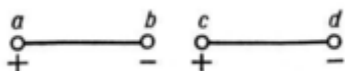


Межмолекулярное взаимодействие имеет электрическую природу и складывается из сил притяжения (*ориентационных, индукционных и дисперсионных*) и сил отталкивания.

### Ориентационные силы



Два электрических диполя  $ab$  и  $cd$  при указанном взаимном расположении притягиваются, т. к. разноимённые заряды в точках  $b$  и  $c$  взаимодействуют сильнее, чем одноимённые заряды в точках  $a$  и  $c$  ( $a$  также в  $b$  и  $d$ ).

Ориентационные силы действуют между полярными молекулами, то есть обладающими [дипольными электрическими моментами](#). Сила притяжения между двумя полярными молекулами максимальна в том случае, когда их дипольные моменты располагаются вдоль одной линии (см. рисунок). Эта сила возникает благодаря тому, что расстояния между разноимёнными зарядами немного меньше, чем между одноимёнными. В результате притяжение диполей превосходит их отталкивание. Взаимодействие диполей зависит от их взаимной ориентации, и поэтому силы дипольного взаимодействия называются *ориентационными*. Хаотическое тепловое движение непрерывно меняет ориентацию полярных молекул, но, как показывает расчёт, среднее по всевозможным ориентациям значение силы имеет определённую величину, не равную нулю.

[Потенциальная энергия](#) ориентационного межмолекулярного взаимодействия:

$$U_{or} \sim (r) \frac{p_1 p_2}{r^6}$$

где  $p_1, p_2$  — дипольные моменты взаимодействующих молекул.

Соответственно, сила взаимодействия:

$$F_{or} \sim r^{-7}.$$

Сила  $F_{or}$  убывает с расстоянием значительно быстрее, чем [кулоновская сила](#) взаимодействия заряженных тел ( $F_q \sim r^{-2}$ ).

### Индукционные силы

Индукционные (или поляризационные) силы действуют между полярной и неполярной молекулами. Полярная молекула создаёт [электрическое поле](#), которое поляризует молекулу с электрическими зарядами, равномерно распределёнными по объёму. Положительные заряды смещаются по направлению электрического поля (то есть от положительного полюса), а отрицательные — против (к положительному полюсу). В результате у неполярной молекулы индуцируется дипольный момент.

Энергия межмолекулярного взаимодействия в этом случае пропорциональна дипольному моменту  $p_1$  полярной молекулы и [поляризуемости](#)  $a_2$ , характеризующей способность другой молекулы поляризоваться:

$$U_{ind}(r) \sim \frac{p_1 a_2}{r^6}.$$

Эта энергия называется *индукционной*, так как она появляется благодаря поляризации молекул, вызванной [электростатической индукцией](#). Индукционные силы ( $F_{ind} \sim r^{-7}$ ) действуют также и между полярными молекулами.

### Дисперсионные силы

Между неполярными молекулами действует дисперсионное межмолекулярное взаимодействие. Природа этого взаимодействия была выяснена полностью только после создания [квантовой механики](#). В атомах и молекулах [электроны](#) сложным образом движутся вокруг ядер. В среднем по времени дипольные моменты неполярных молекул оказываются равными нулю. Но в каждый момент электроны занимают какое-то положение. Поэтому мгновенное значение дипольного момента (например, у атома водорода) отлично от нуля. Мгновенный диполь создаёт электрическое поле, поляризующее соседние молекулы. В результате возникает взаимодействие *мгновенных диполей*. Энергия взаимодействия между неполярными молекулами есть средний результат взаимодействия всевозможных мгновенных диполей с дипольными моментами, которые они наводят в соседних молекулах благодаря индукции. Потенциальная энергия дисперсионного межмолекулярного взаимодействия:

$$U_{disp}(r) \sim \frac{a_1 a_2}{r^6},$$

где  $a_1, a_2$  — поляризуемости взаимодействующих молекул.

а дисперсионная сила:

$$F_{disp} \sim r^{-7}.$$

Межмолекулярное взаимодействие данного типа называется *дисперсионным* потому, что [дисперсия света](#) в веществе определяется теми же свойствами молекул, что и это взаимодействие. Дисперсионные силы действуют между всеми атомами и молекулами, так как механизм их появления не зависит от того, есть ли у молекул (атомов) постоянные дипольные моменты или нет. Обычно эти силы превосходят по величине как ориентационные, так и индукционные. Только при взаимодействии молекул с большими дипольными моментами, например молекул воды,  $F_{or} > F_{disp}$  (в 3 раза для молекул воды). При взаимодействии же таких полярных молекул, как [СО](#), [Н<sub>2</sub>](#), [НВr](#) и других, дисперсионные силы в десятки и сотни раз превосходят все остальные.

Очень существенно, что все три типа межмолекулярного взаимодействия одинаковым образом убывают с расстоянием:

$$U = U_{or} + U_{ind} + U_{disp} \sim r^{-6}$$

### Силы отталкивания

Силы отталкивания действуют между молекулами на очень малых расстояниях, когда приходят в соприкосновение заполненные [электронные оболочки](#) атомов, входящих в состав молекул. Существующий в квантовой механике [принцип Паули](#) запрещает проникновение заполненных электронных оболочек друг в друга. Возникающие при этом силы отталкивания зависят в большей степени, чем силы притяжения, от индивидуальности молекул. К хорошему согласию с данными экспериментов приводит допущение, что потенциальная энергия сил отталкивания возрастает с уменьшением расстояния по закону:

$$U_{rep}(r) \sim r^{-12},$$

а собственно величина силы:

$$F_{rep} \sim r^{-13}.$$

### Результирующее взаимодействие



Зависимость потенциала  $U(r)$  межмолекулярного взаимодействия Леннарда-Джонса от расстояния  $r$  между молекулами. Расстояние  $r = \sigma$  — наименьшее возможное расстояние между неподвижными молекулами,  $\epsilon$  — глубина «потенциальной ямы» (энергия связи молекул).

Если принять, что  $U(r) = 0$  при  $r \rightarrow \infty$ , и учесть, что энергия притяжения убывает с уменьшением расстояния пропорционально  $r^{-6}$ , а энергия отталкивания растёт как  $r^{-12}$ , то кривая  $U(r)$  будет иметь вид, изображённый на рисунке. Минимуму потенциальной энергии соответствует расстояние, на котором силы взаимодействия молекул равны нулю.

Расчитать с достаточной точностью  $U(r)$  на основе квантовой механики при огромном разнообразии пар взаимодействующих молекул практически нельзя. Не удаётся пока и экспериментально измерить силу взаимодействия на межмолекулярных расстояниях. Поэтому обычно подбирают такую формулу для  $U(r)$ , чтобы проделанные с её помощью расчёты хорошо бы согласовались с экспериментом. Наиболее часто пользуются формулой:

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

так называемым [потенциалом Леннарда-Джонса](#). Входящие в формулу величины  $\sigma$  и  $\epsilon$  определяются экспериментально на основе зависимости от них свойств веществ (например, [коэффициенты диффузии](#), [теплопроводности](#) или [вязкости](#)).

### Уравнение Ван-Дер-Ваальса

Ван дер Ваальс предположил, что на малых расстояниях между молекулами действуют силы отталкивания, которые с увеличением расстояния сменяются силами притяжения. На основе этих представлений, даже не рассматривая количественной зависимости межмолекулярного взаимодействия от расстояния, он получил так называемое [Ван-дер-Ваальсово уравнение состояния реального газа](#).