

# 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.

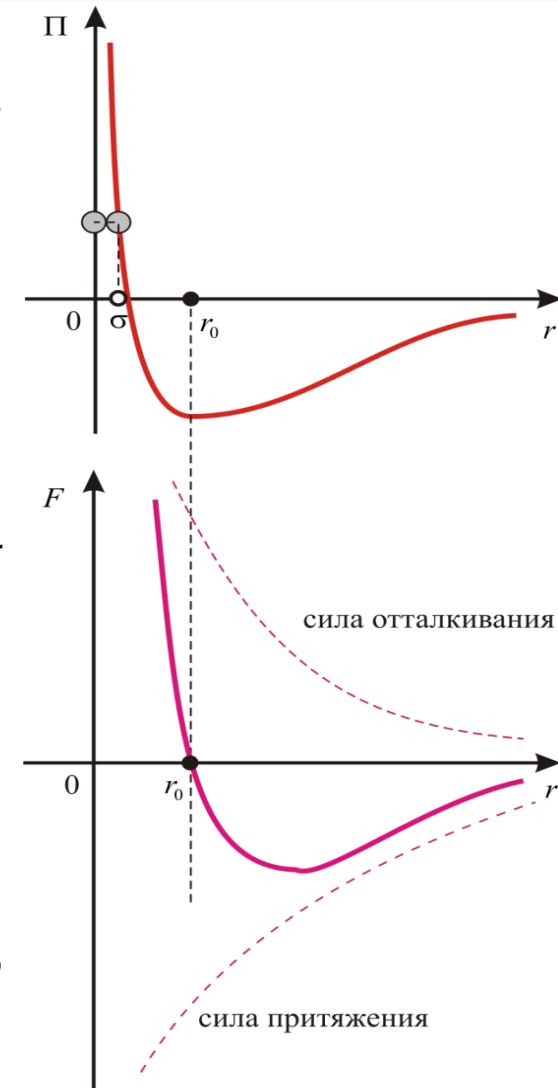
# Зависимость сил межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами

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

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

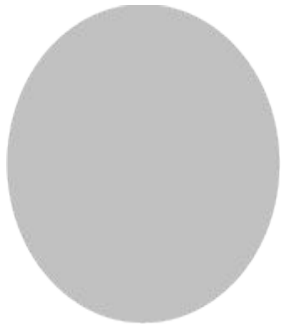
Первое слагаемое в этом выражении отвечает силам отталкивания, второе – силам притяжения, которые называются **силами Ван-дер-Ваальса**.

$r_0$  – 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**.

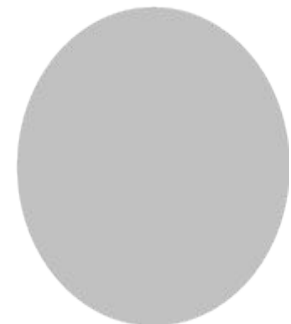


# Физическая природа сил Ван-дер-Ваальса

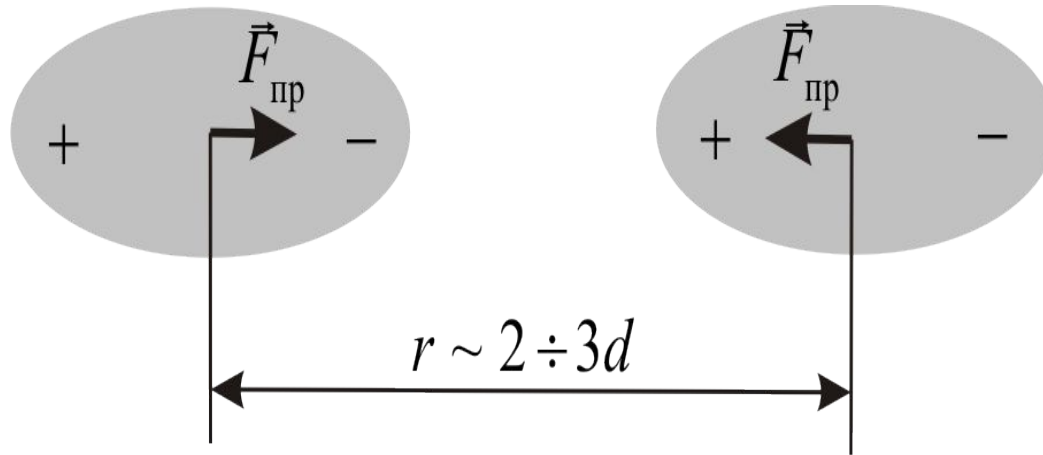
- На больших расстояниях от атома его электрическое поле в целом почти равно нулю и атомы вещества слабо взаимодействуют друг с другом.



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

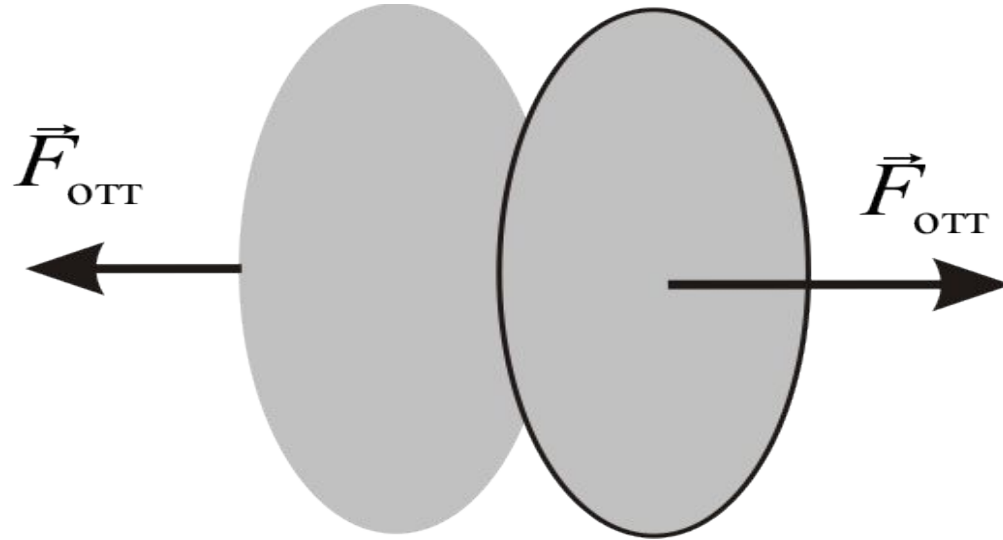


# Физическая природа сил Ван-дер-Ваальса



- 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:

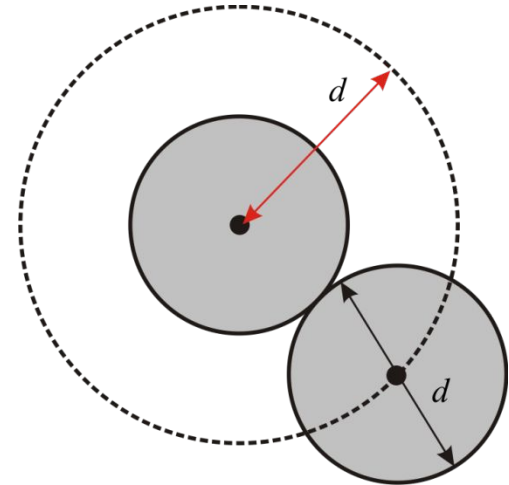
$$\left( p + \frac{va}{V^2} \right) (V - vb) = vRT$$

- 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.

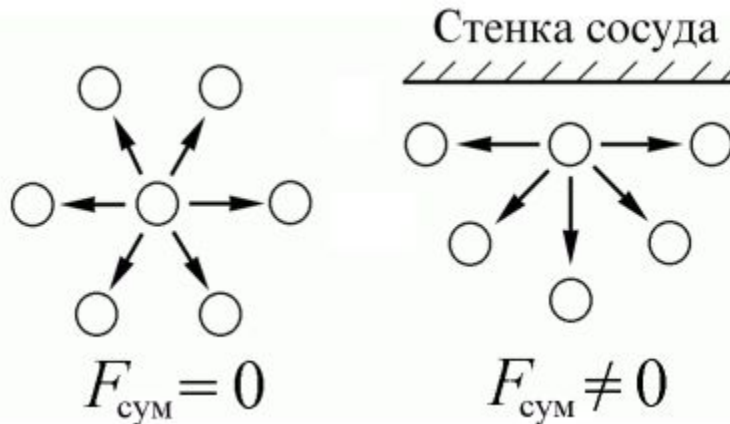


На самом деле (!) для движения молекул запрещен объем  $4\pi d^3/3$ , где  $d$  – эффективный диаметр молекулы; в расчете на один атом этот объем будет вдвое меньше:  $2\pi d^3/3$ . Объем самого атома  $\pi d^3/6$ , т.е. в 4 раза меньше запрещенного объема. Следовательно, константа  $b$  численно равна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

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

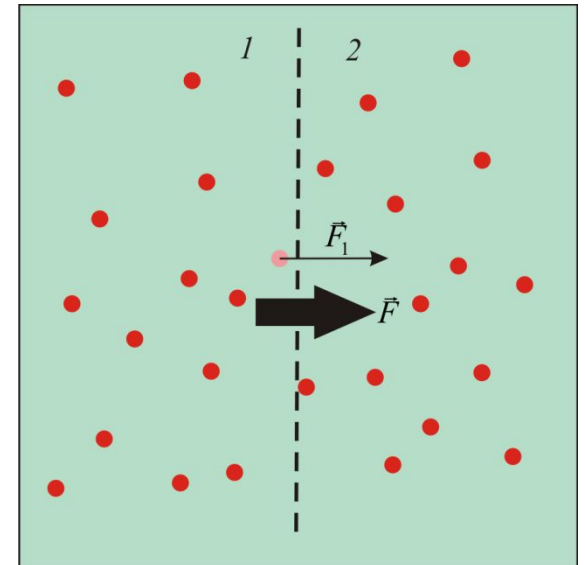
# Физический смысл поправки $a$ Ван-дер-Ваальса

- 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

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

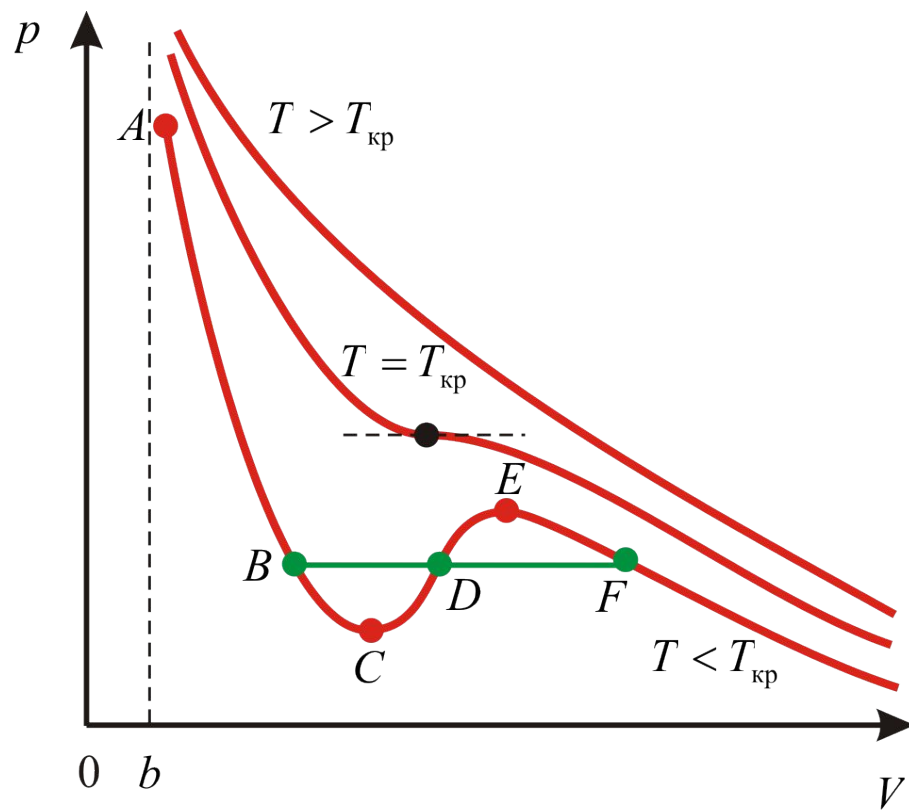
- После раскрытия скобок это уравнение можно привести к следующему виду

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

- 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.

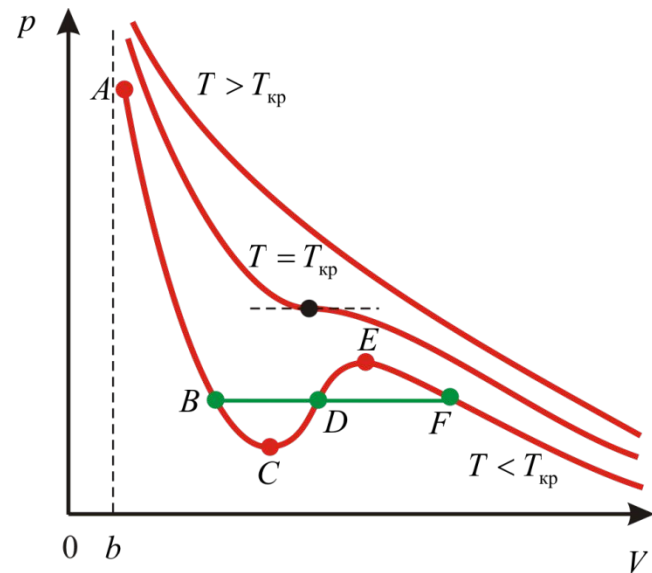
# Изотермы Ван-дер-Ваальса

- 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

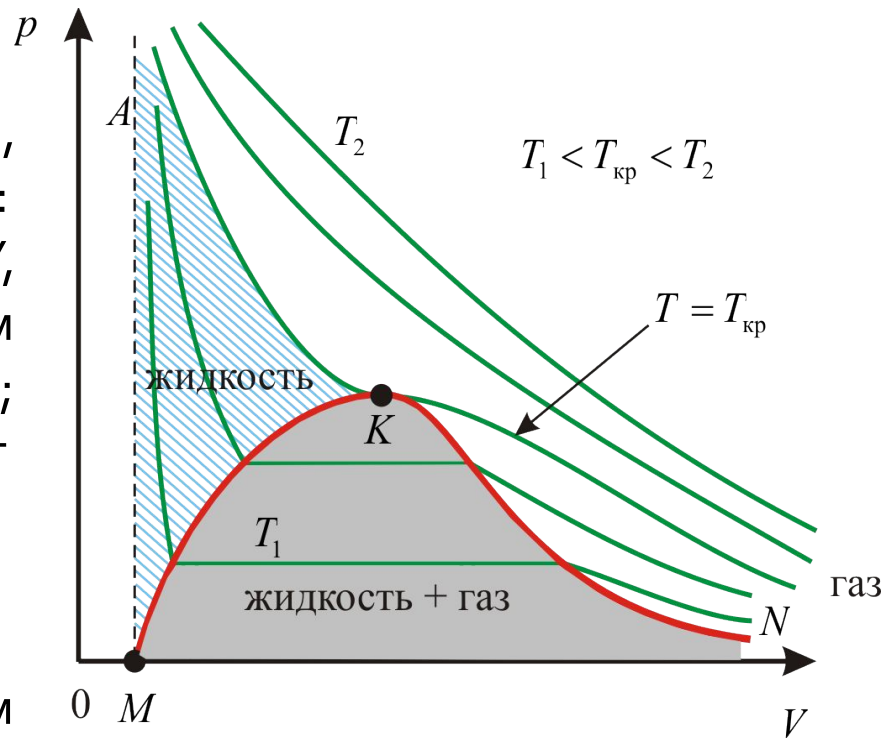
- Опыт показывает, что изотермы реальных газов при  $T < T_{кр}$  не содержат волнообразного участка  $BCDEF$ , а горизонтальный участок  $BDF$ , причем линия  $BDF$  проходит на таком уровне, чтобы площади участков  $BCD$  и  $DEF$  были равны.
- Кривая  $BDF$  соответствует **двухфазному состоянию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

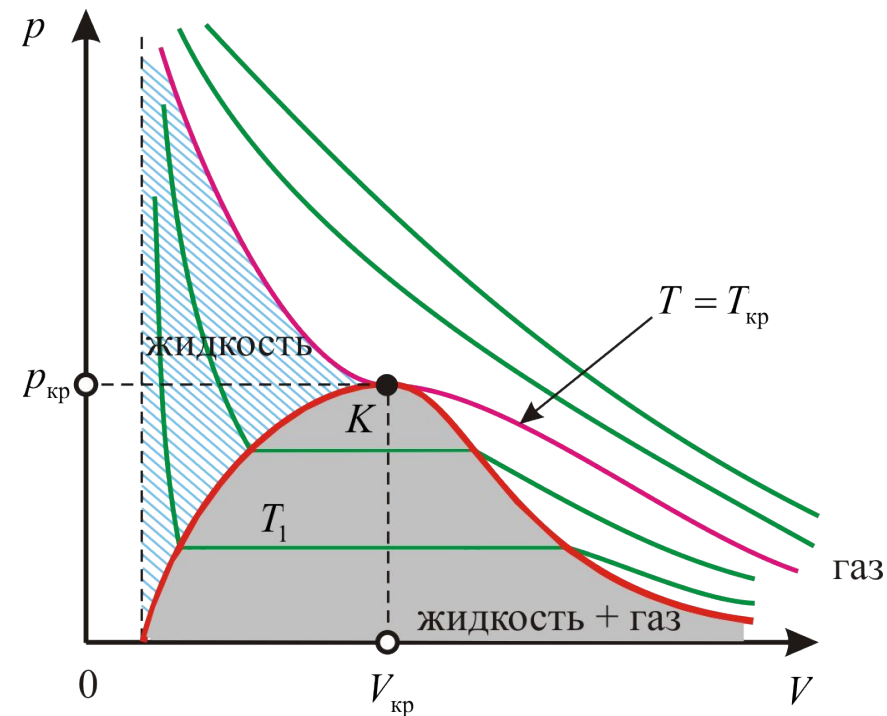




# Критическое состояние вещества

# 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.

