

Силы Ван-дер-Ваальса

Взаимодействие молекул

- При анализе свойств **реальных газов** необходимо учитывать **взаимодействие между молекулами газа**, а также **конечное значение объема молекул** газа.
- Способность твердых тел сопротивляться растяжению, особые свойства поверхности жидкости и другие явления приводят к выводу, что между молекулами действуют **силы притяжения**.
- Малая сжимаемость весьма плотных газов и особенно жидких и твердых тел означает, что между молекулами существуют **силы отталкивания**.
- Заметим, что в твердых и жидких телах силы притяжения и отталкивания действуют **одновременно**; если бы это было не так, то тела не были бы устойчивыми.

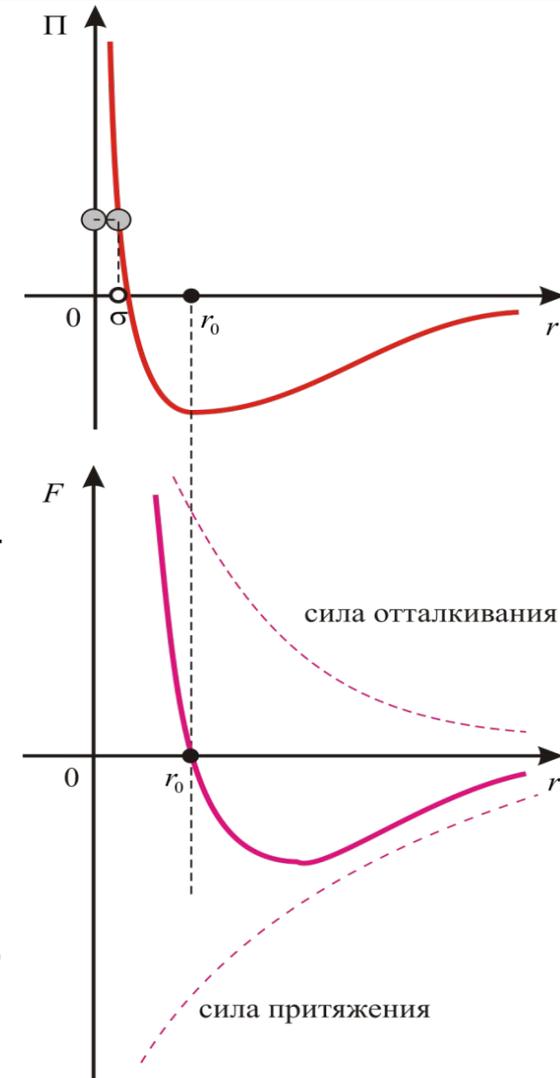
Зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами

В ряде случаев потенциальную энергию взаимодействия между молекулами газа удобно представлять в виде **потенциала Ленарда – Джонса**. Здесь A и B – постоянные

$$\Pi(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$$

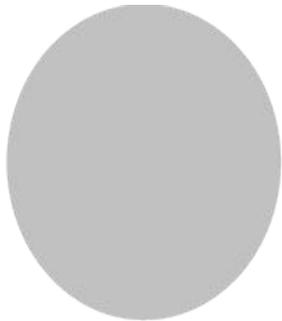
Первое слагаемое в этом выражении отвечает силам отталкивания, второе – силам притяжения, которые называются **силами Ван-дер-Ваальса**.

r_0 – равновесное состояние между молекулами, соответствующее состоянию **устойчивого равновесия**: $\Pi(r_0) = \min$ и $F(r_0) = 0$. При $\sigma < r < r_0$ имеет место **отталкивание молекул**, при $r > r_0$ – **притяжение**.

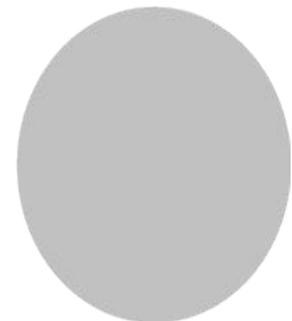


Физическая природа сил Ван-дер-Ваальса

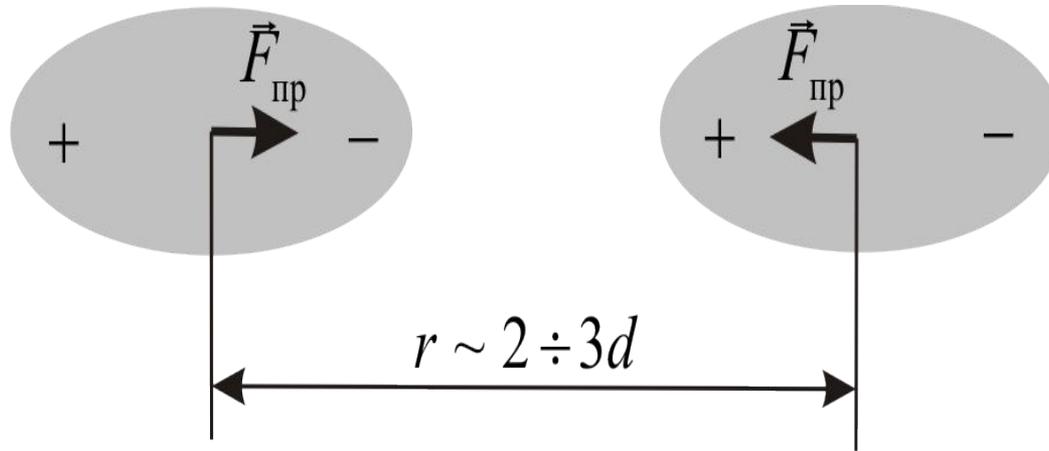
- На больших расстояниях от атома его электрическое поле в целом почти равно нулю и атомы вещества слабо взаимодействуют друг с другом.



$$\vec{F} \sim 0$$

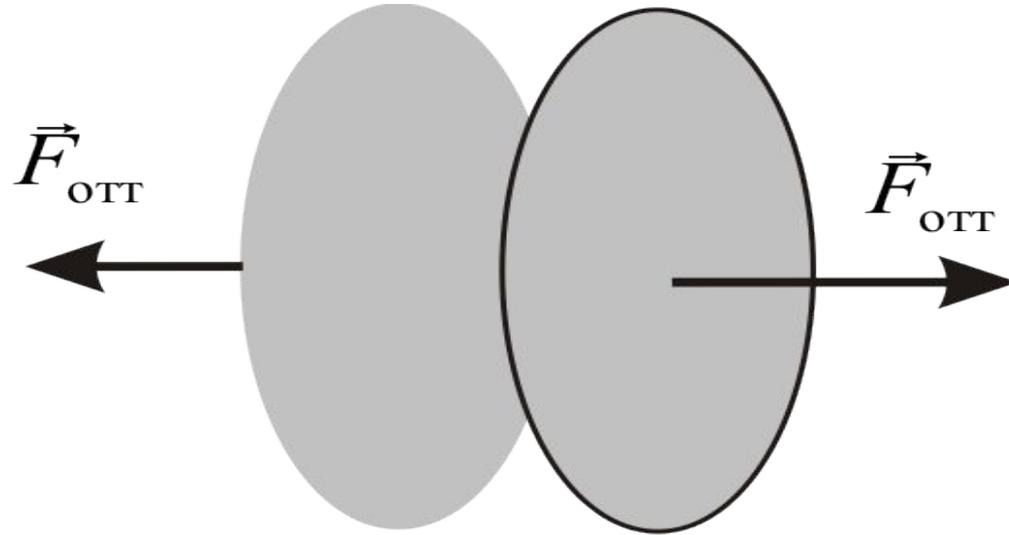


Физическая природа сил Ван-дер-Ваальса



- На расстояниях, сравнимых с размерами атома электрическое поле отлично от нуля, поэтому общий дипольный момент атома также отличен от нуля.
- Под влиянием электрических сил электронная оболочка атома деформируется и между атомами возникают **силы притяжения** (на расстояниях порядка $r \sim 2 - 3 d$, где d – диаметр атома).

Физическая природа сил Ван-дер-Ваальса



- При дальнейшем сближении электронные оболочки атомов начинают проникать друг в друга. При этом электроны находятся в непосредственной близости друг от друга.
- В результате возникают **силы отталкивания**.

Уравнение Ван-дер-Ваальса

Уравнение Ван-дер-Ваальса

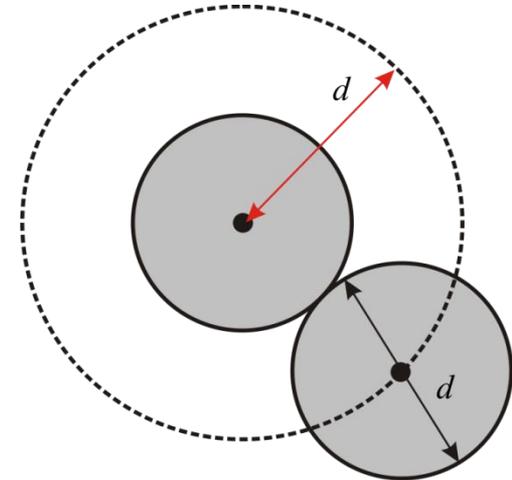
- Уравнение, описывающее поведение газов в широком интервале давлений и плотностей, было получено Ван-дер-Ваальсом путем внесения поправок в уравнение состояния идеального газа:

$$\left(p + \frac{va}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

- Здесь a и b – постоянные Ван-дер-Ваальса, которые для различных газов имеют различные значения и определяется экспериментально. Таким образом, **уравнение Ван-дер-Ваальса не является универсальным.**

Физический смысл поправки b Ван-дер-Валляса

- Любое вещество состоит из молекул, которые сами занимают некоторый объем. Следовательно, при движении молекул им предоставлен не весь объем V сосуда, а меньший на величину объема всех молекул газа ($V - b$), т.е., в первом приближении, b характеризует суммарный объем всех молекул газа.

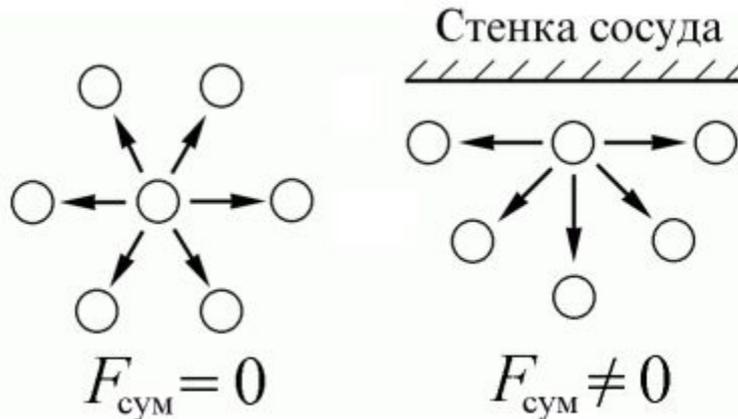


На самом деле (!) для движения молекул запрещен объем $4\pi d^3/3$, где d – эффективный диаметр молекулы; в расчете на один атом этот объем будет вдвое меньше: $2\pi d^3/3$. Объем самого атома $\pi d^3/6$, т.е. в 4 раза меньше запрещенного объема. Следовательно, константа b численно равна учетверенному объему всех молекул газа.

- Размерность поправки b : $[b] = \text{м}^3/\text{моль}$

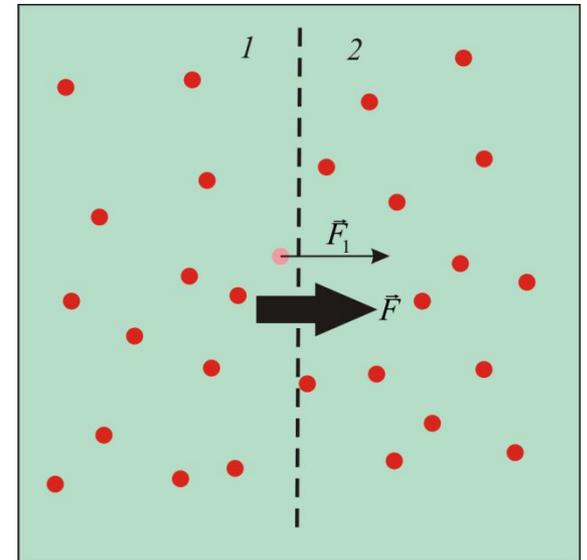
Физический смысл поправки a Ван-дер-Ваальса

- Предположим, что взаимодействие между молекулами вдруг прекратилось, тогда для их удержания в некотором объеме понадобилось бы дополнительное внешнее давление.
- Следовательно, давление, оказываемое реальным газом на стенки сосуда, меньше давления, производимого идеальным газом, на величину, называемую **внутренним давлением**. Найдем его.



Физический смысл поправки a Ван-дер-Вальса

- Мысленно представим молекулы в виде двух групп 1 и 2.
- Сила, действующая на одну молекулу группы 1 со стороны молекул группы 2 пропорциональна концентрации этих молекул: $F_1 \sim n$. Сила, действующая на все молекулы группы 1 со стороны всех молекул группы 2, пропорциональна силе F_1 и их концентрации, т.е. $F \sim n^2$.
- Поскольку внутреннее давление зависит от сил взаимодействия между молекулами, то, очевидно, $p_{\text{внутр}} \sim n^2 \sim 1/V^2$.
- Размерность поправки a : $[a] = \text{Па} \cdot \text{м}^6/\text{моль}^2$



Изотермы Ван-дер-Ваальса

Изотермы Ван-дер-Ваальса

- Уравнение Ван-дер-Ваальса для одного моля газа имеет вид

$$\left(p + \frac{a}{V^2} \right) (V - b) = RT$$

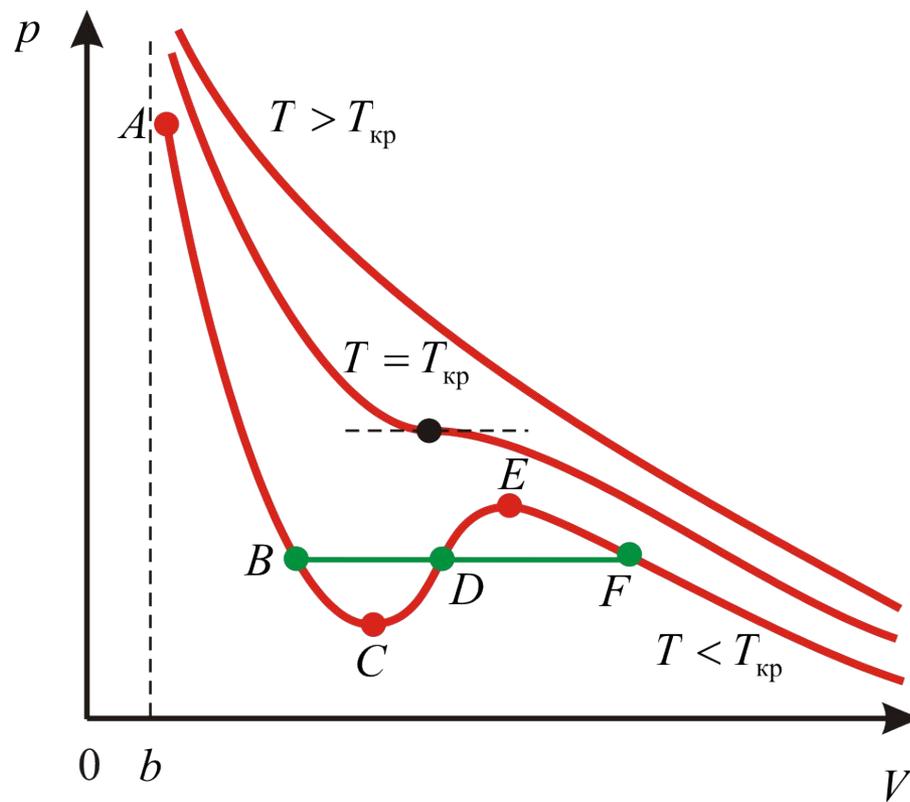
- После раскрытия скобок это уравнение можно привести к следующему виду

$$pV^3 - (RT + bp)V^2 + aV - ab = 0$$

- При постоянной температуре ($T = \text{const}$) это уравнение описывает **изотермы Ван-дер-Ваальса**. Оно является уравнением 3-й степени относительно V и может иметь либо один вещественный, либо три вещественных корня.

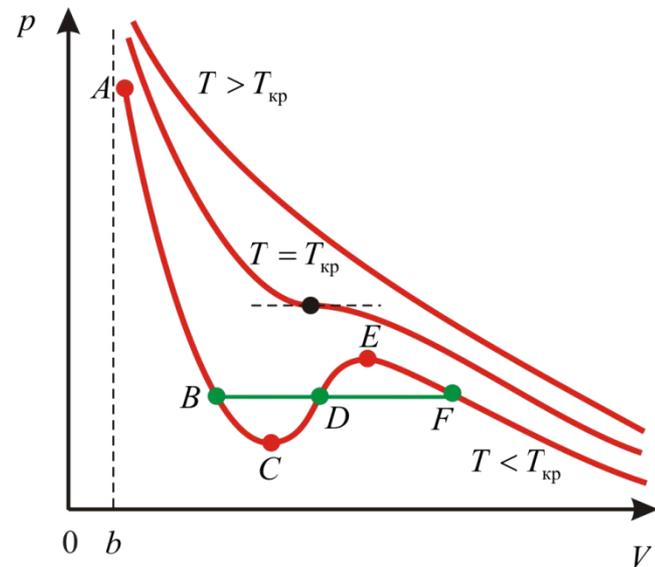
Изотермы Ван-дер-Ваальса

- В случае одного вещественного корня изобара $p = \text{const}$ пересекает изотерму в одной точке, называемой критической температурой $T_{\text{кр}}$ при этом все три корня равны между собой.
- При $T > T_{\text{кр}}$ изотерма имеет вид монотонно убывающей функции. При $T = T_{\text{кр}}$ изотерма имеет точку перегиба, которая называется **критической точкой**. При $T < T_{\text{кр}}$ изотерма содержит волнообразный участок $BCDEF$.



Изотермы реальных газов

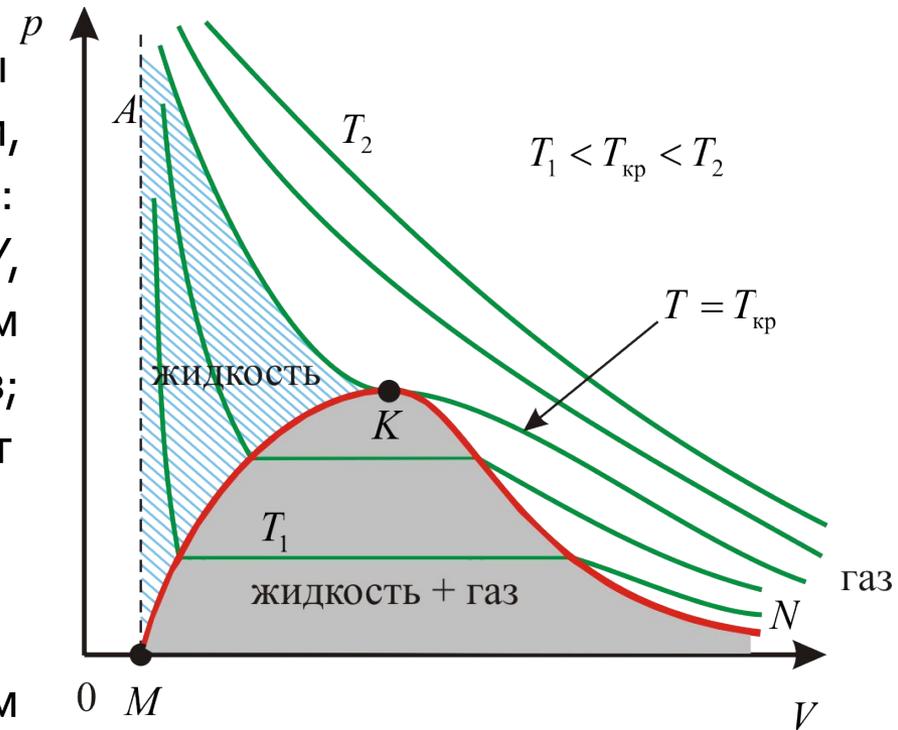
- Опыт показывает, что изотермы реальных газов при $T < T_{кр}$ не содержат волнообразного участка $BCDEF$, а горизонтальный участок BDF , причем линия BDF проходит на таком уровне, чтобы площади участков BCD и DEF были равны.
- Кривая BDF соответствует **двухфазному состоянию вещества**: вещество не является однородным, а состоит из жидкости и ее насыщенного пара



Участки EF и BC отвечают **метастабильным состояниям вещества**: EF описывает состояния, называемые **пересыщенным паром**, BC – **перегретой жидкости**

Одно- и двухфазные состояния вещества на изотермах Ван-дер-Ваальса

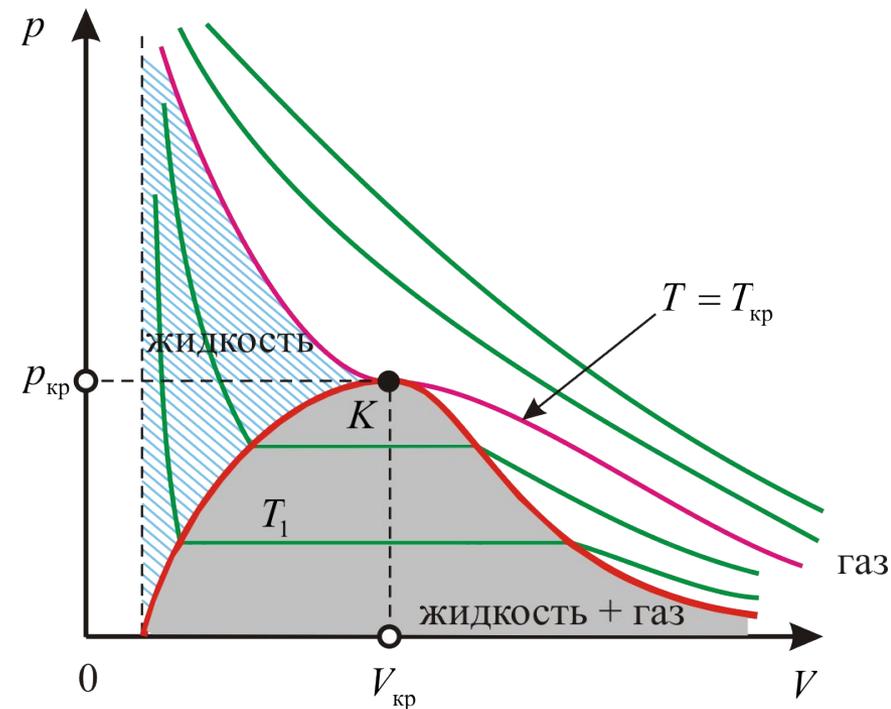
- На рисунке приведено семейство изотерм реального газа.
- Кривая MKN , соединяющая концы горизонтальных участков изотерм, делит плоскость pV на две области: область между кривой MKN и осью V , соответствует двухфазным состояниям вещества жидкость-газ; область над кривой MKN отвечает однофазным состояниям.
- При $T > T_{кр}$ вещество может существовать только в газообразном состоянии. При $T < T_{кр}$ вещество из газообразного может быть переведено в жидкое состояние



Критическое состояние вещества

Критическое состояние вещества

- Точка K на pV -диаграмме состояний реального газа называется, характеризуемая критическими параметрами $T_{кр}$, $p_{кр}$ и $V_{кр}$, называется **критической точкой**, а соответствующее ей состояние – **критическим состоянием вещества**. Критическую точку можно рассматривать как предел, к которому стремятся горизонтальные участки изотерм Ван-дер-Ваальса при повышении температуры до $T_{кр}$. **В критической точке полностью исчезает различие между жидкостью и паром.**



Плотность вещества в критической точке

- На рисунке представлена зависимость от температуры T плотности насыщенного пара $\rho_{\text{п}}$ и плотности жидкости $\rho_{\text{ж}}$, находящейся с ним в равновесии. При $T = T_{\text{кр}}$ плотности становятся одинаковыми.
- В критической точке сжимаемость вещества обращается в бесконечность.

