

ТЕМА 10: СИЛИ НА ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ

1. Сили на взаимодействия в молекулата

Взаимодействието между електроните и ядрото в атома е електростатично и се изразява чрез кулоновите сили на привличане между противоположни заряди. Атомът като цяло е електрически неутрален. Молекулите се състоят от атоми. Силите, свързващи атомите в молекули, по своята природа също са електрични, въпреки че възникването им е по-сложно. Съществуват два основни вида връзки на атомите в молекулата:

1.1 Йонна връзка. Силата, свързваща атомите в молекулата, зависи от строежа на атома. Стоежът на атомите и законите за движение на електроните в тях се изучават от квантовата механика. В някои случаи един или няколко електрона са слабо свързани към съответния атом. Те лесно напускат атома, в резултат на което атомът се превръща в положително зареден йон. В други случаи не само че всички електрони са здраво свързани към атома, но при благоприятни условия атомите захващат електрони и се превръщат в отрицателно заредени йони. Между противоположно заредените йони действат кулонови сили на привличане, които обезпечават образуването на молекули. Възникващата връзка в молекулата се нарича **йонна**. Пример за молекула с йонна връзка е NaCl, структурата на който във вид на йони може да бъде записана Na^+Cl^- , т.е. Na^+ се явява положителен йон, а Cl^- – отрицателен.

Потенциалната енергия на взаимодействие на йоните в молекулата е равна на

$$U(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0},$$

където r_0 е равновесното разстояние между йоните. Наред с тази енергия съществува и положителна енергия, свързана със силите на отблъскване между йоните при доближаване, тъй като те не могат да проникнат един в друг. Тези сили са големи само при малки разстояния между йоните и бързо намаляват с разстоянието. Техният принос в пълната енергия на взаимодействие не надвишава 10%.

От физична гледна точка йонната връзка се характеризира с пълен обмен на заряди (електрони) между йоните. При частичен обмен възниква **ковалентна връзка**.

1.2 Ковалентна връзка. Йонната връзка не е в състояние да обясни съществуването на молекули, състоящи се от два еднакви атома, тъй като атомите участват в молекулата равноправно и няма основания единият от тях да се трансформира в положителен йон, а другият – в отрицателен. Съществуващата в такива молекули връзка между атомите се нарича ковалентна.

Пълното обяснение за възникването на ковалентната връзка е възможно само в рамките на квантовата механика, но физическият смисъл може да бъде онагледен и в рамките на класическите представи.

Два положителни заряда се отблъскват в резултат на кулоновото взаимодействие (фиг. 10.1).



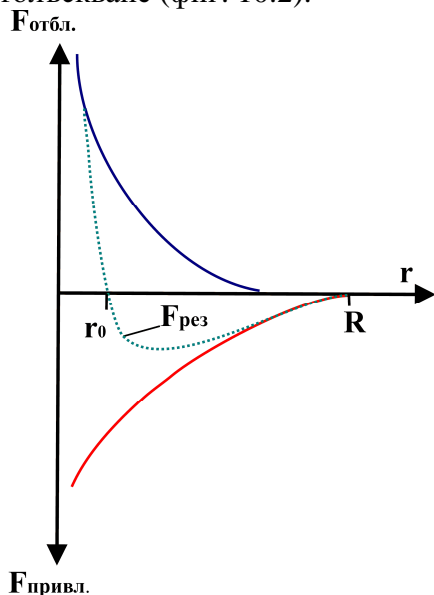
Фиг. 10.1. Образуване на ковалентна връзка

Ако поставим на в средата на разстоянието между тях отрицателен заряд, равен по абсолютна стойност на положителния, тогава от страна на този заряд на положителните заряди действа сила на притегляне, която е 4 пъти по-голяма от силите на отблъскване. В резултат на положителните заряди действа сила, опитваща се да ги доближи, т.е. сила на привличане. Силите, действащи на отрицателния заряд от страна на положителните, взаимно се уравновесяват. В това се състои процесът на възникване на ковалентна връзка. Квантовата механика обяснява как възниква движение на електроните, при което някои от електроните по-голяма част от времето се намират между положително заредените ядра и образуват ефективен отрицателен заряд. Обикновено се говори за два електрона,

движението на които се обобщава и не може да се каже кой електрон на кой атом принадлежи.

2. Енергия на междумолекулното взаимодействие.

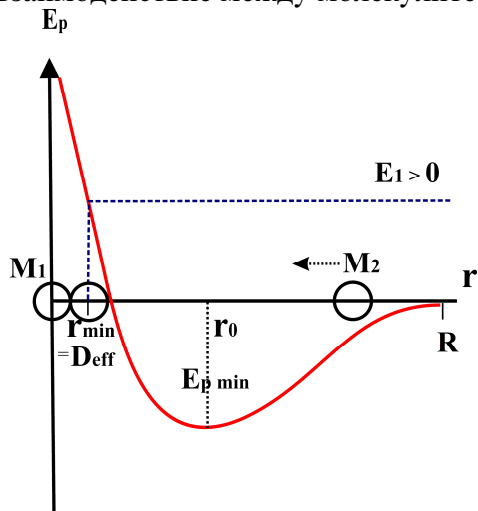
Енергията на молекулно взаимодействие има потенциален характер и се определя от вида на силите, действащи между молекулите. Първоначално ще разгледаме някои общи представи за междумолекулните сили. Най-общо те биват сили на привличане и на отблъскване (фиг. 10.2).



Фиг. 10.2

разстоянието много бързо (пропорционално приблизително на седма степен на разстоянието).

За характеризирание на междумолекулното взаимодействие вместо резултантна сила на привличане и отблъскване обикновено се използва потенциалната енергия на взаимодействие между молекулите.



Фиг. 10.3

отново нараства. На разстояние δ_0 тя е равна на нула, т.е. има същата стойност както при безкрайно отдалечени една от друга молекули.

Разстоянията r_0 и δ_0 имат определен физичен смисъл. Величината r_0 съответства на разстояние, на което се доближават молекулите при температурата на абсолютната нула и при налягане равно на нула. Това разстояние е приблизително равно на диаметъра

Силата на привличане е отрицателна и намалява по големината с увеличаване на разстоянието между молекулите по закона

$$F_- \approx -\frac{a}{r^7}.$$

Силата на отблъскване е положителна и намалява много по-бързо с увеличаване на разстоянието между молекулите –

$$F_+ \approx \frac{b}{r^9}.$$

Резултантната сила, действаща на молекулите, е представена с пунктирна линия.

Резултантната сила променя знака си в точката $r=r_0$. Разстоянието r_0 съответства на равновесното положение на частиците, при което резултантната сила е равна на нула. Започвайки от r_{max} резултантната сила на привличане намалява с

на молекулите, определено от измерване на коефициента на дифузия или коефициента на вътрешно триене на веществото в газообразно състояние.

Разстоянието δ_0 е най-малкото разстояние, на което могат да се доближат две молекули, първоначално безкрайно отдалечени и не притежаващи кинетична енергия. Така δ_0 също изпълнява ролята на диаметър на молекулите.

Дефинира се още един диаметър D_{eff} , характеризиращ това най-малко разстояние, на което могат да се доближат две първоначално безкрайно отдалечени една от друга молекули, движещи се насрещно с кинетична енергия $E_1 = kT$. Най-малкото разстояние, на което те могат да се доближат, се определя от условието

$$2kT = U(D_{eff}).$$

3. Видове междумолекулни сили

3.1. Диполно-ориентационни сили (сили на Кесом). Молекулите на всички вещества се състоят от атоми, а атомите – от положително заредено ядро и кръжащи (въртящи) се около него електрони. Като цяло молекулите са електрически неутрални, тъй като общият заряд на електроните е равен на заряда на ядрата. Но от тук не следва, че молекулата не притежава електрични свойства и че не може да взаимодейства със заряд, намиращ се близко до нея.

Известно е, че електрическо взаимодействие възниква между диполи – неутрални частици с несиметрично разположение на зарядите, които са равни по големина, но противоположни по знак. Разстоянието между ефективния положителен и отрицателен заряд се нарича дължина на дипола. Ето защо електрическите свойства на молекулата зависят от разпределението на електроните в електронния облак. Молекулите на някои вещества действат на външни заряди по такъв начин, както ако молекулата представлява електрически дипол. Такива молекули се наричат **полярни**, а електричните им свойства се характеризират от величината **диполен момент**. Под диполен момент се разбира произведението от заряда q и дължината на дипола l :

$$p_e = ql$$

Полярни са молекулите на CO, HI, HBr, NH₃, H₂O.

Ако течност или газ се състои от полярни молекули, то молекулите се стремят да се разположат така, че междумолекулната потенциална енергия да бъде минимална.

Нека молекулите на газ представляват електрични диполи с диполен момент p_e . Участвайки в топлинни движение молекулите на такъв газ непрекъснато се въртят. Ако въртенето се извършва независимо едно от друго, то средната стойност на силата на взаимодействие между молекулите ще бъде равна на нула, тъй като молекулите еднакво често ще се намират в такива положения, когато има действат сили на привличане или на отблъскване. Кезом (1876-1956) показва, че диполните молекули се подреждат не безпорядъчно. Те се ориентират така, че енергията на взаимодействието им да бъде минимална. Така възникват сили на взаимно привличане между всеки две молекули. Тъй като тези сили са свързани с ориентацията на диполните молекули, те се наричат **диполно-ориентационни**, или **сили на Кесом**.

Според теорията на Кезом, средната потенциална енергия на взаимно привличане на две еднакви диполни молекули при достатъчно високи температури и при големи в сравнение с размерите на молекулите разстояния между тях, може да се изчисли по формулата:

$$E_{дин.} = -\frac{2}{3} \frac{p_e^4}{kT r^6},$$

където p_e е диполния момент на молекулата, k е константата на Болцман, T е абсолютната температура. Температурата се счита достатъчно висока, ако е изпълнено условието $\frac{p_e^2}{r^3} < kT$.

3.2. Индукционни сили. Съществува още една възможност за взаимодействие между молекули, притежаващи диполен момент. Ако две еднакви молекули, притежаващи диполни моменти, се намират на малко разстояние една от друга, то молекулата 1, действайки с електричното си поле на молекулата 2, е способна да размести зарядите и, при което да възникне допълнителен диполен момент:

$$\Delta p_2 = \alpha E_{12}$$

Тук α се нарича поляризуемост на молекулата, E_{12} е напрежението на електричното поле, създавано от молекула 1 в точката, където се намира молекула 2. От своя страна молекула 2 също поляризира молекула 1 и създава в нея допълнителен диполен момент

$$\Delta p_1 = \alpha E_{21}.$$

Енергията на междумолекулно привличане на две еднакви диполни молекули, обусловена от индукционния ефект, не зависи от температурата и се определя от формулата:

$$E_{\text{инд.}} = -2\alpha p_e^2 \frac{1}{r^6}.$$

3.3. Дисперсионни сили. Диполните и индукционните сили имат електростатична природа. Както показва опитът, сили на взаимно привличане действат също и между частици със сферично симетрично разпределение на заряда, каквото е характерно например за благородните газове. Това взаимодействие се дължи също на електрични сили, но вече не на електростатични. Такива сили се наричат **дисперсионни**, или **сили на Лондон**. Произходът на дисперсионните сили се изяснява в квантовата механика, но с помощта на класическата теория може да се създаде представа за тяхното възникване и да се получи приближена формула за енергията на дисперсионно взаимодействие.

При обяснението на дисперсионното взаимодействие възниква следното противоречие: от една страна се твърди, че дисперсионните сили имат електрична природа, а от друга страна е известно, че молекули със сферично симетрично разпределение на заряда не създават електрично поле. Противоречието се отстранява ако се допусне, че молекулата представляват бързо въртящи се дипол, образуван от положително ядро и отрицателен заряд, равен по големина на сумата от зарядите в електронната обвивка на молекулата. При въртене този дипол създава променливо електрично поле. Средната по време стойност на интензитета на това поле в произволна точка ще бъде равна на нула, както е при молекула със сферично симетрично разпределение на заряда. Но моментната стойност на интензитета периодично ще се изменя. Това променливо електрично поле действа на съседните молекули. Така възникват сили на привличане, които се наричат дисперсионни.

Съгласно елементарната теория средната потенциална енергия на взаимодействие между две еднакви молекули със сферично симетрично разпределение на заряда е от вида:

$$E_{\text{дисп.}} = -\frac{3}{4} I \frac{\alpha^2}{r^6},$$

където α е поляризуемостта на молекулата, а I – потенциална на йонизация.

Дисперсионното взаимодействие възниква не само при молекули със сферично симетрично разпределение на заряда, но и при произволни молекули.

Пълната потенциална енергия на взаимно привличане на молекулите е сума от енергиите на диполно, индукционно и дисперсионно взаимодействие

$$\overline{E_p} = \overline{E_{\text{дип.}}} + \overline{E_{\text{инд.}}} + \overline{E_{\text{дисп.}}}$$

Всички потенциални енергии зависят по еднакъв начин от разстоянието. Поради това потенциалната енергия на междумолекулно привличане може да се представи с обща формула

$$E_p = -\frac{M}{r^6},$$

M е константа, която се определя експериментално.

Оказва се, че при много вещества енергията на диполно и индукционно взаимодействие е много по-малка от енергията на дисперсионно взаимодействие. Поради това в болшинството случаи може да се счита, че пълната енергия на междумолекулно привличане е равна на дисперсионната енергия.

Силите на привличане между молекулите на реалния газ или течността, подчиняващи се на уравнението на Ван дер Ваалс, се наричат **сили на сцепление**, или **ван-дер-ваалсови сили**.

Ван-дер-ваалсовите връзки между молекулите са ненаситени връзки. Това означава, че при увеличаване на броя на съседните молекули потенциалната енергия на взаимодействие е толкова пъти по-голяма от енергията на взаимодействие между две молекули, колкото са съседите на изучаваната молекула.

3.4. Сили на отблъскване между молекулите. При доближаване на молекулите възниква сила на отблъскване между тях. Тя се обуславя предимно от електростатичното отблъскване на ядрата, което възниква при взаимно проникване на електронните облаци на молекулите. Силата на отблъскване частично се обуславя и от квантовомеханични ефекти.

В първо приближение може да се счита, че потенциалната енергия на взаимно отблъскване на молекулите зависи от разстоянието според формулата

$$E_{отбл.} = \frac{N}{r^{12}}$$

N е константа, която се определя експериментално.

Пълната потенциална енергия на междумолекулно взаимодействие за неполярни молекули се изразява чрез потенциална на Ленард-Джонс:

$$E = 4\epsilon \left[\left(\frac{\delta}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\delta}{r} \right)^6 \right].$$

Първото събираемо отразява отблъскването, а втория – привличането. Параметрите ϵ и δ са константи, характеризиращи химичната природа на взаимодействащите молекули. Величината δ има размерност на дължина, а ϵ - на енергия. При $r = \delta$ потенциалната енергия е нула. Следователно δ е разстоянието на най-близко приближаване на молекулите. При $r = \sqrt[6]{2}\delta$ енергията на взаимодействие е максимална и равна на ϵ .

И така, силите на взаимодействие между молекулите обуславят тяхната потенциална енергия, а топлинното движение – кинетичната им енергия. Силите на привличане се стремят да свържат градивните частици в единно цяло, а наличието на кинетична енергия препятства тази тенденция. Отношението между кинетичната и потенциалната енергия определя агрегатното състояние на веществото. Когато кинетичната енергия е много по-голяма от потенциалната ($E_k \gg E_p$), веществото се намира в газообразно състояние. Ако кинетичната и потенциалната енергия са от един и същи порядък ($E_k \approx E_p$), веществото се намира в течно състояние, а когато потенциалната енергия е много по-голяма от кинетичната ($E_p \gg E_k$) – в твърдо състояние.