

## ТЕХНИЧЕСКИЕ НАУКИ

УДК 541.1:541(075.8):541.4:541.64:541.182-183:661.185

Н. А. МАКАРЕВИЧ

**ФАКТОР НЕИДЕАЛЬНОСТИ В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ  
ДЛЯ РЕАЛЬНЫХ ГАЗОВ И КОНДЕНСИРОВАННЫХ СИСТЕМ:  
УНИВЕРСАЛЬНЫЙ АССОЦИАТИВНО-ИОНИЗАЦИОННЫЙ МНОЖИТЕЛЬ  
В КЛАССИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЯХ ДЛЯ РАСТВОРОВ НЕЭЛЕКТРОЛИТОВ  
И ЭЛЕКТРОЛИТОВ***(Представлено академиком В. С. Комаровым)**Военная академия Республики Беларусь, Минск, Беларусь  
nikma@tut.by*

Показано, что факторы активности, фугитивности, осмотический, изотонический, сжимаемости являются частным случаем ассоциативно-ионизационного фактора неидеальности  $i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1)$ , пригодного для описания ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов с помощью классических уравнений ( $\alpha_{as}$  – степень ассоциации,  $\alpha_i$  – степень диссоциации,  $v$  – число частиц, на которое распадается молекула электролита). Одновременно  $i_{as}$  является частным случаем обобщенного фактора неидеальности систем (GNF)  $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$ , связывающего идеальную и реальную модели системы ( $\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$  – доля упорядоченных элементов системы;  $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(v - 1)$  – доля неупорядоченных элементов системы).

*Ключевые слова:* фактор неидеальности систем, коэффициент активности, изотонический коэффициент, фактор сжимаемости, ассоциативно-ионизационный множитель, степень ассоциации.

N. A. MAKAREVICH

**NON-IDEALITY FACTOR IN THE CLASSICAL EQUATIONS FOR REAL GASES  
AND CONDENSED SYSTEMS: UNIVERSAL ASSOCIATIVE-IONIZED MULTIPLIER  
IN THE CLASSICAL EQUATIONS FOR SOLUTIONS OF NONELECTROLYTES AND ELECTROLYTES***Military Academy of the Republic of Belarus, Minsk, Belarus  
nikma@tut.by*

It is shown that the factors of activity, fugacity, as well as the osmotic, isotonic compressibility are a special case of the associative-ionized non-ideality factor  $i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1)$  suitable for describing associated solutions of nonelectrolytes and electrolytes with the use of the classical equations. Here  $i_{as}$  is the association degree,  $\alpha_i$  is the dissociation degree,  $v$  is the number of the ionized particles, into which the electrolyte molecule breaks. At the same time,  $i_{as}$  is a special case of the generalized non-ideality factor of systems (GNF)  $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$  that binds the ideal and real models of any systems. ( $\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$  is the fraction of the ordered elements of the system,  $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(v - 1)$  is the fraction of the disordered elements of the system).

*Keywords:* factor of non ideality of systems, activity coefficient, isotonic coefficient, compressibility factor, associative and ionization multiplier, degree of association.

В понятиях *идеальный объект* и *реальный объект* изначально содержится противоречие [1–4], для устранения которого на каждом этапе исследования реального объекта усложняется сама идеальная модель. Например, для реальных газов предложено около 200 уравнений состояния [3], полученных на основе модели идеального газа – уравнения Менделеева–Клапейрона, более совершенные из которых очень широко используются в компьютерном моделировании не только для газообразных, но и для конденсированных сред.

В реальных системах и протекающих в них процессах, отклонение от идеальности может быть очень существенным. Поэтому при моделировании реальных объектов и процессов дела-

ются многочисленные попытки ввести в соответствующие классические уравнения, пригодные для идеальных систем и процессов, различные теоретически обоснованные поправки с теми или иными ограничениями [3–5].

Исторически один из путей решения проблемы соотношения *идеального* и *реального* объектов состоял в учете отклонений реальных систем от идеальности посредством так называемых факторов (коэффициентов), вводимых в классические модели (уравнения) физики, физической и коллоидной химии, но, по своей сути, пригодных для изучения исключительно идеальных систем. Например, в физической химии для учета межчастичного взаимодействия в газовых и жидких средах термодинамические расчеты для неидеальных систем, как правило, проводят по эмпирическим данным с использованием метода летучести, применительно к газовым системам, и метода активностей, применительно к растворам [1–5]. Введение понятия «активности»  $a$  («летучести»  $f$ ), как функции концентрации –  $c$  (давления –  $p$ ), отличающейся от последней множителем, названным американским физико-химиком Г. Льюисом [6] коэффициентом активности –  $\gamma$  (фугитивности –  $\gamma^*$ )

$$\begin{aligned} f &= \gamma^* p, \\ a &= \gamma c, \end{aligned} \quad (1)$$

позволило применять уравнения и законы идеальных систем (Ф. Рауля, У. Генри и Я. Вант-Гоффа) к неидеальным системам.

Для реальных газов и конденсированных систем в изобарно-изотермическом, либо изохорно-изотермическом процессах неидеальное поведение  $i$ -го компонента описывается при помощи коэффициентов активности  $\gamma_i$ , входящих в выражения химического потенциала  $\mu_i$ , изобарно-изотермического потенциала (свободной энергии Гиббса)  $G_i$ , изохорно-изотермического (свободной энергии Гельмгольца)  $F_i$ . Разность химических потенциалов  $\mu_{i, \text{real}} - \mu_i^0$  соответствует работе  $A_{i0}$ , необходимой для перевода реальной системы в стандартное состояние, и эквивалентной изменению свободной энергии Гиббса или Гельмгольца (в зависимости от того, какая из переменных  $p$  или  $V$  являются независимыми).

Как альтернатива коэффициенту активности Бьеррумом и Е. Гуггенгеймом [7; 8] предложен осмотический коэффициент  $\phi_i$ ,

$$\mu_i(p, T, N_i) = \mu_i^0(p, T) + \phi_i RT \ln N_i, \quad (2)$$

в записи через изобарно-изотермический потенциал

$$\Delta G_{0i} = -\phi_i RT \ln N_i, \quad (3)$$

где  $\Delta G_{0i} = \mu_i^0(p, T) - \mu_i(p, T, N_i)$  – изменение изобарного потенциала перехода  $i$ -го компонента из стандартного (начального) состояния в реальный раствор, а  $RT \ln N_i = -\Delta G_i$  – изменению изобарного потенциала при переходе  $i$ -го компонента из стандартного состояния в идеальный раствор [2; 6].

Осмотический коэффициент определяют через соотношения

$$\phi_i = \ln a_i / \ln N_i \quad (4)$$

или

$$\phi_i = 1 + \ln \gamma_i / \ln N_i. \quad (5)$$

Соотношения (4), (5) устанавливают функциональную связь между осмотическим коэффициентом, активностью и коэффициентом активности. Из (1)–(5) нетрудно видеть, что  $\phi$  значительно более чувствителен к изменению концентрации частиц  $N_i$  в системе, чем  $\gamma$ , поскольку  $\phi$  не стоит под знаком логарифма.

Оба множителя – коэффициент активности  $\gamma$  и осмотический коэффициент  $\phi$  служат для описания неидеальности растворов неэлектролитов и трактуются в литературе как мера отклонения системы от идеальности [6; 7], однако несут различную смысловую нагрузку. Осмотический коэффициент может быть определен как отношение изобарных потенциалов реального и идеального процессов  $\phi_i = \Delta G_{0, \text{real}} / \Delta G_{0, \text{id}}$ , либо в трактовке авторов [9] как отношение осмоти-

ческого давления реального раствора  $\pi_{\text{real}}$  к осмотическому давлению идеального раствора  $\pi_{\text{id}}$  при данной мольной доле компонента (отсюда и название коэффициента)

$$\phi_i = \pi_{\text{real}} / \pi_{\text{id}}$$

или

$$\pi_{\text{real}} = \phi_i \pi_{\text{id}}$$

Кроме того, поведение реальных газов описывают с помощью коэффициента сжимаемости  $Z$ , введенного как множитель в уравнение состояния идеального газа

$$pV = ZnRT \quad (6)$$

или

$$Z = pV_m / RT. \quad (7)$$

Кажущуюся сжимаемость объясняют изменением количества молекул в объеме, вызванным образованием агрегатов:  $Z = n^* / n$ , где  $n$  – число молекул в идеальном газе (отсутствие взаимодействий – исходное состояние вещества),  $n^*$  – число молекул в реальном газе (межмолекулярное взаимодействие с образованием димеров, тримеров и т. д. – реальное состояние вещества):  $Z = (n^* - \text{число молекул в равновесном состоянии}) / (n - \text{число молекул исходного вещества})$ .

Или из (6), (7) еще как отношение объемов реального и идеального газов при одинаковых условиях, т. е. при одних и тех же давлении и температуре

$$Z = V_m^{\text{real}} / V_m^{\text{id}} = n^* / n.$$

И наконец, для растворов электролитов неидеальность в системе, вызванная диссоциацией молекул электролита, учитывается с помощью множителя, называемого изотоническим коэффициентом Вант-Гоффа  $i$  [4; 5]:

$$i = 1 + \alpha_i(v - 1), \quad (8)$$

где  $\alpha_i$  – степень диссоциации;  $v$  – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита. Тогда уравнение Вант-Гоффа для электролитов с учетом только их диссоциации:

$$\pi = iRTc,$$

где  $c$  – молярная концентрация.

К сожалению, попытка применить множители  $\phi$  и  $i$  для описания поведения реальных растворов электролитов в виде их произведения [5, с. 416]

$$\pi^{\text{real}} = i\phi RTc$$

привела к неопределенности, для устранения которой и был предложен автором настоящего сообщения универсальный термодинамический коэффициент – *ассоциативно-ионизационный множитель* (АИМ)  $i_{as}$  [9–11]:

$$i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1),$$

где  $\alpha_{as}$  – усредненная степень ассоциации;  $\alpha_i$  – степень диссоциации;  $v$  – число частиц, на которое распадается исходная молекула, например, электролита.

С помощью АИМ стало возможным описание поведения неидеальных систем, в частности, растворов неэлектролитов и электролитов. Ниже показано, что  $i_{as}$  может быть выражен через широко применяемые в термодинамических расчетах – коэффициенты активности  $\gamma$  и фугитивности  $\gamma^*$  Льюиса, осмотический коэффициент Бьеррума–Гуггенгейма  $\phi$ , изотонический коэффициент Вант-Гоффа  $i$  и фактор сжимаемости  $Z$ , которые являются частным случаем АИМ. В отличие от формул для  $\gamma$ ,  $\phi$ ,  $i$  и  $Z$  в формулу для АИМ **входит характеристика, от которой напрямую зависит отклонение системы от идеальности – степень ассоциации (кластеризации)  $\alpha_{as}$**  [9–11]. В реакции  $nM \leftrightarrow M_n$   $\alpha_{as}$  выступает как усредненная степень превращения моно-мерных компонентов вещества в ди-, три-, тетра-меры и т. д.

К ассоциированным системам не применимы классические законы для идеальных газов и жидкостей [5]. Применительно к ассоциированному раствору возможно рассмотрение двух случаев: первый – когда агрегаты частиц выделяются как отдельный компонент раствора [12]; второй – не выделяются [11].

В первом – раздельно вводятся концентрации мономерных частиц и агрегатов (димеров, тримеров и т. д.). Тогда отклонение системы от идеальности, изучаемое с помощью метода, чувствительного к свойствам (например, к размеру) агрегата, определяется взаимодействием растворенных частиц друг с другом под действием потенциальных сил, т. е. через дальнедействующие силы [12].

Во втором – отклонение системы от идеальности определяется только числом растворенных частиц (мономеров, димеров, тримеров и т. д.). Все частицы (включая мономеры) независимо от их природы и размера будут называться ассоциатами [10; 11].

Мерой отклонения системы от идеальности могут выступать две характеристики: коэффициент активности  $\gamma_{as}$ , отнесенный безразлично ко всем частицам, и степень ассоциации  $\alpha_{as}$ .

Рассмотрим ассоциированный раствор неэлектролита (*первый случай*), хорошо известный в коллоидной химии [12]. Для этого случая допускается, что числа агрегации  $n_\omega$  постоянны, а сами агрегаты  $N_n$  состоят из мономерных частиц одного сорта  $N_1$ , общее количество которых в процессе ассоциации не меняется, тогда по закону сохранения масс

$$N_1 = N_1^0 + n_\omega N_n \quad (9)$$

или через концентрации

$$m_1 = m_1^0 + n_\omega m_n, \quad (10)$$

где  $N_1^0$  или  $m_1^0$  – число или концентрация свободных мономеров, не вошедших в агрегаты.

Из (10) вытекает определение «числа агрегации»

$$n_\omega = (m_1 - m_1^0) / m_n \quad (11)$$

и степени агрегации  $\alpha_{as,\omega}$  [12]

$$\alpha_{as,\omega} = n_\omega m_n / m_1. \quad (12)$$

В дополнение к предлагаемым определениям [12] добавим, что степень агрегации можно представить и в таком виде:

$$\alpha_{as,\omega} = 1 - m_1^0 / m_1. \quad (13)$$

Из (9)–(11) и далее следует, что характеристики, которыми приписан индекс « $\omega$ », являются среднемазовыми величинами, т. е. их экспериментальное определение возможно только методами, чувствительными к размеру частиц, например, с помощью светорассеяния.

В теории ассоциированных растворов *второй случай*, когда все частицы растворенного вещества, включая единичные частицы и агрегаты частиц, являются ассоциатами (коллигативные свойства) не рассматривается. Для второго случая автором [9–11], сохраняя все принятые приближения и допущения [12], даны не тривиальные определения степени ассоциации  $\alpha_{as}$  и числа ассоциации  $n$ , а именно о том, что числа ассоциации  $n$  постоянны, а сами агрегаты  $N_n$  состоят из мономерных частиц одного сорта, общее количество которых в процессе ассоциации не меняется по закону сохранения масс:

$$m_1 = (m_1^0 + m_n)n = m_{as}n,$$

где  $m_1^0$  – концентрация свободных мономеров, не вошедших в агрегаты  $m_n$ ;  $m_{as}$  – общая концентрация ассоциатов, включающая кроме концентрации агрегатов  $m_n$  концентрацию всех свободных единичных частиц  $m_1^0$ . При использовании методов осмометрии, крио- и эбулиоскопии, изотермической дистилляции, изопиестического метода и др., чувствительных только к числу частиц в растворе, *все частицы* в растворе следует рассматривать в виде ассоциатов. «Число ассоциации» для этого случая определим как

$$n = m_1 / m_{as} = m_1 / (m_1^0 + m_n). \quad (14)$$

Степень ассоциации  $\alpha_{as}$  определим так, чтобы  $\alpha_{as} = 0$  при  $m_1 = m_{as}$ , а  $\alpha_{as} = 1$  при  $m_1 \gg m_{as}$ . Таким образом, степень ассоциации системы (газа, раствора), в которой все частицы независимо от их природы являются ассоциатами (коллигативные свойства), выражается отношением разности между числом (концентраций) исходных единичных частиц (идеальное состояние)  $N_1$  и числом (концентраций) ассоциатов  $N_{as}$  к общему числу единичных (мономерных) частиц  $N_1$

$$\alpha_{as} = (N_1 - N_{as}) / N_1 = 1 - N_{as} / N_1, \quad (15)$$

или через концентрации

$$\alpha_{as} = (m_1 - m_{as}) / m_1 = 1 - m_{as} / m_1. \quad (16)$$

Во втором случае индекс « $\omega$ » опущен и в дальнейшем все характеристики ассоциированного раствора, согласно этому подходу, будем называть «численными». Сравнивая, например, (9), (10) и (15), (16), видим, что определения степеней ассоциации принципиально отличаются:

по (9), (10), (12), (13) для *среднемассовых величин*  $\alpha_{as,\omega}$  – степень ассоциации раствора равна доле агрегатов, образованных мономерными частицами, или же отношению разности между исходным числом мономерных частиц электролита  $N$  и числом свободных мономеров  $N_1^0$  (не вошедших в агрегаты) к общему числу исходных молекул электролита  $N$ ;

по (15), (16) для *среднечисленных величин*  $\alpha_{as}$  – степень ассоциации раствора, в котором все частицы, независимо от их природы, являются ассоциатами, равна отношению разности между исходным числом мономерных частиц электролита  $N$  и числом ассоциатов  $N_{as}$  к общему числу исходных молекул электролита  $N$ .

Из (15), (16) следуют простые, но информативные соотношения:

$$m_{as} = m_1(1 - \alpha_{as}); \quad n = 1 / (1 - \alpha_{as}); \quad \alpha_{as} = (n - 1) / n.$$

При необходимости все численные характеристики ассоциированных растворов можно выразить через соответствующие массовые и наоборот:

$$\alpha_{as} = \alpha_{\omega}(n_{\omega} - 1) / n_{\omega}; \quad (17)$$

$$\alpha_{\omega} = \alpha_{as}n_{\omega} / (n_{\omega} - 1);$$

$$n_{\omega} = \alpha_{\omega} / (\alpha_{\omega} - \alpha_{as}).$$

А теперь рассмотрим раствор электролита, в котором может одновременно протекать и ассоциация, и диссоциация (ионизация) частиц. Например, водный раствор сурфактанта  $C_{12}H_{25}SO_4Na$  – лаурил сульфат натрия. В частности, для таких систем и предложен АИМ [10; 11] – универсальный коэффициент (множитель)  $i_{as}$ , отслеживающий в них результат (общее число, концентрацию частиц) конкурентных процессов: ассоциацию и диссоциацию.

**О п р е д е л е н и е:** в общем случае под множителем  $i_{as}$  понимается величина, показывающая, во сколько раз изменится общее число (концентрация) частиц  $N_{\Sigma}$  в реальной системе в результате их ассоциации и диссоциации (ионизации) по сравнению с исходным числом (концентрацией) единичных частиц  $N_1$  в идеальной системе, не вступивших в эти превращения. Иначе, это отношение числа частиц (молекул, ионов) в равновесном состоянии к числу частиц исходного вещества, не вступивших в превращения

$$i_{as} = N_{\Sigma} / N_1. \quad (18)$$

Для **ассоциированной системы** (газа, раствора) **неэлектролита**, исходя из коллигативных свойств растворов  $N_{\Sigma} = N_{as}$ , согласно (18) и (15), следуют формулы для ассоциативного множителя (АМ):

$$i_a = N_{as} / N_1$$

или

$$i_a = 1 - \alpha_{as}. \quad (19)$$

Используя выражение (12), АМ так же легко определяется и через степень агрегации  $\alpha_\omega$

$$i_a = 1 - \alpha_\omega(n_\omega - 1) / n_\omega. \quad (20)$$

Для **ассоциированного раствора электролита** необходимо записать, подобно изотоническому коэффициенту Вант-Гоффа  $i$  (8), свое выражение коэффициента  $i_{as}$ , учитывающего общее число частиц в растворе: свободных недиссоциированных частиц и свободных ионов, а также ассоциированных частиц и ионов. Один из вариантов вывода формул для  $i_{as}$ , включающих  $\alpha_{as}$  или  $\alpha_\omega$ , может быть проведен согласно закону сохранения массы частиц в ассоциированном растворе электролита для брутто молярной концентрации электролита [9; 10], либо путем рассмотрения реального раствора слабого электролита с общих позиций теории электролитической диссоциации и теории ассоциации [4; 5].

Итак, по определению изотонического коэффициента Вант-Гоффа [4] – суммарное число частиц после диссоциации

$$N_{\Sigma,I} = iN,$$

где  $i$  – изотонический коэффициент Вант-Гоффа.

В результате ассоциации суммарное число частиц уменьшится и станет равным  $N_{\Sigma,as}$

$$N_{\Sigma,as} = N_{\Sigma,I} - N\alpha_{as} = iN - N\alpha_{as} = N(i - \alpha_{as}). \quad (21)$$

Следуя определению для ассоциативно-ионизационного множителя  $i_{as}$  (14):  $i_{as} = N_{\Sigma,as} / N$  с учетом (8) и (21), получим

$$i_{as} = 1 - \alpha_{as} + \alpha_i(v - 1). \quad (22)$$

Далее подстановкой (17) в (22) приходим к выражению

$$i_{as} = 1 - \alpha_\omega(n_\omega - 1) / n_\omega + \alpha_i(v - 1). \quad (23)$$

Здесь, как и в (8)  $\alpha_i$  – степень диссоциации;  $v$  – число ионизированных частиц, на которое распадается молекула электролита.

Из (17), (19) и (20), а также (22), (23) вытекает важное следствие, что расчетные значения  $i_{as}$ , получаемые методами, чувствительными к числу частиц через  $\alpha_{as}$ , и значения  $i_a$ , получаемые методами, чувствительными к размеру (природе) частиц через  $\alpha_\omega$  и  $n_\omega$ , совпадают.

АИМ является универсальным термодинамическим множителем. С его помощью можно отслеживать изменение концентрации частиц в растворе в результате действия конкурентных по своей природе процессов – ионизации (распада молекул на ионы) и ассоциации (увеличения размеров молекул и ионов в результате физического или химического взаимодействия между собой и другими частицами). Однако из (22) и (23) наглядно видно, что в реальных системах в результате действия конкурентных процессов – ассоциации и диссоциации значение АИМ может оказаться равным единице. Подтверждением тому может быть множество примеров, в частности, поведение концентрированных коллоидных растворов электролитов становится идеальным при добавлении к ним простых электролитов (типа NaCl) за счет сжатия двойного электрического слоя, образованного мицеллами [12].

Ассоциативно-ионизационный множитель можно найти, сравнивая экспериментально найденные величины осмотического давления  $P_{осм.экс}$ , давления насыщенного пара  $\Delta P_{экс}$ , температур кристаллизации  $\Delta T_{зам.экс}$  и кипения  $\Delta T_{кип.экс}$  с теоретическими, вытекающими из законов Вант-Гоффа и Рауля [4; 5] и др.

$$i_{as} = \frac{P_{осм.экс}}{P_{осм}} = \frac{\Delta P_{экс}}{\Delta P} = \frac{\Delta T_{зам.экс}}{\Delta T_{зам}} = \frac{\Delta T_{кип.экс}}{\Delta T_{кип}} = \dots,$$

где  $P_{осм}$ ,  $\Delta P$ ,  $\Delta T_{зам}$ ,  $\Delta T_{кип}$  – теоретические величины.

Тогда для растворов электролитов основные законы выражаются следующим образом.

Законы Рауля [4; 5]:  
топометрический

$$\Delta P = i_{as} P_1^0 N_2; \quad (24)$$

криоскопический

$$\Delta T_{\text{зам}} = i_{as} K m;$$

эбулиоскопический

$$\Delta T_{\text{кип}} = i_{as} E m.$$

Закон Вант-Гоффа [4;5]: осмотический

$$P_{\text{осм}} = i_{as} c R T.$$

Изотонический коэффициент Вант-Гоффа является частным случаем универсального ассоциативно-ионизационного множителя. Частным случаем будет осмотический коэффициент  $\phi$ , связанный с коэффициентом активности  $\gamma$  приближенным выражением [7]

$$\phi = 1 + \ln \gamma_{\pm} / \ln(1 - N),$$

где  $N$  – мольная доля электролита.

Из рассмотренного сравнительного анализа коэффициентов (множителей) –  $\gamma$ ,  $\phi$ ,  $i$ ,  $Z$  и  $i_{as}$ , в виде, в котором их трактуют в литературе и трактовке автора можно сделать следующее резюме: **коэффициенты активности (фугитивности)** отражают природу межчастичных взаимодействий (обусловленных действием потенциальных сил);

**осмотический коэффициент** отслеживает число частиц в системе, связанное с межчастичными взаимодействиями, но не связанное с ионизацией частиц;

**изотонический коэффициент** – число частиц, связанное только с ионизацией;

**фактор сжимаемости** связан с изменением мольных объемов и числом частиц;

универсальный **ассоциативно-ионизационный множитель** отслеживает общее число частиц в системе, связанное с межчастичными взаимодействиями – притяжением  $\leftrightarrow$  отталкиванием, вызывающими ассоциацию  $\leftrightarrow$  ионизацию (диссоциацию) частиц, т. е. с конкурентными процессами.

Как видим, АИМ включает в себя все принципиальные особенности, присущие сравниваемым коэффициентам  $\gamma$ ,  $\phi$ ,  $i$ ,  $Z$ .

*Пример гипотетического раствора сурфактанта* (модельное анионо-активное ПАВ – лаурил сульфат натрия): пусть в единице объема этого раствора находится условно 100 единичных молекул нашего растворенного поверхностно-активного электролита, условная мольная доля которого составляет 0,35.

В результате агрегации и диссоциации этих молекул образовался ассоциированный раствор, в котором стало, например, мономеров – 33, димеров – 15, тримеров – 5, тетрамеров – 3, пентамеров – 2, т. е.  $N_1 = 100$ ,  $N_1^0 = 33$ ,  $N_n = 25$ ,  $N_{as} = 58$ , из них часть распалась на ионы, например, в мономерах – 10, димерах – 12, тримерах – 8, тетрамерах – 5, пентамерах – 5 (в сумме 40). В соответствии с определениями для степеней агрегации  $\alpha_{\omega}$  и ассоциации  $\alpha_{as}$  и для чисел агрегации  $n_{\omega}$  и ассоциации  $n$  получим:  $\alpha_{\omega} = 0,67$ ;  $n_{\omega} = 2,68$ ;  $\alpha_{as} = 0,42$ ;  $n \cong 1,72$  – среднее значение;  $\alpha_i = 0,40$ ; АИМ  $i_{as} = 1 + \alpha_i - \alpha_{as} = 1 + \alpha_i - \alpha_{\omega}(n_{\omega} - 1) / n_{\omega} = 0,98$ ;  $i = 1 + \alpha_i = 1,40$ , осмотический коэффициент  $\phi = 1 - \alpha_{as} = 0,58$ , коэффициент активности  $\gamma_{\pm} = e_a^{\alpha \ln(1 - N_2)} = 0,834$ . Для сравнения, коэффициент активности по формуле (24) равен 0,761, т. е. для условно принятой мольной доли электролита  $N_2 = 0,35$  погрешность определения  $\gamma_{\pm}$  по (24) составит 8,74 %. Если принять  $N_2 = 0,2$ , то погрешность определения  $\gamma_{\pm}$  по (24) уже составит 0,98 %, а для  $N_2 = 0,1$  – всего 0,21 %. Для рассматриваемого гипотетического ассоциированного раствора средняя степень полидисперсности растворенных частиц  $\varepsilon = n_{\omega} / n = 1,56$ .

Ассоциативные и ассоциативно-ионизационные множители (19), (20), (22), (23) – важные термодинамические характеристики реальных систем неэлектролитов и электролитов и как мера

отклонения реальных систем от идеальности четко расставляют методы исследования в иерархии при изучении этих систем. Однако принципиальная особенность АИМ ( $i_{as}$ ), отличающая его от широко применяемых в физике, физической и коллоидной химии коэффициентов (факторов) –  $\gamma, \phi, i, z$ , состоит в том, что формулы для  $i_{as}$  включают в себя действие противоположно протекающих процессов (ассоциацию и диссоциацию). Учитывая универсальность действия  $i_{as}$ , этот фактор может быть заменен на «обобщенный фактор неидеальности» реальных систем – GNF (The generalized factor of non-ideality of systems) или сокращенно –  $g$ . При этом  $i_{as}$  является частным случаем обобщенного GNF  $g = 1 - \beta_{ord} + \alpha_{nord}$ , связывающего идеальную и реальную модели системы ( $\beta_{ord} \equiv \alpha_{as}$  – доля упорядоченных элементов системы;  $\alpha_{nord} \equiv \alpha_i(v - 1)$  – доля неупорядоченных элементов системы).

Процедура замены, физический смысл и алгоритм введения  $g$  в классические уравнения с расчетами  $g$  и его характеристик для реальных газовых и конденсированных систем будут рассмотрены в следующем сообщении.

### Список использованной литературы

1. Пригожин, И. Современная термодинамика. От тепловых двигателей до диссипативных структур / И. Пригожин, Д. Кондепуди. – М.: Мир, 2002. – 461 с.
2. Матвеев, А. Н. Молекулярная физика / А. Н. Матвеев. – М.: Высш. шк., 1987.
3. Уэйлес, С. Фазовые равновесия в химической технологии / С. Уэйлес. – М.: Мир, 1989. – Ч. 1. – 304 с.
4. Эткинс, П. Физическая химия / П. Эткинс. – М.: Мир, 1980. – Т. 1. – 293 с.
5. Пригожин, И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, 1966. – 502 с.
6. Lewis, G. N. Outlines of a system of thermodynamic chemistry / G. N. Lewis // Proc. Am. Acad. Arts Sci. – 1907. – Vol. 43. – P. 259–293.
7. Bjerrum, N. A new form for the electrolytic dissociation theory / N. Bjerrum // Proc. 7th Intern. Congr. of Appl. Chem. – 1909. – Sect. X. – P. 55–60.
8. Guggenheim, E. A. Mixtures: The Theory of the Equilibrium Properties of Some Simple Classes of Mixtures Solutions and Alloys / E. A. Guggenheim. – Oxford: Clarendon press, 1952. – 270 p.
9. Макаревич, Н. А. Среднемассовые и среднечисленные характеристики ассоциированных растворов ПАВ / Н. А. Макаревич // Докл. АН Беларуси. – 1997. – Т. 41, № 2. – С. 73–78.
10. Макаревич, Н. А. Два возможных подхода к исследованию адсорбции из ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов / Н. А. Макаревич // Материалы трудов IX Междунар. конф. по теоретическим вопросам адсорбции и адсорбционной хроматографии. – М., 2000. – С. 60–67.
11. Макаревич, Н. А. Применение классических законов Рауля, Вант Гоффа и уравнения состояния для описания ассоциированных растворов неэлектролитов и электролитов / Н. А. Макаревич // Весці НАН Беларусі. Сер. хім. навук. – 2002. – № 2. – С. 43–49; *Он же*. Термодинамические коэффициенты в реальных системах неэлектролитов // Там же. – 2006. – № 2. – С. 34–43; *Он же*. Термодинамические коэффициенты в реальных системах электролитов // Там же. – 2006. – № 3. – С. 42–48.
12. Русанов, А. И. Мицеллообразование в растворах поверхностно-активных веществ / А. И. Русанов. – СПб.: Химия, 1992.

Поступило в редакцию 15.09.2014