = p(V)$ в одной или трех точках (рис. 7).

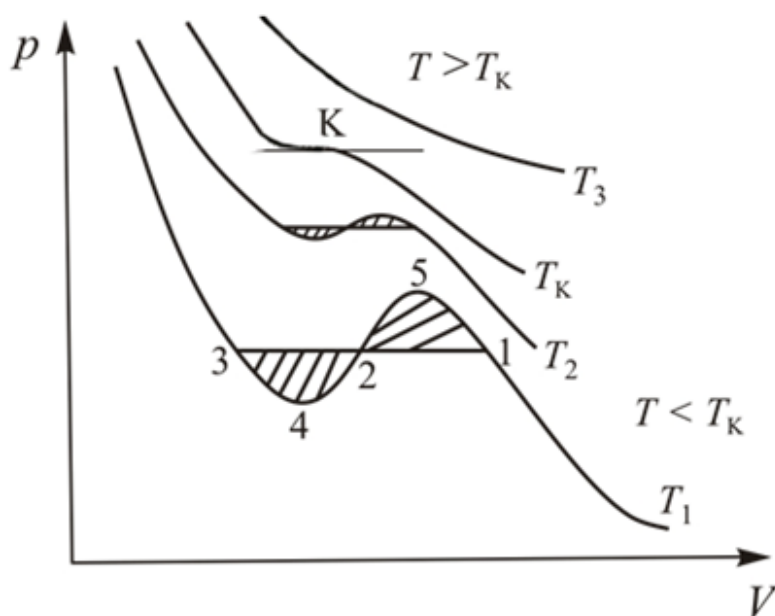


Рис. 7. Изотермы Ван-дер-Ваальса

Из рис. 7 видно, что с повышением температуры происходит переход от немонотонной зависимости $p = p(V)$, имеющей максимум и минимум, к монотонной функции. Изотерма при температуре $T_{кр}$, которая разделяет немонотонные $T < T_{кр}$ и монотонные $T > T_{кр}$ изотермы, соответствует изотерме при критической температуре. При температуре выше критической зависимость $p = p(V)$ является однозначной монотонной функцией объема. Это означает, что в этой области температур вещество находится только в одном, газообразном состоянии, т. е. совпадает с изотермой идеального газа. При температурах ниже критической такой однозначности нет, т. е. существует возможность перехода вещества из газообразного в жидкое состояние, и наоборот. На участке 425 изотермы, соответствующей температуре T_1 , давление в системе растет с увеличением объема, т. е. $(dp/dV) > 0$

(функция возрастает). Этот участок не имеет физического смысла. В области, где изотерма делает зигзагообразный изгиб, изобара пересекает ее три раза, т. е. имеется три значения объема V при одинаковых значениях параметров p и T . Это соответствует существованию трех действительных корней уравнения Ван-дер-Ваальса. Данное состояние является неустойчивым и, следовательно, эта область не может устойчиво существовать. В областях 34 и 51 давление убывает с увеличением объема ($dp/dV < 0$), что является необходимым, но не достаточным условием устойчивого равновесия. Эксперименты показывают, что система переходит из области устойчивого состояния *газ* в область устойчивого состояния *жидкость* через двухфазное состояние *газ–жидкость* по прямой 123.

При медленном сжатии, начиная с точки 1, система распадается на две фазы – жидкость и газ. Заметим, что плотности газа и жидкости остаются при таком сжатии постоянными и равными их значениям в точках 3 и 1 соответственно. Очевидно, что при сжатии количество вещества газообразной фазы постоянно уменьшается, а жидкой фазы соответственно увеличивается. При достижении точки 3 все вещество переходит в жидкое состояние.

Особый интерес представляет точка К на критической изотерме. Эту точку называют критической и соответственно значения $p_{кр}$, $V_{кр}$ и $T_{кр}$ в этой точке называются критическими параметрами. Очевидно, что этой точке соответствуют три одинаковых корня уравнения Ван-дер-Ваальса. Другими словами, эта точка является как точкой экстремума, в которой первая производная равна нулю, т. е.

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_{T=T_{кр}} = 0, \quad (16)$$

так и точкой перегиба, в которой вторая производная равна нулю, будет

$$\left(\frac{\partial^2 p}{\partial V^2}\right)_{T=T_{кр}} = 0. \quad (17)$$

Решая уравнение Ван-дер-Ваальса с учетом этих двух условий, легко получить значения критических параметров:

$$p_{кр} = \frac{1}{27} \frac{a}{b^2}; \quad V_{кр} = 3b; \quad T_{кр} = \frac{8}{27} \frac{a}{Rb}. \quad (18)$$

Выше, в табл. 2, были приведены значения констант a и b для некоторых газов. Используя эти значения, легко рассчитать критические параметры для этих веществ (табл. 3).

Таблица 3

Критические параметры газов

Газы	$p_{кр}, 10^5 \text{ Па}$	$V_{кр}, 10^{-3} \text{ м}^3/\text{МОЛЬ}$	$T_{кр}, \text{ К}$
HCl	86,0	0,060	324,6
H ₂	13,2	0,065	33,2
He	2,34	0,058	5,2
H ₂ O	225,0	0,055	647,3
O ₂	51,4	0,075	154,3
N ₂	34,8	0,090	126,0
CO ₂	75,0	0,096	304,1

Рассмотрим теперь экспериментальные данные, проверяющие достоверность выводов, полученных теоретически.

5. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОСНОВАНИЕ УРАВНЕНИЯ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Обратимся к обоснованиям уравнения состояния реального газа, полученным экспериментально. На рисунке показан вид экспериментальных изотерм, который характерен для многих веществ (рис. 8).

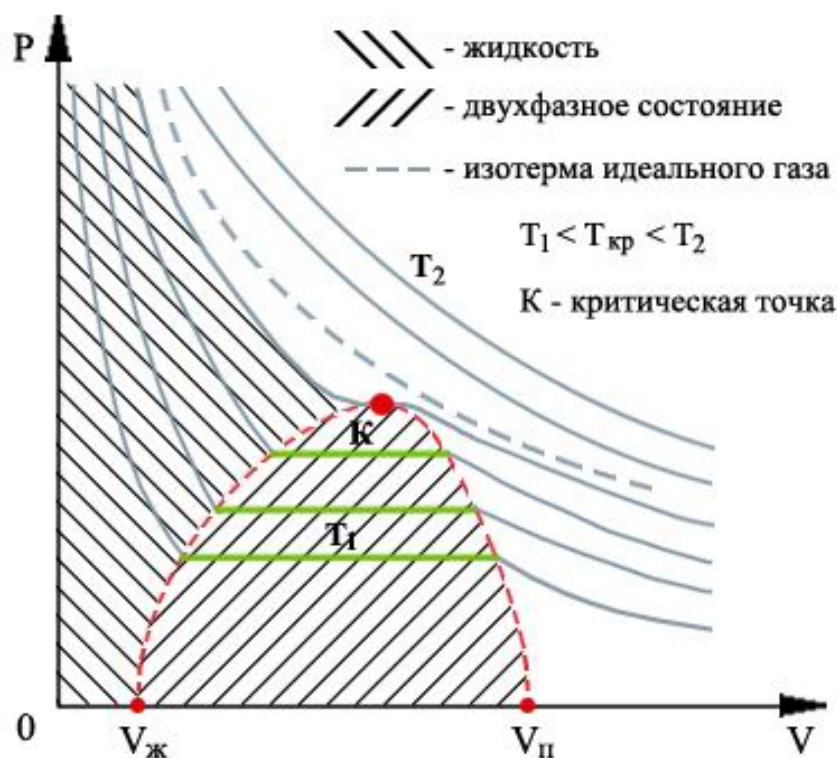


Рис. 8. Изотермы реального газа

На изотермах реального газа присутствует горизонтальный участок, который заменяет зигзагообразный участок на изотермах газа Ван-дер-Ваальса, полученных теоретически. Справа от горизонтального участка экспериментальная кривая с уменьшением объема монотонно растет. Этот участок соответствует сжатию реального газа без изменения температуры. Очевидно, что горизонтальный участок отвечает сжижению газа, причем этот процесс при данной температуре идет при постоянном давлении, т. е. на этом участке система двухфазная – жидкость–газ. Слева от горизонтального участка изотерма опять монотонно убывает, весь газ перешел в жидкость, и система стала однофазной. На этом участке при уменьшении объема давление резко растет. Известно, что для жидкостей размеры молекул сравнимы с межмолекулярными расстояниями. Отметим, что именно этот участок экспериментальной изотермы достаточно сильно отличается от соответствующего, описанного уравнением Ван-дер-Ваальса.

Для получения экспериментальных изотерм рассматривают сжатие газа при постоянной температуре в системе, в которую входит сосуд с поршнем и манометр.

Во второй половине XIX в. ирландский физик-химик Томас Эндрюс построил семейство изотерм для углекислого газа. Он показал, что данный газ остается в газообразной фазе при любом давлении, если процесс сжатия происходит при температуре выше $31,1^{\circ}\text{C}$. Если же сжимать газ при более низкой температуре, то при значительном давлении он перейдет жидкую фазу.

Ученые экспериментаторы первой половины XIX в. ввели понятие абсолютных газов. Такие газы, по их мнению, не могли быть переведены в жидкую фазу ни при каких условиях. Однако последующие опыты показали, что любой газ можно перевести в жидкую фазу при соответствующих условиях (при достаточно высоком давлении и достаточно низкой температуре). Например, критическая температура гелия очень низкая. Она составляет $5,2\text{ K}$, в привычной нам шкале Цельсия эта температура чуть ниже -268°C , поэтому долгое время этот газ считали абсолютным. Следовательно, для таких газов, как гелий, водород, кислород и азот критические температуры достаточно низкие. С другой стороны, такие вещества, как вода или ртуть, имеющие критические температуры 647 K и 1820 K соответственно, при комнатных температурах порядка 290 K существуют в двух фазах и в жидкой, и в газообразной. Именно поэтому появились такие понятия, как «водяной пар» или «пары ртути». На сегодняшний день с исчезновением термина «абсолютный газ» исчезло и различие понятий «пар» и «газ».

6. ВНУТРЕННЯЯ ЭНЕРГИЯ ГАЗА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА

Напомним, что, согласно основным положениям молекулярно-кинетической теории, все вещества состоят из частиц, которые постоянно хаотически движутся, т. е. обладают кинетической энергией и взаимодействуют, т. е. обладают потенциальной энергией. Под внутренней энергией системы мы понимаем суммарную кинетическую и потенциальную энергию частиц, входящих в состав системы. В случае идеального газа, в котором отсутствует взаимодействие между частицами, во внутреннюю энергию дает вклад только кинетическая энергия движения молекул или атомов вещества.

Для определения внутренней энергии газов Ван-дер-Ваальса будем рассматривать адиабатический процесс. Пусть над системой с газом Ван-дер-Ваальса проводится процесс без теплообмена с окружающей средой. Тогда, согласно первому закону термодинамики:

$$dU + \delta A = 0, \quad (19)$$

т. е. изменение его внутренней энергии можно записать в виде

$$dU = -\delta A = -pdV. \quad (20)$$

При тех же условиях изменение внутренней энергии идеального газа можно было бы рассчитать по формуле

$$U' = -P' dV' \quad (21)$$

Подставим в формулу (21) выражения (9) и (12), получаем

$$dU' = -\left(p + \frac{av^2}{V^2}\right)d(V - bv) = -pdV - \frac{av^2}{V^2}dV. \quad (22)$$

Заметим, что первое слагаемое PdV в правой части формулы (22) равно изменению внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса, следовательно:

$$dU = dU' + \frac{av^2}{V^2}dV. \quad (23)$$

После интегрирования выражения (23) получаем

$$U = U' + \frac{av^2}{V} + const. \quad (24)$$

Произвольную константу интегрирования определяем из граничных условий и считаем равной нулю, так как при $a = 0$ формул расчета внутренних энергий газа Ван-дер-Ваальса и идеального газа должна совпасть:

$$U = U'.$$

Вспомним, что внутреннюю энергию идеального газа можно найти, используя формулу

$$U = \nu C_V T. \quad (25)$$

Тогда для вычисления внутренней энергии газа Ван-дер-Ваальса получим выражение

$$U = \nu C_V T - \frac{av^2}{V}. \quad (26)$$

Из полученного выражения видно, что внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса определяется не только его температурой, как в случае с идеальным газом, но объемом, который данный газ занимает. Следовательно, в ходе изотермических процессов в системе с газом Ван-дер-Ваальса будет меняться его внутренняя энергия и, следовательно, в таких процессах подведенное к газу количество теплоты не будет равно совершенной газом работе.

Напомним еще раз, что внутренняя энергия идеального газа определяется только кинетической энергией его молекул, а для газа Ван-дер-Ваальса большое значение имеет потенциальная энергия, связанная с действием сил притяжения и отталкивания.

Согласно первому закону термодинамики внутреннюю энергию газа можно менять, подводя газу некоторое количество теплоты или совершая над ним механическую работу. Согласно закону Гей-Люссака в случае идеального газа постоянство внутренней энергии эквивалентно постоянству температуры системы.

В опытах на реальных газах, проведенных Джоулем и Томсоном, было показано, что в ходе адиабатического расширения температура газов изменяется, причем может как увеличиваться, так и понижаться. Данное явление называют эффектом Джоуля-Томсона. Объяснение данного эффекта достаточно простое. Согласно закону сохранения энергии, полная энергия замкнутой системы постоянна, следовательно, если уменьшается кинетическая энергия реального газа, это приводит к соразмерному увеличению его потенциальной энергии. Причем если энергия взаимодействия молекул системы в ходе расширения возрастает, то его температура (и кинетическая энергия) уменьшается. И наоборот, если потенциальная энергия взаимодействия уменьшается, температура системы повышается.

Можно показать, что для газа Ван-дер-Ваальса, в случае если действие сил притяжения превышает действие сил отталкивания, газ при расширении охлаждается. В противном случае температура газа при расширении увеличивается.

Примечательно использование эффекта Джоуля-Томсона на практике. В первую очередь этот эффект используют для охлаждения газов

и перевода их в жидкую фазу. В конце XIX в. немецкий инженер Карл Пауль Готфрид Линде разработал машину для сжижения воздуха. В данной машине охлажденный вследствие эффекта Джоуля-Томсона воздух проводит к предварительному охлаждению следующей порции газа, который затем опять расширялся с понижением температуры. Таким образом, многократно повторяя процесс, можно получить температуру в системе, которая ниже критической, и перевести систему в жидкое состояние.

Работая по аналогичной схеме, физик Гейке Камерлинг-Оннес из Голландии в 1908 г. смог получить жидкий гелий. Причем для получения жидкой фазы гелия его предварительно охлаждали жидким водородом. Получение же жидкого водорода требовало применения жидкого воздуха. Заметим, что именно перевод гелия в жидкую фазу привело к созданию новой области физики – физики низких температур.

В 30-ые годы XX в. советский физик Петр Леонидович Капица разработал более эффективный способ сжижения газов. Этот метод основан на том, что газ в ходе адиабатического расширения совершает положительную работу и, как следствие, его внутренняя энергия уменьшается. Устройство, созданное Капицей, называют турбодетандером. В этом приборе газ совершает работу в ходе вращения теплоизолированной турбины.

Контрольные вопросы

1. Запишите уравнение Ван-дер-Ваальса. Сформулируйте причины, вызвавшие необходимость введения поправок в уравнение состояния идеального газа.
2. За какие эффекты отвечают постоянные a и b в уравнении Ван-дер-Ваальса?
3. Постройте семейство реальных изотерм. Отметьте участки однофазных и двухфазных состояний.
4. Каким образом рассчитываются критические параметры системы?
5. Объясните устаревшее понятие «абсолютный газ». Почему его ввели?
6. Как называется эффект, с помощью которого можно существенно понизить температуру в системе и достичь критических параметров.

Примечание: для получения зачета по теме зайдите на сайт ЭИОС УГЛТУ и пройдите тест по данной главе. Зачет ставится при результате $\geq 80\%$.

Тест

1. Поправка a в уравнении Ван-дер-Ваальса отвечает за поправку к давлению, связанную с наличием:
 - a) сил притяжения;
 - b) собственного объема молекул газа;
 - c) сил отталкивания;
 - d) сил межмолекулярного взаимодействия.

2. Изотерма газа Ван-дер-Ваальса при температуре выше критической имеет вид:
 - a) монотонной функции без точки перегиба;
 - b) монотонной функции с точкой перегиба;
 - c) немонотонной функции с одним экстремумом;
 - d) немонотонной функции с двумя экстремумами.

3. При температуре $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ в жидкую фазу можно перевести:
 - a) углекислый газ;
 - b) кислород;
 - c) соляную кислоту;
 - d) гелий.

4. Внутренняя энергия газа Ван-дер-Ваальса определяется:
 - a) только температурой;
 - b) температурой и объемом;
 - c) температурой и давлением;
 - d) температурой, объемом и давлением.

5. Газ Ван-дер-Ваальса при расширении охлаждается, если:
 - a) силы притяжения превышают силы отталкивания;
 - b) силы отталкивания превышают силы притяжения;
 - c) всегда;
 - d) никогда.

6. Устройство для сжижения газа, разработанное П. Л. Капицей, называется:
 - a) турбодетандером;
 - b) турбиной;
 - c) дросселем;
 - d) нет специального названия.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Совсем недавно, в 2016 г., ученые из Швейцарского университета впервые измерили силу Ван-дер-Ваальса между атомами инертных газов, таких как Ar-Xe, Kr-Xe и Xe-Xe. Измерения проводились именно с атомами инертных газов, чтобы на результаты эксперимента не влияли другие типы взаимодействий.

Для решения поставленной задачи был использован низкотемпературный атомно-силовой микроскоп, который применяют для определения рельефа поверхности с разрешением от десятков ангстрем до размеров атомов. В основе данных приборов лежит игла наноразмеров, которая при взаимодействии с поверхностью отклоняется на определенный угол.

На острие иглы ученые поместили один атом ксенона, а другие атомы (аргона, криптона и ксенона) были размещены в ячейках, специально изготовленных из медной сетки. При этом атомы, размещенные в сетке, могли произвольно и свободно двигаться внутри ячеек. В ходе эксперимента рассматривали взаимодействие атома на острие и атомов в узлах решетки. По измеренным углам отклонения физики определили величину сил межмолекулярного взаимодействия. Важно отметить, что измерения проводились при низкой температуре.

Проведенные измерения показали, что сила взаимодействия зависит от размеров молекул и с увеличением эффективного диаметра молекул растет. Также было установлено, что зависимости реальных потенциалов хорошо согласуются с теоретически предсказанной зависимостью потенциальной энергии притяжения от расстояния. Они действительно обратно пропорциональны шестой степени расстояния ($U \sim r^{-6}$), однако абсолютное значение потенциала значительно превышает теоретически предсказанное.

Ученые, проводившие эксперимент, предположили, что даже в случае взаимодействия молекул инертных газов между атомами возникают ковалентные связи, что и приводит к возникновению дополнительных потенциалов притяжения. Очевидно, что силы взаимодействия отдельных атомов или молекул ничтожно малы, но именно эти силы лежат в основе ряда явлений, которые можно встретить в обычной жизни.

Приведем пример из мира животных. Способностью передвигаться по вертикальным поверхностям обладают многие насекомые и ряд животных. Например, способность мух ползать по потолку объясняется тем, что муха просто приклеивается к поверхности с помощью клея, который выделяют подушечки ее лапок. С другой стороны, способность гекконов аналогично перемещаться по вертикальным поверхностям объясняется именно действием сил Ван-дер-Ваальса. Подушечки лапок этих ящериц покрыты огромным числом (десятками тысяч) очень тонких волосков, диаметром порядка 10^{-7} м. Между каждым волоском и поверхностью возникают

межмолекулярные силы притяжения. И хотя величина этой силы очень мала, огромное количество взаимодействующих волосков обеспечивает возможность передвижения геккона соответствующим образом.

Несмотря на кажущуюся простоту и понятность сил Ван-дер-Ваальса, интерес ученых к проблеме их измерения не уменьшается. Так, уже в 2017 г. японские ученые в ходе эксперимента по растяжению кристалла селенида и теллурида измерили силу взаимодействия отдельных слоев этого слоистого кристалла. Эти силы экспериментаторы так же определили, как силы Ван-дер-Ваальса. Ученые отметили, что проведенные измерения очень полезны для определения свойств кристаллов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под. ред. М. К. Роко, Р. С. Уильямса и П. Аливисатора ; пер. с англ. – М. : Мир, 2002. – 292 с.
2. Каплан И. Г. Межмолекулярные взаимодействия. Физическая интерпретация, компьютерные расчеты и модельный потенциал. – М. : Бинوم. Лаборатория знаний, 2012. – 400 с.
3. Хименко М. Т., Карпушина С. А. Проблемы межмолекулярных взаимодействий. – Харьков : Основа. Харьковский гос. ун-т, 1993. – С. 3.
4. Бараш Ю. С. Силы Ван-дер-Ваальса. – М. : Наука, 1988. – 344 с.
5. Коулсон К. Межатомные силы – от Максвелла до Шредингера // Успехи физических наук. – М. – 1963. – Т. 81. – Вып. 3. – 321 с.
6. Межмолекулярные взаимодействия : от двухатомных молекул до биополимеров / Э. Бэкингам, П. Кловьерье, Р. Рейн, П. Шустер ; пер. с англ. – М., 1981. – 392 с.
7. Сивухин Д. В. Общий курс физики. – В 5 т. Т. 2. Термодинамика и молекулярная физика. – М. : Наука, 1975. – 531 с.
8. Матвеев А. Н. Молекулярная физика. – М. : Высшая школа, 1981. – С. 237–253.