

# АНАЛИЗ ОТКЛОНЕНИЙ ДИМЕРИЗАЦИОННОГО РАВНОВЕСИЯ ОТ ИДЕАЛЬНОСТИ В СМЕСЯХ С ВЗАИМОДЕЙСТВИЕМ В ФОРМЕ ПРЯМОУГОЛЬНОЙ ЯМЫ

*Давыдов А.Г.,\* Ткачев Н.К.*

*ИВТЭ УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*\*A.Davydov@ihte.uran.ru*

Анализ химического равновесия в неидеальных ассоциированных жидкостях является достаточно сложной проблемой статистической термодинамики, поскольку взаимодействие ассоциатов и мономеров в плотной жидкости должно приводить к определенному сдвигу химического равновесия. Результат зависит от характера межмолекулярных сил, действующих между частицами в смеси.

Целью настоящей работы было проанализировать влияние короткодействующего притяжения на отклонения химического равновесия от идеальности в жидкой смеси мономеров и димеров.

Учет притяжения в димеризующейся смеси осуществляется в работе с помощью парного потенциала прямоугольной ямы. Причем самопроизвольная реакция димеризации протекает с изменением объема, в зависимости от степени слияния мономеров в димере.

Чтобы определить положение равновесия такой жидкой смеси, необходимо найти минимум свободной энергии Гиббса по двум независимым переменным: объему и концентрации димеров. При этом в уравнении закона действующих масс разумно воспользоваться средним коэффициентом активности, именно в котором (а не в константе равновесия) учесть все межмолекулярные взаимодействия.

В результате показано, что увеличение притяжения между мономерами приводит к смещению равновесия в сторону диссоциации, в то время как увеличение притяжения между димерами играет обратную роль. Учет притяжения приводит к увеличению коэффициента упаковки, особенно в случае большего притяжения между димерами и малых длинах связей. При этих условиях проявляется максимальная тенденция к упорядочению жидкости.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 15-03-01588.