

44.135

# СТАТИСТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ СРЕДНЕЙ КОНЦЕНТРАЦИИ

Г. А. Мартынов

## ВВЕДЕНИЕ

1. В своем предисловии к русскому переводу монографии Робинсона и Стокса «Растворы электролитов», вышедшему в 1963 г., акад. А. Н. Фрумкин пишет: «Несмотря на то, что число экспериментальных и теоретических работ по растворам электролитов к настоящему времени значительно превышает десять тысяч, интерес к этой области не ослабевает. С одной стороны, это объясняется ее большим практическим значением как в технике, так и в лабораторной практике, с другой, — трудностями, на которые наталкивается теория при попытках истолкования и обобщения опытных фактов». Здесь особый интерес представляет последнее утверждение, которое можно сформулировать более резко: в настоящее время теория растворов электролитов переживает определенный кризис. Причина этого, как нам кажется, заключается в том, что методы, блестяще оправдавшие себя в случае разбавленных систем, пытаются автоматически распространить на более концентрированные растворы, не учитывая, что между ними существует определенное качественное различие.

Действительно, в разбавленных растворах, как это следует из теории Дебая — Хюккеля<sup>1</sup>, радиус корреляции  $R_k$  между положением отдельных ионов (равный дебаевскому радиусу  $r_D = \left\{ \frac{\epsilon \Theta}{8\pi v k^2 e^2} \right\}^{*})$ ) значительно превосходит среднее расстояние  $\bar{R}$  между частицами. Поэтому в дебаевскую сферу входит сразу большое число частиц, а средняя энергия электростатического взаимодействия, рассчитанная на одну частицу, мала по сравнению с  $\Theta$ . Последнее приводит к тому, что распределение частиц в пространстве почти не отличается от такового для идеального газа. Наконец, поскольку  $R_k \geq r_0$ , где  $r_0$  — диаметр ионов, то вклад борновских сил отталкивания во все макроскопические характеристики системы пренебрежимо мал по сравнению со вкладом электростатических сил.

С ростом концентрации объем дебаевской сферы  $v_D = \frac{4}{3} \pi r_D^3$  убывает как  $v^{-3/2}$ , а средний объем  $v$  на одну частицу — как  $v^{-1}$ . В результате,

\*) Здесь приняты следующие обозначения:  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость растворителя,  $\Theta = kT$  — температура,  $e_a = k_a e$  — заряд иона сорта  $a$ ,  $k_a$  — его валентность,  $v^* = \sum_{1 \leq a \leq M} v_a$  — полное число частиц в единице объема,  $M$  — число различных сортов частиц в системе. Здесь и в дальнейшем мы ограничимся рассмотрением только бинарных симметричных электролитов, для которых  $M = 2$ ,  $k_+ = -k_- = k$ ,  $v_+ = -v_- = v$ .

например, в водных растворах при

$$v \simeq \frac{0,05 \div 0,10}{k^6} \text{ моль/литр} \quad (I)$$

величина  $v_{\mathcal{J}}$  становится равной  $v$ . Одновременно в системе происходит существенная перестройка: при  $v > v_{\mathcal{J}}$  каждый ион экранируется уже только одним противоположным. Поэтому в растворах средней концентрации происходит как бы спаривание частиц противоположного знака, в процессе которого среднее расстояние между разноименными ионами  $\bar{R}_{+-} = \bar{R}_{-+}$  становится существенно меньше среднего расстояния  $\bar{R}$ , рассчитанного без учета взаимодействия частиц между собой \*). И хотя в растворах средней концентрации  $\bar{R}$  по-прежнему достаточно велико, борновские силы отталкивания начинают играть важную роль благодаря тому, что  $\bar{R}_{+-} \approx r_0$ . Очевидно, что существенное отличие  $\bar{R}_{+-}$  от  $\bar{R}$  возможно только в том случае, когда энергия парного взаимодействия ионов  $\geq \Theta$ .

При переходе к очень концентрированным растворам или к расплавам ионных солей радиус корреляции  $R_K$  снова возрастает и в пределе становится равным нескольким  $r_0$ . При этом структура расплава оказывается похожей на структуру обычных жидкостей, которая, как известно, в основном определяется борновскими силами отталкивания.

Таким образом, с ростом концентрации характер распределения ионов в системе претерпевает существенные изменения. Соответственно этому и подход к построению теории электролитов различной концентрации должен быть различным.

II. В 1946 г. Боголюбову <sup>2</sup> впервые удалось найти второй (дебаевский) член вириального ряда системы заряженных частиц путем разложения конфигурационного интеграла системы в ряд по степеням малого параметра  $v/v_{\mathcal{J}}$ ,  $= 3\chi\kappa$ , где

$$\chi^2 = \frac{8\pi v k^2 e^2 r_0^2}{\epsilon \Theta}, \quad \chi = \frac{k^2 e^2}{\epsilon \Theta r_0}, \quad \kappa^2 = 4\chi\rho, \quad \rho = 2\pi v r_0^3. \quad (II)$$

В дальнейшем Майер <sup>3</sup> и Хага <sup>4</sup> значительно уточнили полученный Боголюбовым результат, рассчитав еще несколько членов ряда

$$p = 1 - \frac{\chi\kappa}{6} - \frac{1}{2}(\chi\kappa)^2 \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\chi^{2j-3}}{(2j)! (2j-3)} - \frac{1}{8}(\chi\kappa)^3 \ln(\chi\kappa) - \\ - \frac{1}{8}(\chi\kappa)^3 \left\{ \frac{3}{2\chi^2} + C - \frac{2}{3} + \ln \frac{4}{\chi} - 6 \sum_{j=2}^{\infty} \frac{\chi^{2j-2}}{(2j+1)! (2j-2)} \right\} + O[(\chi\kappa)^4], \quad (III)$$

где  $p = P/P_{\text{ид}}$ ,  $P_{\text{ид}} = 2v\Theta$  — давление идеального газа, и  $C = 0,577 \dots$  — постоянная Эйлера. Непосредственной подстановкой легко убедиться, что в случае  $\chi > 1$  \*\*) и при  $v > v_{\mathcal{J}}$  (т. е. при  $\chi\kappa > 1/3$ ) вириальный ряд (III) сходится очень медленно или, возможно, вообще расходится. Поэтому условие (I) практически определяет собой границу между системами, теория которых может быть построена путем разложения исходных величин в ряды по степеням малого параметра  $v/v_{\mathcal{J}}$  (или, что

\*) Этот эффект проявляется тем сильнее, чем больше максимальное значение электростатической энергии притяжения частиц  $e^2 k^2 / \epsilon r_0$  по сравнению с энергией теплового движения  $\Theta$ .

\*\*) Напомним, что для водных растворов одновалентных электролитов  $\chi \approx 2 \div 3$ , а для двухвалентных  $\chi \approx 8 \div 12$ .

го же, по степеням концентрации  $\nu$ ), и системами, для которых такой подход невозможен.

В настоящее время в статистической физике существует всего две группы способов вычисления конфигурационного интеграла газообразных и жидких систем: методы, основанные на вириальных разложениях, и так называемые методы теории жидкостей<sup>5</sup>. Но, как было показано выше, первые непригодны для построения теории растворов электролитов средней концентрации. Следовательно, остается единственный выход: использовать для этой цели метод интегральных уравнений теории жидкости<sup>\*</sup>). Как будет показано ниже, на этом пути удастся добиться некоторых успехов — главным образом потому, что абсолютные значения плотности ионной подсистемы, характеризующиеся безразмерным параметром  $\rho = 2\pi\nu r_0^3$ , по-прежнему достаточно малы. Последнее позволяет, с одной стороны, пренебречь нелинейными членами в интегральных уравнениях, что значительно облегчает все выкладки, а с другой, — ограничиться рассмотрением простейшей модели раствора электролита, в которой растворитель описывается только с помощью диэлектрической проницаемости  $\epsilon$ , а ионы считаются твердыми шариками диаметра  $r_0$ . В рамках этой модели энергия парного взаимодействия частиц сорта  $a$  и  $b$ , очевидно, равна

$$\Phi_{ab}(r) = \phi^{(s)}(r) + \phi_{ab}^{(el)}(r),$$

$$\phi^{(s)} = \begin{cases} +\infty, & 0 \leq r \leq r_0, \\ 0, & r_0 \leq r \leq \infty, \end{cases} \quad \phi_{ab}^{(el)} = \frac{e_a e_b}{\epsilon r}. \quad (\text{IV})$$

При переходе к концентрированным растворам или к расплавам ионных солей оба эти упрощения теряют силу. Поэтому вычисление конфигурационного интеграла концентрированных систем — совершенно особая задача, которой мы в настоящем обзоре касаться не будем.

## ГЛАВА I

### БИНАРНАЯ ФУНКЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ИОННОЙ ПОДСИСТЕМЫ РАСТВОРА

По существу любое интегральное уравнение теории жидкости, а их в настоящее время очень много<sup>\*\*</sup>), может быть использовано для описания систем заряженных частиц (поскольку при выводе этих уравнений, как правило, не вводится никаких специальных ограничений на характер убывания энергии парного взаимодействия с расстоянием). Тем не менее весь прогресс теории электролитов связан лишь с несколькими простейшими уравнениями<sup>2,6-9</sup>, рассмотрением которых мы здесь и ограничимся. При этом мы начнем с изложения теории Дебая и Хюккеля<sup>1</sup>, анализ которой позволит более наглядно вскрыть физический смысл последующих теорий.

#### § 1.1. Теория Дебая — Хюккеля<sup>1</sup>

I. Поместим начало координат в центр иона сорта  $a$ , несущего на себе заряд  $e_a$ . Благодаря взаимодействию этого иона с другими ионами раствора средняя концентрация частиц вблизи него изменится, что

<sup>\*</sup>) Другой вариант теории жидкости — метод «свободного объема», основанный на определенной аналогии между жидкостью и кристаллом, в данном случае также непригоден, поскольку структура ионной подсистемы растворов электролитов средней концентрации очень далека от кристаллической.

<sup>\*\*</sup>) Наиболее полный обзор результатов, полученных в теории обычных жидкостей, дан в<sup>13</sup>.

приведет к образованию вокруг центральной частицы сферически-симметричного заряда («дебаевской атмосферы») с плотностью

$$q_a(r) = \sum_{1 \leq b \leq M} e_b v_b \mathcal{G}_{ab}(r), \quad (1,1)$$

где  $\mathcal{G}_{ab}(r)$  — бинарная функция распределения, определяющая вероятность найти ион сорта  $b$  на расстоянии  $r$  от иона  $a$ . Если обе частицы находятся на столь большом расстоянии друг от друга, что они уже не взаимодействуют между собой, то всякая корреляция между ними исчезает и  $\mathcal{G}_{ab}$  становится равной единице, а  $q_a(r)$  обращается в константу  $q_a(\infty) = \sum_{1 \leq b \leq M} e_b v_b$ . Очевидно, что последняя должна равняться нулю, так как

в противном случае вдали от выбранной нами частицы будет существовать электрическое поле ненулевой напряженности, которое приведет к возникновению электрического тока. Поэтому выполнение условия нейтральности

$$\sum_{1 \leq b \leq M} v_b e_b = 0 \quad (1,2)$$

является необходимым для того, чтобы система заряженных частиц находилась в состоянии равновесия.

Другую, очень важную формулировку условия нейтральности можно получить из известной формулы электростатики<sup>10</sup>

$$\varphi_a(r) = \frac{e_a}{\epsilon r} + \int_V q_a(r') \frac{d^3 r'}{\epsilon |\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}, \quad (1,3)$$

описывающей в данном случае распределение потенциала  $\varphi_a(r)$  вблизи центральной частицы — шарика. Преобразуя входящий в это выражение интеграл с помощью формулы Грина и учитывая, что  $q_a(\infty) = 0$ , получим

$$\varphi_a = -\frac{4\pi}{\epsilon} \int_r^\infty \frac{d\tau}{\tau^2} \int_\tau^\infty q_a(t) t^2 dt + \frac{1}{\epsilon r} \left\{ e_a + 4\pi \int_{r_0}^\infty q_a(r) r^2 dr \right\}. \quad (1,4)$$

Заметим теперь, что любая макроскопическая система может обладать конечными значениями термодинамических параметров, только когда  $\lim_{r \rightarrow \infty} r^3 [\mathcal{G}_{ab} - 1] = 0$  \*). Соответственно,  $q_a$  должно стремиться к нулю заведомо быстрее  $r^{-3}$ , а  $\varphi_a$  — быстрее  $r^{-1}$ . Но последнее возможно лишь при условии, что выражение, стоящее в (1,4) в фигурных скобках, равно нулю, т. е.

$$e_a + 4\pi \int_{r_0}^\infty \sum_{1 \leq b \leq M} e_b v_b \mathcal{G}_{ab}(r) r^2 dr = 0. \quad (1,5)$$

Другими словами, для того, чтобы бинарная функция распределения убывала достаточно быстро на бесконечности, необходимо, чтобы сумма зарядов центрального иона и его атмосферы равнялась нулю. Выполнение условия (1,5) обеспечивает экранировку поля центрального иона, так как только в этом случае интегральный член в (1,3), имеющий смысл потенциала, создаваемого дебаевской атмосферой, «выбрасывает» слагаемое, «уничтожающее» потенциал центрального иона  $e_a/\epsilon r$ . Как будет пока-

\*) Например, флуктуации плотности, пропорциональные  $\int_0^\infty [\mathcal{G}_{aa}(r) - 1] r^2 dr$ , при нарушении этого условия обращаются в бесконечность.

зано ниже, подобная ситуация является типичной для интегральных уравнений, описывающих системы заряженных частиц.

II. В основе теории Дебая — Хюккеля лежит идея использования формулы (1,3) \*) для расчета величины  $\mathcal{G}_{ab}(r)$ . Для этого, очевидно, необходимо предположить, что  $\mathcal{G}_{ab} = \mathcal{G}_{ab}(\varphi_a(r))$ , так как в противном случае (1,3) не образует замкнутого уравнения. Конкретный вид искомой зависимости может быть найден следующим образом.

Заметим, во-первых, что из определения бинарной функции распределения следует, что она всегда может быть представлена в виде <sup>2,5</sup>  $\mathcal{G}_{ab}(r) = \gamma(r)G_{ab}(r)$ , причем величина множителя  $\gamma(r) = \exp[-\phi^{(b)}(r)/\Theta]$  от зарядов ионов не зависит. Поэтому связь между  $\mathcal{G}_{ab}$  и  $\varphi_a$  может осуществляться только через функцию  $G_{ab}$ . Во-вторых, по определению  $\mathcal{G}_{ab}$  должна быть симметричной функцией зарядов частиц  $e_a$  и  $e_b$  <sup>2</sup>. С другой стороны, из (1,3) и условия нейтральности (1,5) легко получить, что  $\varphi_a \sim e_a$ . Отсюда следует, что  $G_{ab}$  может зависеть только от произведения  $e_b\varphi_a$ . В-третьих, поскольку  $G_{ab}$  является безразмерной величиной, то она может быть функцией только безразмерного потенциала  $\frac{e_b\varphi_a}{\Theta} = \frac{e_a e_b}{\epsilon \Theta r_0} \psi(r) = \frac{e_a e_b}{k^2 e^2} \chi\psi(r)$ .

Таким образом, если  $\mathcal{G}_{ab}$  и определяется величиной  $\varphi_a$ , то эта зависимость должна иметь вид  $\mathcal{G}_{ab} = \gamma G_{ab} \left( \frac{e_a e_b}{k^2 e^2} \chi\psi \right)$ . Разложим неизвестную функцию  $G_{ab}$  в ряд и ограничимся его первыми двумя членами. В этом приближении

$$\mathcal{G}_{ab}(r) = \gamma(r) \left[ 1 - \frac{e_a e_b}{k^2 r^2} \chi B^2 \psi(r) \right]. \quad (1.6)$$

Входящую сюда неизвестную константу разложения  $B^2$ , являющуюся, вообще говоря, функцией безразмерных параметров задачи  $\chi$  и  $\kappa$ , Дебай и Хюккель приняли равной единице. Как будет показано ниже, более строгие теории подтверждают это предположение.

III. Подставим (1,6) при  $B^2 = 1$  в (1,3) и учтем (1,1) и (1,2). В результате (1,3) примет вид

$$\psi(t) - \frac{1}{t} + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int_V \gamma(t') \psi(t') \frac{d^3 t'}{|t-t'|} = 0, \quad (1.7)$$

где  $t = r/r_0$  и  $\gamma(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } 0 \leq t < 1, ** \\ 1 & \text{при } 1 \leq t \leq \infty \end{cases}$ . Вычислим входящий в (1,7) интеграл с помощью формулы Грина и воспользуемся условием нейтральности (1,5). После этого (1,7) сведется к

$$\psi(t) + \kappa^2 \int_t^\infty \frac{d\xi}{\xi^2} \int_\xi^\infty \psi(\zeta) \zeta^2 d\zeta = 0. \quad (1.8)$$

Полагая затем  $\psi = m''(t)/t$ , преобразуем интегральное уравнение (1,8) в дифференциальное:

$$m''(t) - \kappa^2 m(t) = 0. \quad (1.9)$$

Отсюда сразу следует, что  $m = A e^{-\kappa t}$ . Наконец, определяя константу  $A$  из условия нейтральности (1,5), получим

$$\mathcal{G}_{ab}(t) = \gamma(t) \left\{ 1 - \frac{e_a e_b}{k^2 e^2} \frac{\chi}{1 + \kappa} \frac{e^{\kappa(t-1)}}{t} \right\}, \quad (1.10)$$

\*) Или, что то же, уравнения Пуассона, решением которого (1, 3) является.

\*\*) Последнее справедливо, конечно, только для системы твердых шариков.

что после подстановки в выражение <sup>11</sup>

$$U(V, \Theta) = U_0(\Theta) + \frac{1}{2} \int_0^\infty \sum_{1 \leq a, b \leq M} \frac{N_a N_b}{V} \Phi_{ab}(r) \mathcal{G}_{ab}(r) 4\pi r^2 dr, \quad (1,11)$$

связывающее внутреннюю энергию системы  $U$  с  $\mathcal{G}_{ab}$ , дает (при  $\Phi_{ab}$ , определенном формулой (IV))

$$U(V, \Theta) = U_0(\Theta) - \frac{N\Theta}{2} \frac{\chi\kappa}{1+\kappa} \quad (1,12)$$

Это и есть конечный результат теории Дебая — Хюккеля.

IV. Сделаем несколько замечаний по поводу полученных выше формул.

Во-первых, в основе теории Дебая-Хюккеля лежит предположение, что в области  $r > r_0$  функция распределения формируется только в результате кулоновского взаимодействия частиц между собой (поскольку считается, что  $G_{ab} = G_{ab} \left( \frac{e_a e_b}{\epsilon} \right)$ ). Последнее, очевидно, означает полное пренебрежение силами короткодействия на расстояниях, превышающих диаметр ионов  $r_0$ . Однако известно, что даже в системе незаряженных твердых шариков  $\mathcal{G}_{ab} \neq 1$  при  $r > r_0$ , причем толщина сферического слоя  $r_0 < r \leq R_K^{(s)}$ , в котором осуществляется корреляция в положении отдельных частиц, быстро возрастает с ростом концентрации <sup>5, 11</sup>. Наоборот, толщина сферического слоя  $R_K^{(el)} - r_0$ , в котором осуществляется электростатическая корреляция, как это следует из (1.10), убывает с концентрацией приблизительно по закону  $R_K^{(el)} - r_0 \simeq \frac{r_0}{\kappa} \sim \frac{1}{\sqrt{v}}$ . Поэтому условие  $R_K^{(s)} - r_0 \ll$

$\leq R_K^{(el)} - r_0$ , выполнение которого необходимо для того, чтобы можно было считать  $G_{ab}$  зависящим только от электростатического потенциала  $\Phi_a$ , справедливо лишь в ограниченной области концентраций  $\rho \leq \rho_{\max}$ . Если воспользоваться более точными значениями радиусов корреляции  $R_K^{(s)}$  и  $R_K^{(el)}$ , приведенными в <sup>9, 12</sup>, получим, что для водных растворов одновалентных электролитов, для которых  $2,0 \leq \chi \leq 3,0$  (см. ниже), величина  $\rho_{\max} \approx 0,2$ , что соответствует концентрациям порядка  $2 - 3$  моль/литр \*).

Во-вторых, теория Дебая — Хюккеля основана на разложении функции  $G_{ab} = G_{ab} \left( \frac{e_a e_b}{k^2 \epsilon^2} \chi \psi \right)$  в ряд по степеням  $\chi \psi(r)$  и пренебрежении членами порядка  $(\chi \psi)^2$  и выше. Последнее, очевидно, возможно только тогда, когда  $\chi \psi(r) \ll 1$  во всей области  $r \geq r_0$ . Поэтому при прочих равных условиях полученные результаты тем точнее, чем меньше  $\chi$ . А так как  $\chi$  пропорционально  $k^2$ , то отсюда следует, что уже в случае двухвалентных электролитов, для которых  $\chi \simeq 8 \div 12$ , теория Дебая — Хюккеля заведомо неприменима к растворам средней концентрации \*\*). В то же время в случае одновалентных электролитов, для которых произведение  $\chi \psi$  меньше единицы почти при всех  $r > r_0$  \*\*), теория Дебая — Хюккеля должна давать вполне удовлетворительные результаты.

\*) Обычно считается, что теория Дебая — Хюккеля применима лишь в случае  $v \leq 0,01$  моль/литр. Это утверждение основано на недоразумении, поскольку оно является результатом сопоставления формулы (1,12) с вириальными рядами типа (III). Однако такое сопоставление не может служить удовлетворительным критерием, поскольку при  $v > v_0$  вириальные ряды вообще расходятся, а (1,12) продолжает оставаться справедливым. Каких-либо специальных оценок границ применимости формул (1,10) и (1,12), насколько нам известно, до сих пор вообще не делалось.

\*\*) В этом легко убедиться с помощью формулы (1,10).

В-третьих, теория Дебая — Хюккеля обладает тем принципиальным недостатком, что она не позволяет получить полную информацию о функции распределения. Действительно, заметим, что поскольку в конфигурационную энергию системы  $U_N$  заряды частиц входят только в виде парных произведений, постольку и  $G_{ab} = G_{ab}(e_a e_b)$ . Представим поэтому  $G_{ab}$  в виде

$$G_{ab} = 1 + g_{ab}(e_a e_b) = 1 + \frac{1}{2} [g_{ab}(e_a e_b) - g_{ab}(-e_a e_b)] + \frac{1}{2} [g_{ab}(e_a e_b) + g_{ab}(-e_a e_b)], \quad (1,13)$$

где мы выделили единицу для того, чтобы подчеркнуть, что  $G_{ab} \rightarrow 1$  при  $r \rightarrow \infty$ . Очевидно, что в случае симметричного бинарного электролита, для которого  $e_+ = -e_- = ke$ , при переходе от  $G_{++} = G_{--}$  к  $G_{+-} = G_{-+}$  выражение, стоящее в первых квадратных скобках, изменит свой знак на обратный, тогда как вторая скобка останется неизменной. Отсюда следует, что бинарная функция распределения всегда может быть записана как

$$\mathcal{G}_{ab} = \gamma(t) \left\{ 1 - \frac{e_a e_b}{k^2 \epsilon^2} \chi M(t) + R(t) \right\}, \quad (1,14)$$

где множитель  $(-\chi)$  мы выделили только для удобства. Очевидно, что поскольку  $\lim_{t \rightarrow \infty} t^3 (\mathcal{G}_{ab} - 1) = 0$ , то и

$$\lim_{t \rightarrow \infty} t^3 M(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} t^3 R(t) = 0. \quad (1,15)$$

Подставляя (1,14) в (1,3) и (1,5), получим

$$\Psi(t) - \frac{1}{t} + \frac{\chi^2}{4\pi} \int_V \gamma(t') M(t') \frac{d^3 t'}{|t - t'|} = 0, \quad (1,16)$$

$$1 - \chi^2 \int_1^\infty M(t) t^2 dt = 0. \quad (1,17)$$

Отсюда видно, что благодаря условию нейтральности (1,2) функция  $R(t)$  из всех уравнений электростатики вообще исчезает. Тем не менее, если бы мы могли из (1,15) — (1,17) найти точное значение функции  $M(t)$ , то этого было бы достаточно, чтобы правильно рассчитать внутреннюю энергию системы  $U$  в случае, когда парный потенциал  $\Phi_{ab}(r)$  задан соотношением (IV). Действительно, подставляя (IV) и (1,14) в (1,11), получим:

$$U(V, \Theta) = U_0(\Theta) - \frac{N\Theta}{2} \chi \chi^2 \int_1^\infty M(t) t dt, \quad (1,18)$$

т. е.  $U(V, \Theta)$  от  $R(t)$  вообще не зависит. В то же время давление системы

$$P(V, \Theta) = P_{\text{ид}}(V, \Theta) - \frac{1}{6} \int_0^\infty \sum_{1 \leq a, b \leq M} \frac{N_a N_b}{V^2} r \frac{d\Phi_{ab}(r)}{dr} \mathcal{G}_{ab}(r) 4\pi r^2 dr \quad (1,19)$$

не может быть найдено с помощью одной только функции  $M$ , поскольку после подстановки (IV) и (1,14) в (1,19) получаем выражение

$$p = \frac{P}{P_{\text{ид}}} = 1 - \frac{\chi \chi^2}{6} \int_1^\infty M(t) t dt + \frac{2}{3} \rho [1 + R(1)], \quad (1,20)$$

из которого  $R(t)$  не исчезает. Поэтому (1,10) правильно определяет  $U(V, \Theta)$ , но неправильно определяет  $P(V, \Theta)$ .

§ 1.2. Теория Кирквуда — Пуарье<sup>6</sup>

I. Следуя Дебаю и Хюккелю, положим в (1,16)  $\psi(t) = M(t)$ . При этом физический смысл уравнения (1,16) существенно изменится. Действительно, раньше оно определяло электростатический потенциал  $\psi(t)$  в некоторой произвольной точке  $t$ , не связанной непосредственно ни с одной частицей системы; после же отождествления  $\psi$  с  $M$  оно уже определяет вероятность найти частицу  $b$  на расстоянии  $t$  от «центральной» частицы  $a$  (поскольку корреляционная функция  $M$  представляет собой часть бинарной функции распределения  $\mathcal{G}_{ab}$ ). Поэтому входящий в (1,16)

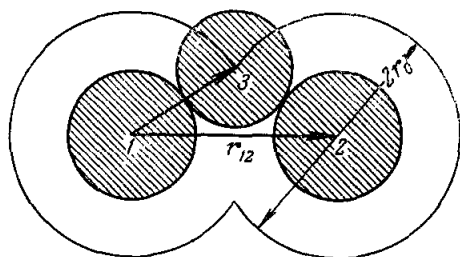


Рис. 1. Схема столкновения трех частиц при  $r_0 \leq r_{12} \leq 2r_0$ .

интеграл, который раньше описывал поле, создаваемое  $N - 1$  частицей в точке  $t$  (т. е. всеми частицами системы, за исключением центральной), теперь уже должен описывать влияние  $N - 2$  частиц на выбранную нами пару частиц  $a$  и  $b$ , положение которых фиксировано. Соответственно, интегрирование в (1,16) должно вестись по всему пространству  $V$ , но за исключением объема, занимаемого этими частицами. Однако стоящий под знаком интеграла множитель

$\gamma(t')$  уже учитывает исключенный объем, занимаемый частицей  $a$ . Поэтому остается учесть только объем частицы  $b$ , что можно сделать, внося под знак интеграла множитель  $\gamma(|t - t'|)$ . В результате (1,16) сведется к уравнению

$$M(t) - \frac{1}{t} + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int_V M(t') \gamma(t') \gamma(|t - t'|) \frac{d^3t'}{|t - t'|} = 0, \quad (1,21)$$

представляющему собой основу теории Кирквуда — Пуарье. Из приведенных выше рассуждений видно, что оно является естественным уточнением исходного уравнения (1,7) теории Дебая — Хюккеля.

II. Входящий в (1,21) интеграл по объему с помощью формулы Грина может быть преобразован в интегралы по поверхности сфер с центрами в  $t = 0$  и в  $t$ , причем последние после подстановки  $M = m''/t$  легко берутся. В результате при  $t > 2$  уравнение (1,21) сводится к

$$\underline{2 \leq t \leq \infty}, \quad \frac{m''(t)}{t} - \frac{1}{t} \left\{ 1 - \kappa^2 \int_1^\infty M(t) t^2 dt \right\} - \frac{\kappa^2}{2t} [m(t+1) + m(t-1)] = 0. \quad (1,22)$$

Устремляя здесь  $t \rightarrow \infty$  и учитывая (1,15), снова придем к условию нейтральности (1,17), выполнение которого необходимо для устранения члена  $1/t$  из уравнения (1,21). После сокращения (1,22) на  $t$ , получаем окончательно (ср. с (1,9))

$$\underline{2 < t \leq \infty}, \quad m''(t) - \frac{\kappa^2}{2} [m(t+1) + m(t-1)] = 0. \quad (1,23)$$

Если расстояние между частицами  $t < 2$ , то сферы пересекаются (рис. 1). Соответственно, интеграл должен браться только по внешней поверхности образовавшейся фигуры, что в конечном итоге приводит к выражению

$$\underline{1 < t < 2}, \quad m''(t) - \frac{1}{2} \kappa^2 m(t+1) = \frac{1}{2} \kappa^2 m(1) - \kappa^2 \left( 1 - \frac{1}{2} t \right) m'(1). \quad (1,24)$$

Область  $1 \leq t \leq 2$  физически выделена тем, что между двумя частицами диаметра  $r_0$  при  $r_0 \leq r \leq 2r_0$  всегда существует «запретная» зона, внутри которой третья частица, по координатам которой и ведется интегрирование в (1,21), попасть не может (см. рис. 1).

Непосредственной подстановкой легко убедиться, что частным решением уравнения (1,23) является  $e^{-at}$ , где  $a$  — корень трансцендентного уравнения

$$a^2 = \kappa^2 \operatorname{ch} a. \quad (1,25)$$

Поскольку (1,25) имеет бесконечное число корней, то общее решение (1,23) может быть записано как

$$m(t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{-a_i t} = A_1 \sum_{i=1}^{\infty} \left( \frac{A_i}{A_1} \right) e^{-a_i t} = A_1 \tilde{m}(t). \quad (1,26)$$

Входящие в него неизвестные константы  $A_i$  должны быть определены из уравнения (1,24), которое после подстановки (1,26) дает

$$1 < t < 2, \quad \sum_{i=1}^{\infty} A_i^* e^{-a_i t} = \frac{1}{2} \kappa^2 \{ \tilde{m}(1) + (t-2) \tilde{m}'(1) \}, \quad (1,27)$$

где  $A_i^* = \frac{A_i}{A_1} \left[ a_i^2 - \frac{1}{2} \kappa^2 e^{-a_i} \right]$ . Уравнение (1,27), по существу, представляет собой разложение известной (с точностью до констант  $\tilde{m}(1)$  и  $\tilde{m}'(1)$ ) функции, стоящей в его правой части, в ряд по собственным функциям  $e^{-a_i t}$  уравнения (1,23). Из (1,27) в принципе можно найти все  $A_i$ , за исключением  $A_1$ , которая благодаря однородности уравнения (1,24) из (1,27) фактически исчезает. Константа  $A_1$  может быть определена из условия нейтральности (1,17), которое после подстановки в него (1,26) дает

$$A_1 = [\kappa^2 (\tilde{m}(1) - \tilde{m}'(1))]^{-1}. \quad (1,28)$$

Исследование трансцендентного уравнения (1,25), проведенное в <sup>14</sup>, показало, что оно имеет всего два действительных корня  $a_{1,2} = \alpha_{1,2}$ ; остальные корни — комплексно сопряженные  $a_k = \alpha_k \pm i\omega_k$ . При  $\kappa \leq 0,5$  величина  $\alpha_1 \approx \kappa$ ,  $\alpha_2 > 5,5$ , а значения остальных  $\alpha_k$  еще больше. Поэтому при  $\kappa \leq 0,5$  в (1,26) всеми членами ряда, кроме первого, с достаточной степенью точности можно пренебречь, в результате чего для  $\mathcal{G}_{ab}$  и  $U$  мы получим дебаевские формулы (1,10) и (1,12).

III. Сделаем теперь несколько замечаний по поводу теории Кирквуда — Пуарье.

Во-первых, подчеркнем, что ее исходное уравнение (1,21) первоначально было получено не из уравнения электростатики (1,3) с помощью подстановки (1,6), как это было сделано выше, а непосредственно из канонического распределения Гиббса. Поэтому в данном случае вообще не возникает вопрос о величине константы разложения  $B^2$  в (1,6) — из приведенного в <sup>6</sup> вывода видно, что  $B^2 \equiv 1$ .

Во-вторых, перейдем в формуле (1,10), являющейся также следствием теории Кирквуда — Пуарье, к пределу незаряженных твердых шариков с  $e_a = e_b = 0$ . При этом  $\mathcal{G}_{ab}$  оказывается равным  $\gamma(r)$ , что после подстановки в (1,19) приводит к выражению  $p = 1 + \frac{2}{3}\rho$ , представляющему собой первые два члена вириального ряда <sup>11</sup>. Путем сопоставления  $p = 1 + \frac{2}{3}\rho$  с более точными уравнениями состояния легко

убедиться, что это выражение обеспечивает удовлетворительную точность только при  $\rho \leq 0,2$ , что при  $r_0 \simeq 3 \div 4 \text{ \AA}$  соответствует концентрации  $v \simeq 2 \div 3 \text{ моль/литр}$ . Эта величина, как и следовало ожидать, совпадает с границей применимости теории Дебая — Хюккеля (см. выше).

В-третьих, уравнение (1,21) было получено Кирквудом и Пуарье путем разложения исходных величин в ряд по степеням  $\chi$  с последующим отбрасыванием членов, пропорциональных  $\chi^n$ , где  $n \geq 2$  \*). Именно поэтому (1,10) правильно определяет лишь первые два члена вириального ряда системы заряженных шариков (III), зависящие от  $\chi$  линейно; остальные члены ряда (III), зависящие от более высоких степеней  $\chi$ , с помощью (1,21) найдены быть не могут.

В-четвертых, уравнение (1,21), так же как и (1,7), определяет только «электростатическую» составляющую  $M(t)$  бинарной функции распределения; ее «короткодействующая» составляющая  $R(t)$  в рамках теории Кирквуда — Пуарье найдена быть не может.

### § 1.3. Теория, основанная на уравнениях Боголюбова<sup>8,9</sup>

1. Воздействуем на (1,16) оператором  $\nabla$  и положим, следуя Дебаю и Хюккелю,  $\psi = M$ . Рассуждая затем так же, как и при выводе уравнения Кирквуда — Пуарье (1,21), получим

$$\nabla M(t) - \nabla \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int_V M(t') \gamma(t') \gamma(|t-t'|) \nabla \left( \frac{1}{|t-t'|} \right) d^3t = 0. \quad (1,29)$$

Это выражение представляет собой уравнение баланса электростатических сил, действующих на частицу  $b^{**}$ ), в чем легко убедиться, если заметить, что в (1,29) член  $\nabla \frac{1}{t}$  пропорционален напряженности электрического поля, создаваемого центральным ионом  $a$  в точке  $t$ , а интеграл — средней напряженности электрического поля, создаваемого остальными  $N - 2$  частицами системы в той же точке. Очевидно, что баланс сил, записанный в таком виде, ни при каких условиях не может считаться полным, ибо в нем не учтены силы некулоновского происхождения, обеспечивающие непроницаемость частиц. Поэтому естественным обобщением развитых выше теорий является переход к уравнению Боголюбова<sup>2</sup>

$$\Theta \nabla_1 \mathcal{G}_{ab} + \mathcal{G}_{ab} \nabla_1 \Phi_{ab} + \int_V \sum_{1 \leq c \leq M} v_c \mathcal{G}_{abc} \nabla_1 \Phi_{ac} d^3r_3 = 0, \quad (1,30)$$

представляющему собой уравнение баланса всех сил. Действительно, разделим в (1,30) каждое слагаемое на  $\mathcal{G}_{ab}$ . В получившемся после этого выражении член  $-\nabla_1 \Phi_{ab}$  будет иметь смысл полной силы, действующей на частицу  $a$  со стороны частицы  $b$ , положение которой фиксировано, а  $-\int_V \sum_c v_c \frac{\mathcal{G}_{abc}}{\mathcal{G}_{ab}} \nabla_1 \Phi_{ac} d^3r_3$  — полной средней силы, действующей на  $a$  со стороны остальных  $N - 2$  частиц системы (здесь  $\mathcal{G}_{abc}$  — тернарная функция распределения). Соответственно, член  $-\nabla_1 \{\Theta \ln \mathcal{G}_{ab}\}$  будет иметь смысл «силы» теплового движения частицы  $a$ , уравновешивающей потенциальные силы, действующие на нее. Из вывода уравнения (1,30), данного в<sup>2</sup>, видно, что оно является строгим следствием канон-

\*) См. также оригинальный вывод (1,21), данный Фалькенгагеном и Кельбгом<sup>15</sup>.

\*\*) Или, что то же, сил, действующих на частицу  $a$ , поскольку последние с точностью до знака равны силам, действующим на частицу  $b$ .

нического распределения Гиббса. Именно поэтому его можно записать в виде условия постоянства химического потенциала частицы  $a$  в системе, в которой положение частицы  $b$  фиксировано.

II. Из бесконечного множества решений уравнения Боголюбова (1,30) только те адекватны каноническому распределению (и, следовательно, имеют физический смысл), которые удовлетворяют условиям нормировки, симметрии и т. д.<sup>2, 5, 11</sup>. Последние, по существу, выступают здесь в роли обычных краевых условий, используемых при решении дифференциальных уравнений (поскольку и те, и другие имеют своей целью выделение данного решения из всего класса возможных решений). Естественно поэтому с самого начала попытаться придать (1,30) такой вид, при котором наложение дополнительных условий (или по крайней мере их части) было бы излишним.

Из определения функций распределения следует<sup>11</sup>, что  $\mathcal{G}_{ab}$  и  $\mathcal{G}_{abc}$  всегда могут быть представлены в виде  $\mathcal{G}_{ab}(r_{12}) = \gamma(r_{12}) [1 + g_{ab}]$ ,  $\mathcal{G}_{abc}(r_{12}, r_{13}, r_{22}) = \gamma(r_{12}) \gamma(r_{13}) \gamma(r_{23}) [1 + G_{abc}]^*$ , где члены с единицами выделены для того, чтобы подчеркнуть, что  $\lim_{r_{12} \rightarrow \infty} \mathcal{G}_{ab} = 1$ .

$\lim_{r_{12}, r_{13}, r_{22} \rightarrow \infty} \mathcal{G}_{abc} = 1$ . Из условия ослабления корреляций также следует, что если в группе из трех частиц  $a_1$ ,  $b_2$  и  $c_3$  одна из них (например,  $c_3$ ) ушла на бесконечность, то при этом  $\mathcal{G}_{abc}$  становится равной  $\mathcal{G}_{ab}$ . Поэтому при  $r_{13}, r_{23} \rightarrow \infty$  функция  $G_{abc} \rightarrow g_{ab}$ . Учитывая симметрию  $G_{abc}$  относительно перестановок частиц, получим

$$\mathcal{G}_{ab} = \gamma_{12} [1 + g_{ab}], \quad \mathcal{G}_{abc} = \gamma_{12} \gamma_{13} \gamma_{23} [1 + g_{ab} + g_{ac} + g_{bc} + g_{abc}], \quad (1,31)$$

где, очевидно, корреляционная функция  $g_{abc}$  описывает нелинейные эффекты, возникающие при одновременном взаимодействии всех трех частиц. Подставляя (1,31) в (1,30), получим систему двух уравнений для функций  $g_{++} = g_{--}$  и  $g_{+-} = g_{-+}$ :

$$\begin{aligned} & \Theta \nabla_1 g_{ab} + (1 + g_{ab}) \nabla_1 \phi_{ab}^{(e)} + \\ & + \int_V \sum_{1 \leq c \leq M} v_c [1 + g_{ab} + g_{ac} + g_{bc} + g_{abc}] \gamma_{13} \gamma_{23} \nabla_1 \Phi_{ac} d^3 r_3 = 0. \end{aligned} \quad (1,32)$$

Эта запись уравнения Боголюбова (1,30) имеет те преимущества, что при любой аппроксимации неизвестной функции  $g_{abc}$  она обеспечивает выполнение условий нормировки, симметрии, условия ослабления корреляций и условия ограниченности функций распределения в нуле \*\*).

III. Вспомним теперь, что в случае растворов электролитов средней концентрации экранировка каждого иона осуществляется лишь одним противоионом, причем средние расстояния между образовавшимися таким образом парами частиц по-прежнему достаточно велики. Это означает, что в этих системах одновременное столкновение трех и более частиц — достаточно редкое событие. А если так, то в (1,32) членом с  $g_{abc}$ , описывающим нелинейные эффекты при тройных столкновениях, можно вообще пренебречь. Переходя с помощью (1,14) от  $g_{ab}$  к функциям  $M(t)$  и  $R(t)$ , получим вместо (1,32) систему двух уравнений:

$$\begin{aligned} & \nabla M(t) - \nabla \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int_V M(t') \gamma(t') \gamma(|\mathbf{t} - \mathbf{t}'|) \nabla \frac{1}{|\mathbf{t} - \mathbf{t}'|} d^3 t' = \\ & = -\frac{\rho}{\pi} M(t) \int_V \gamma(t') \nabla \gamma(|\mathbf{t} - \mathbf{t}'|) d^3 t' + R(t) \nabla \left( \frac{1}{t} \right), \end{aligned} \quad (1,33)$$

\*) Здесь по-прежнему  $\gamma = \exp[-\phi^{(s)}/\Theta]$ .

\*\*) Последнее обеспечивается выделением из  $\mathcal{G}_{ab}$  и  $\mathcal{G}_{abc}$  множителей  $\gamma$ .

$$\begin{aligned} \nabla R(t) - \frac{\rho}{\pi} \int_V [1 + R(t) + R(t') + R(|t-t'|) \gamma(t') \nabla \gamma(|t-t'|)] d^3 t' = \\ = \chi^2 \left\{ M(t) \nabla \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{\rho}{\pi} \int_V M(|t-t'|) \gamma(|t-t'|) \gamma(t') \nabla \frac{1}{|t-t'|} d^3 t' \right\}. \end{aligned} \quad (1,34)$$

Левые части (1,33) и (1,34) представляют собой уравнения баланса электростатических (ср. с (1,29)) и короткодействующих сил соответственно. а правые — описывают перекрестные эффекты.

IV. При решении системы (1,33) и (1,34) ограничимся случаем не очень больших концентраций, при которых  $\rho \ll 1$ . Пренебрегая в (1,33) и (1,34) всеми членами, пропорциональными  $\rho$ , получим

$$\nabla M(t) - \nabla \left( \frac{1}{t} \right) + \frac{\kappa^2}{4\pi} \int_V M(t') \gamma(t') \gamma(|t-t'|) \nabla \frac{1}{|t-t'|} d^3 t' = R(t) \nabla \frac{1}{t}, \quad (1,35)$$

$$\nabla R(t) = \chi^2 M(t) \nabla \frac{1}{t}, \quad R(t) = \chi^2 \int_t^\infty \frac{M(\tau)}{\tau^2} d\tau. \quad (1,36)$$

Полагая в (1,35)  $M = m''(t)/t$  и преобразовывая входящий в него интеграл с помощью формулы Грина, сведем систему (1,35) и (1,36) при  $t > 2$  к одному уравнению:

$$2 \leq t \leq \infty, \quad m^{IV}(t) - \chi^2 \frac{m''(t)}{t^4} - \frac{\kappa^2}{2} [m'(t+1) - m'(t-1)] = 0. \quad (1,37)$$

При переходе от (1,35), (1,36) к (1,37) мы учли условие нейтральности (1,17), выполнение которого по-прежнему необходимо для устранения из (1,35) члена  $\nabla \frac{1}{t}$ , слишком медленно убывающего на бесконечности. При  $t^2 > \kappa\chi$  в (1,37) членом с  $\chi^2$  можно пренебречь\*), в результате чего получим уравнение (ср. с (1,9) и (1,23))

$$t^* = \sqrt{\kappa\chi} < t \leq \infty, \quad m^{IV}(t) - \frac{\kappa^2}{2} [m'(t+1) - m'(t-1)] = 0, \quad (1,38)$$

общее решение которого, очевидно, имеет вид

$$m(t) = \sum_{i=1}^{\infty} A_i e^{-a_i t} = A_1 \tilde{m}(t), \quad a_i^2 = \kappa^2 \frac{\text{sh } a_i}{a_i}. \quad (1,39)$$

Входящие сюда константы  $A_i$ ,  $i \geq 2$  должны быть определены из условия тождественного обращения в нуль уравнения (1,37) в области  $2 \leq t \leq t^*$  и уравнения, получающегося из (1,35) и (1,36) для области  $1 \leq t \leq 2$ , которая по-прежнему является выделенной. Константа  $A_1$ , так же как и в случае теории Кирквуда — Пуарье, находится из условия нейтральности (1,17), что приводит к выражению (1,28).

Исследование трансцендентного уравнения (1,39), проведенное в<sup>9</sup>, показывает, что при  $\kappa \leq 1^{**}$  первый корень этого уравнения  $a_1 \simeq \kappa$ , тогда как действительная часть остальных корней  $a_i \geq 6$ ,  $i \geq 2$ . Поэтому при  $\kappa \leq 1$  всеми членами ряда (1,39), кроме первого, можно пренебречь, в результате чего выражение для бинарной функции распределения

\*) Эта оценка может быть получена путем подстановки частного решения  $e^{-a_1 t}$  уравнения (1,38) в (1,37) и сравнения членов с  $\chi^2$  и  $\kappa^2$ .

\*\*) А не  $\kappa \leq 0,5$ , как в случае теории Кирквуда — Пуарье.

принимает вид

$$\mathcal{G}_{ab}(t) = \gamma(t) \left\{ 1 - \frac{e_a e_b}{k^2 \rho^2} \frac{\chi}{1 + \chi} \frac{e^{-\chi(t-1)}}{t} + \frac{\chi^2 e^\chi}{1 + \chi} \int_1^\infty \frac{e^{-\chi\tau}}{\tau^3} d\tau \right\}. \quad (1,40)$$

В отличие от дебаевской формулы (1,40) оно при всех значениях  $t$  и  $\chi$  является положительным. Однако после подстановки (1,40) в формулу (1,11) для внутренней энергии мы по-прежнему получаем дебаевское выражение (1,12).

V. Сделаем теперь несколько замечаний по поводу развитой здесь теории.

Во-первых, если в исходной системе (1,34), (1,35) перейти к пределу  $e_a = e_b = 0$ , то получим

$$\nabla R(t) - \frac{\rho}{\pi} \int_V [1 + R(t) + R(t') + R(|\mathbf{t} - \mathbf{t}'|)] \gamma(t') \nabla \gamma(|\mathbf{t} - \mathbf{t}'|) d^3 t' = 0. \quad (1,41)$$

В работе <sup>16</sup> было установлено, что (1,41) правильно определяет три первых вириальных коэффициента, а четвертый — с небольшой ошибкой, которая в случае системы твердых шариков составляет всего 3,5% \*). Более точное решение, полученное в <sup>12</sup>, показало, что (1,41) дает вполне удовлетворительные результаты вплоть до  $\rho \approx 0,6 \div 1,0$ , что при  $r_0 = 4 \text{ \AA}$  соответствует концентрации в 20 моль/литр и выше. Последнее с избытком перекрывает всю область растворов электролитов средней концентрации. Однако относительно системы (1,35), (1,36) этого сказать нельзя, так как она получена из (1,33) и (1,34) путем опускания всех членов порядка  $\rho$ . В этом приближении (1,41) правильно описывает только два первых вириальных коэффициента. Соответственно область применимости полученных решений не может превышать  $2 \div 3$  моль/литр.

Во-вторых, как это следует из приведенного выше вывода, основная система уравнений (1,33) и (1,34) не связана с какими бы то ни было разложениями по параметру  $\chi$ . Именно поэтому она правильно определяет три первых вириальных коэффициента системы заряженных твердых шариков, в чем можно убедиться следующим образом. В случае достаточно разбавленных растворов на малых расстояниях в (1,32) можно пренебречь не только нелинейными эффектами в коллективных взаимодействиях (т. е. членом  $g_{abc}$ ), но и вообще всеми коллективными эффектами, описываемыми в (1,33) интегральным членом (поскольку последние малы по сравнению с парным взаимодействием, описываемым членом  $\nabla \phi_{ab}^{(e1)}$ ). Таким образом, мы сразу получаем, что на малых расстояниях  $1 + g_{ab} = \exp \left[ -\frac{e_a e_b}{\epsilon \Theta} \frac{1}{r} \right]$ . Соответственно, из (1,40) для больших расстояний

при  $\chi \ll 1$  находим  $1 + g_{ab} = 1 - \frac{e_a e_b}{\epsilon \Theta} \frac{e^{-r/r_D}}{r}$ . Объединяя оба результата вместе одной интерполяционной формулой, придем к известному выражению Тябликова — Толмачева <sup>17, 18</sup>

$$\mathcal{G}_{ab}(r) = \gamma(r) \exp \left[ -\frac{e_a e_b}{\epsilon \Theta} \frac{e^{-r/r_D}}{r} \right]. \quad (1,42)$$

Подставляя (1,42) в (1,19) и вычисляя интеграл путем разложения экспоненты в ряд по степеням  $\frac{e_a e_b}{\epsilon \Theta} \frac{e^{-r/r_D}}{r}$ , получим  $p = 1 - \frac{\chi\chi}{6} - \frac{1}{2} (\chi\chi)^2 \times$

\*) Напомним, что (1,7) и (1,24) правильно определяют всего два первых вириальных коэффициента.

$\times \sum_{j=0}^{\infty} \frac{\chi^{2j-3}}{(2j)!(2j-3)} + O(\chi^3)$ , что в точности совпадает с первыми тремя членами ряда (III). Так как здесь член с  $\chi^2$  содержит все степени  $\chi$ , то очевидно, что пренебрежение членом  $g_{abc}$  в (1,32) никаких ограничений на величину параметра  $\chi$  не накладывает.

Поскольку формула (1,42) может быть получена и из «укороченной» системы (1,35), (1,36), то последнее замечание в полной мере относится и к ней. Однако это не означает, что выражение (1,40) для бинарной функции распределения, найденное в результате решения «укороченной» системы, справедливо при любых  $\chi$ . Как было показано в <sup>9</sup>, пренебрежение всеми членами ряда (1,39), кроме первого, приводит к тому, что (1,40) может быть использована для описания только водных растворов одновалентных электролитов, для которых  $\chi$  не превосходит  $2 \div 3$ ; для поливалентных электролитов оно не годится.

В-третьих, как это видно из (1,40), уравнение баланса всех сил (1,32) определяет бинарную функцию распределения полностью. Это позволяет непосредственно рассчитать не только внутреннюю энергию системы  $U$ , но и уравнение состояния  $P(V, \Theta)$ , которое при  $\Phi_{ab}$  и  $\mathcal{G}_{ab}$ , заданных формулами (IV) и (1,40), имеет вид

$$p = 1 - \frac{1}{6} \frac{\chi\kappa}{1+\kappa} + \frac{2}{3} \rho \left[ 1 + \frac{\chi^2 e^{\chi}}{1+\kappa} \int_1^{\infty} \frac{e^{-\chi\tau}}{\tau^3} d\tau \right]. \quad (1,43)$$

Зная  $P$  и  $U$ , можно проверить теорию на самосогласованность. Действительно, из термодинамики известно, что  $P$  и  $U$  связаны между собой соотношением<sup>19</sup>  $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_{\Theta} = \Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \left(\frac{P}{\Theta}\right)_V$ , откуда  $P = \Theta \left\{ \int_{\infty}^{\Theta} \frac{\partial U}{\partial V} \frac{d\Theta}{\Theta^2} + \text{const} \right\}^*$ .

Подставляя сюда  $U$  из (1,41), получим

$$p = 1 - \frac{\chi}{2\kappa^2} [(1+\kappa) - (1+\kappa)^{-1} - 2 \ln(1+\kappa)] + \frac{2}{3} \rho. \quad (1,44)$$

Это выражение по внешнему виду сильно отличается от (1,43). Однако, как это видно из данных табл. I, в которой приведены значения  $\Delta = p^{(1,44)} - p^{(1,43)}$ , рассчитанные при  $\chi = 2$ , количественное различие

Таблица I

| $\kappa$                                     | 0,1  | 0,2  | 0,4  | 0,6  | 0,8  | 1,0  |
|----------------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| $[1 - p^{(1,44)}] \cdot 10^3$                | 28,1 | 46,8 | 66,1 | 67,0 | 54,1 | 30,5 |
| $\Delta \cdot 10^3$                          | 0,0  | 0,3  | 1,2  | 1,8  | 2,3  | 3,2  |
| $\frac{\Delta \cdot 100}{1 - p^{(1,44)}} \%$ | 0,0  | 0,6  | 1,8  | 2,7  | 4,3  | 10,0 |

между двумя формулами практически нигде не превышает ошибки эксперимента  $\delta = \pm 1 \cdot 10^{-3}$ . Тот факт, что  $\Delta$  все-таки не равно строго нулю,

\*) В случае твердых шариков входящую сюда константу надо положить равной  $\frac{2}{3} \rho$  для того, чтобы с точностью до членов порядка  $\rho$  включительно учесть исключенный объем частиц.

по всей вероятности объясняется тем, что (1,40) представляет собой приближенное решение системы (1,35), (1,36). Таким образом, исходное уравнение однозначно определяет термодинамические параметры системы заряженных шариков \*), что довольно естественно, так как условия нормировки, корреляции и т. д. в свою очередь однозначно определяют линейные члены уравнения (1,32).

Из сопоставления уравнений (1,7), (1,21) и (1,33), (1,34) для функций распределения видно, что каждое последующее представляет собой естественное уточнение предыдущего. Эти уточнения, не затрагивая основного следствия уравнения (1,7) — формулы Дебая — Хюккеля (1,12) для внутренней энергии — в то же время показывают, что последние справедливы лишь при  $\kappa \leq 1$  и  $\chi \leq 3$ . Непосредственное вычисление величины  $U(V, \Theta)$  методом Монте-Карло подтверждает этот вывод<sup>35</sup>.

## ГЛАВА II

### ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ФУНКЦИИ РАСТВОРОВ И СРАВНЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТОМ

Формула (1,12) для внутренней энергии полной подсистемы раствора была впервые получена Дебаем и Хюккелем еще в 1923 г.<sup>1</sup> За прошедшие 40 лет все вытекающие из нее следствия были подвергнуты тщательной экспериментальной проверке, причем оказалось, что при сколь угодно значительных концентрациях теория не дает удовлетворительного согласия с опытом без введения в нее эмпирических поправок<sup>20, 21</sup>. Обнаруженное несоответствие до сих пор обычно объяснялось тем, что сама теория является грубо приближенной и полуэмпирической. Хотя эта точка зрения и получила в настоящее время широкое распространение, она ошибочна, ибо, как было показано выше, формула (1,12) является прямым следствием канонического распределения Гиббса. Но тогда снова возникает вопрос: чем же все-таки обусловлено указанное расхождение?

Чтобы ответить на него, вспомним, что в теорию входит диэлектрическая проницаемость растворителя  $\epsilon$ , которая возникает в результате усреднения конфигурационного интеграла системы по всем возможным состояниям молекул растворителя<sup>19, 22, 23</sup>. Очевидно, что результат этого усреднения не может не зависеть от температуры системы  $\Theta$  и концентрации растворенного вещества  $\nu$  (и, конечно, от других параметров электролита и растворителя — валентности ионов, диаметра частиц и т. д.). Поэтому априори можно утверждать, что всегда  $\epsilon = \epsilon(\Theta, \nu)$ .

Уже давно было замечено, что для объяснения некоторых свойств предельно-разбавленных водных растворов электролитов необходимо учитывать температурную зависимость диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon(\Theta)$  \*\*), в то время как концентрационная зависимость  $\epsilon = \epsilon(\nu)$  не играет никакой роли. Однако такая неравноправность  $\Theta$  и  $\nu$  является лишь следствием того, что в разбавленных растворах концентрационный параметр  $\epsilon_\nu = \frac{\nu}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \nu}$  всегда мал, тогда как температурный параметр  $\epsilon_\Theta = \frac{\Theta}{\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial \Theta}$  для воды случайно оказался порядка единицы (точнее,  $\epsilon_\Theta = -1,4$ <sup>24</sup>). С ростом концентрации положение меняется, ибо при этом значение  $\epsilon_\nu$  также возрастает, достигая при  $\nu = 1$  моль/литр для водных растворов

\*) Можно показать, что в случае системы незаряженных частиц уравнение (1,41), являющееся частным случаем (1,33), (1,34), также определяет термодинамические параметры однозначно.

\*\*) Без этого, например, невозможно объяснить не только концентрационную зависимость теплот разбавления, но даже знак самого эффекта<sup>24</sup>.

величины  $\simeq 0,2^{25}$ . Если, кроме того, учесть, что в конечных выражениях  $\epsilon_v$  фигурирует в виде произведения  $\chi \epsilon_v^*$ ) и что всегда  $\chi \geq 2 \div 3$ , то станет очевидно, что уже при  $v \geq 0,1 \div 0,2$  моль/литр пренебрегать концентрационной зависимостью  $\epsilon = \epsilon(v)$  никоим образом нельзя. К сожалению, до сих пор при расчете термодинамических характеристик растворов электролитов средней концентрации не обращали должного внимания на эту их особенность, что, с одной стороны, привело к возникновению некоторых внутренних противоречий в самой термодинамике (см. ниже), а с другой — обусловило невозможность добиться хорошего согласия теории с экспериментом.

## § 2.1. Термодинамика растворов электролитов

I. Усреднение конфигурационного интеграла раствора электролита по всем возможным положениям молекул растворителя эквивалентно переходу от реального раствора к модельной системе, состоящей из  $N$  заряженных частиц, каждая из которых свободно (т. е. без трения) движется в непрерывной среде с диэлектрической проницаемостью  $\epsilon$ . В то же время в предыдущей главе по существу была рассмотрена не эта модель, а газ частиц, несущих на себе эффективный заряд  $e/\sqrt{\epsilon}$  и движущихся в пустоте. Поэтому прежде всего необходимо проанализировать, в какой степени результаты, полученные выше, могут быть использованы для построения термодинамики растворов электролитов.

В основе всех расчетов бинарной функции распределения ионного газа лежит предположение, что его конфигурационная энергия  $U_N$  равна сумме парных потенциалов  $\Phi_{ab}(r)$ , заданных соотношением (IV). Для того, чтобы и в случае модельной системы  $U_N$  имело тот же вид, необходимо предположить, а) что заряд внутри ионов-шариков расположен сферически — симметрично и б) что диэлектрическая проницаемость  $\epsilon^{(i)}$  среды внутри ионов равна диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  растворителя \*\*). Если оба эти условия выполнены, то можно считать, что полученные выше формулы для  $\mathcal{G}_{ab}$  в одинаковой степени справедливы как для ионного газа, так и для модели. Однако выражения для термодинамических функций ионного газа, полученные с помощью формул (1,11) и (1,19), не могут быть распространены на растворы электролитов, ибо эти формулы, вообще говоря, не определяют связь между бинарной функцией распределения и макроскопическими характеристиками рассматриваемой нами модели. Последнее особенно хорошо видно на примере формулы (1,19) для давления, из которой следует, что растворитель влияет на уравнение состояния раствора лишь через ионную подсистему, тогда как физически очевидно, что вклад ионной подсистемы в  $P$  вообще очень мал и что в основном  $P$  зависит именно от свойств растворителя.

Чтобы установить связь между бинарной функцией распределения и макроскопическими параметрами растворов электролитов, будем исходить

\*) См., например, выражение (2,7) для свободной энергии, в которое входит член  $\frac{1}{2} (\chi - \chi_0) \simeq \frac{1}{2} \chi_0 \epsilon_v$ .

\*\*) Если  $\epsilon^{(i)} \neq \epsilon$ , то решение уравнения Пуассона  $\Delta \phi = -\frac{4\pi}{\epsilon} q(r_1 \dots r_N)$  для системы заряженных шариков, где  $r_i$  — координаты  $i$ -го иона, не может быть представлено в виде  $\phi = \sum_i e_i / \epsilon |r - r_i|$ . Введение величины  $\epsilon^{(i)}$ , не имеющей четкого физического смысла, необходимо лишь постольку, поскольку без этого невозможно сформулировать исходную задачу электростатики.

из известного выражения для внутренней энергии системы <sup>26, 27 \*</sup>)

$$U_N^{(el)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \int_V \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right) \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} d^3r = \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right) \int_V \frac{\varepsilon E^2}{8\pi} d^3r. \quad (2,1)$$

Так как в нашем случае  $\mathbf{E} = \sum_i \mathbf{E}_i$ , где  $\mathbf{E}_i = \mathbf{E}_i(|\mathbf{r} - \mathbf{r}_i|)$  — поле  $i$ -го иона, то  $E^2 = \sum_i E_i^2 + \sum_{i \neq j} \mathbf{E}_i \mathbf{E}_j$ . Подставляя это выражение в (2,1), получим для электростатической составляющей конфигурационной энергии раствора

$$U_N^{(el)} = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right) \left\{ \sum_{1 \leq i \leq N} \frac{e_i^2}{\varepsilon r_0} + \sum_{1 \leq i, j \leq N} \frac{e_i e_j}{\varepsilon r_{ij}} \right\}, \quad (2,2)$$

где  $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$ . Здесь мы при вычислении интегралов типа  $\int_V E_i^2 d^3r$  опустили ту их часть, которая локализована в сфере радиуса  $r_0$  с центром в  $\mathbf{r}_i$ , поскольку последняя зависит только от характера распределения заряда внутри ионов и, следовательно, не представляет интереса.

Усредняя (2,2) по ансамблю при постоянном объеме системы  $V$ , получим

$$U^{(el)} = \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right) \left\{ \frac{1}{2} \sum_{1 \leq a \leq M} \frac{N_a^2 e_a^2}{\varepsilon r_0} + \frac{1}{2} \int_0^\infty \sum_{1 \leq a, b \leq M} \frac{N_a N_b}{V} \phi_{ab}^{(el)}(r) \times \right. \\ \left. \times \mathcal{G}_{ab}(r) 4\pi r^2 dr \right\} = \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right) \int_V \frac{\varepsilon \bar{E}^2}{8\pi} d^3r. \quad (2,3)$$

Это выражение имеет смысл электростатической составляющей внутренней энергии раствора \*\*). Оно отличается от обычной формулы (1,11) для  $U$ , во-первых, множителем  $1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}$ , описывающим изменение энтропии растворителя в поле ионов, и, во-вторых, добавочным членом  $\sum_a (N_a^2 e_a^2 / \varepsilon r_0)$ , характеризующим собственную энергию ионов. Обе эти поправки дают значительный вклад в приращение внутренней энергии раствора конечной концентрации по сравнению с бесконечно-разбавленным раствором, для которого  $\varepsilon = \varepsilon_0$  и  $\mathcal{G}_{ab}(r) \equiv 1$ ,

$$\Delta_V U^{(el)} = U^{(el)}(V) - U^{(el)}(V=0) = \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta}\right) \left\{ \sum_{1 \leq a \leq M} \frac{N_a e_a^2}{\varepsilon r_0} \times \right. \\ \left. \times \int_0^\infty \sum_{1 \leq a, b \leq M} \frac{N_a N_b}{V} \phi_{ab}^{(el)}(r) G_{ab}(r) 4\pi r^2 dr \right\} - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\theta}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \theta}\right) \sum_{1 \leq a \leq M} \frac{N_a e_a^2}{\varepsilon_0 r_0}. \quad (2,4)$$

\*) Поскольку макроскопическое среднее по объему от любой величины в однородной системе есть константа, постольку и  $\varepsilon$  не может зависеть от значения координаты  $\mathbf{r}$ . Последнее весьма существенно, так как в литературе неоднократно предпринимались попытки считать  $\varepsilon$  функцией расстояния между ионами, что, конечно, неверно.

\*\*) Исходная формула (2,1) для  $U_N^{(el)}$  может иметь смысл как внутренней энергии, так и энтальпии в зависимости от того, производилось ли интегрирование выражения  $\frac{1}{4\pi} \varepsilon E dE$  при постоянном объеме или при постоянном давлении. В отличие от нее формула (2,3) всегда имеет смысл внутренней энергии, поскольку при усреднении явным образом было использовано условие  $V = \text{const}$ .

В частном случае, когда  $\mathcal{G}_{ab}$  задано формулой (1,40),  $\Delta_v U^{(el)}$  имеет вид

$$\Delta_v U^{(el)} = \frac{N}{2} \left\{ \left( 1 + \frac{\theta}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \theta} \right) \left[ \frac{k^2 e^2}{\varepsilon r_0} - \frac{k^2 e^2}{\varepsilon (r_0 + r_{\mathcal{D}})} \right] - \left( 1 + \frac{\theta}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial \theta} \right) \frac{k^2 e^2}{\varepsilon_0 r_0} \right\}. \quad (2,5)$$

Если диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon(\theta, v) = \text{const}$ , то (2,5) совпадает с дебаевской формулой (1,12). Однако в общем случае, когда  $\varepsilon = \varepsilon(\theta, v)$ , различие между ними весьма существенно.

II. После того как найдена величина  $\Delta_v U$ , не представляет труда рассчитать с помощью формулы Гиббса — Гельмгольца  $U = -\Theta^2 \frac{\partial}{\partial \Theta} \frac{F}{\Theta}$  приращение свободной энергии системы  $\Delta_v F = F(v) - F(v=0)$ . Действительно, подставляя в нее  $\Delta_v U$  из (2,5) и интегрируя полученное выражение в пределах от  $\Theta = \Theta_1$  до  $\Theta = \Theta_2$ , найдем, что

$$-\int_{\Theta_1}^{\Theta_2} \frac{\Delta_v U(\Theta)}{\Theta^2} d\Theta = \Delta_\Theta \left\{ \frac{\Delta_v F}{\Theta} \right\} = \\ = \Delta_\Theta N \left\{ \frac{1}{2} (\chi - \chi_0) - \frac{\chi}{\chi^2} \left[ \ln(1 + \chi) - \chi + \frac{1}{2} \chi^2 \right] \right\}, \quad (2,6)$$

где  $\Delta_\Theta \{ \} = \{ \}_{\Theta=\Theta_2} - \{ \}_{\Theta=\Theta_1}$ , а индекс 0 у  $\chi$  означает, что в  $\chi = k^2 e^2 / \varepsilon \Theta r_0$  величина  $\varepsilon = \varepsilon(v)$  берется при  $v = 0$  и равна  $\varepsilon_0 = \varepsilon(0)$ . Заметим теперь, что свободная энергия системы  $F$  является однозначной функцией состояния. Поэтому величина  $\Delta_v F(\Theta)$  при  $\Theta = \Theta_1$  не может зависеть от произвольной температуры  $\Theta = \Theta_2$ . Последнее условие совместимо с (2,6) только, если

$$\Delta_v F = N\Theta \left\{ \frac{1}{2} (\chi - \chi_0) - \frac{\chi}{\chi^2} \left[ \ln(1 + \chi) - \chi + \frac{1}{2} \chi^2 \right] + f(n) - f(0) \right\} = \\ = \Delta_v F^{(el)} + \Delta_v F^{(s)}. \quad (2,7)$$

Здесь  $\Delta_v F^{(s)} = N\Theta [f(n) - f(0)]$  и функция  $f(n)$ , представляющая собой произвольную константу интегрирования (ибо  $\Delta_\Theta f(n) = 0$ ), может зависеть лишь от относительной концентрации  $n = N/N_p$ , где  $N_p$  — полное число молекул растворителя, а  $N$  — полное число частиц растворенного вещества. Так как выражение, стоящее в фигурных скобках в (2,6), справедливо только при концентрации не выше одного моля на литр (поскольку всегда  $\chi \lesssim 1$ ), то с большой степенью точности можно считать, что  $f(n) - f(0) \simeq Bn$ .

Если в (2,7) положить  $\chi = \chi_0$ , то член  $\frac{1}{2} (\chi - \chi_0)$ , впервые введенный Хюккелем<sup>24</sup>, исчезает, и мы снова приходим к обычному дебаевскому выражению для приращения свободной энергии. Подчеркнем, что именно для свободной энергии  $\Delta_v F$ , а отнюдь не для термодинамического потенциала  $\Delta_v \mathcal{F} = \Delta_v F + P\Delta_v V$ , как это очень часто утверждается<sup>20, 24</sup>. И хотя численное различие между  $\Delta_v \mathcal{F}$  и  $\Delta_v F$  мало (поскольку жидкости практически несжимаемы и  $\Delta_v V \simeq 0$ ), оно имеет важное значение, так как означает, что химический потенциал растворителя до сих пор вычислялся неверно (см. ниже).

III. Из (2,7) с помощью обычных формул термодинамики можно найти остальные термодинамические функции раствора — его энтропию, энтальпию и т. д. Мы, однако, этого делать не будем, а ограничимся рассмотрением только химических потенциалов растворенного вещества  $\mu$  и растворителя  $\mu_p$ . При их вычислении необходимо иметь в виду, что

$\Delta F^{(el)} = f(\Theta, V, N, \varepsilon, \varepsilon_0)$  и, в свою очередь,  $\varepsilon = \varepsilon(\Theta, V, N, N_p)$ ,  $\varepsilon_0 = \lim_{N \rightarrow 0} \varepsilon(\Theta, V, N, N_p)$ . Так как по определению  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\Theta, V, N_p}$  и  $\mu_p = \left( \frac{\partial F}{\partial N_p} \right)_{\Theta, V, N}$ , то при дифференцировании зависимость  $\Delta F$  и  $\varepsilon, \varepsilon_0$  от  $\Theta$  и  $V$  можно не учитывать. Поэтому

$$\Delta \mu = \mu - \mu_{ид} = \left( \frac{d\Delta F}{dN} \right)_{\Theta, V, N_p} = \frac{\partial \Delta F}{\partial N} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N}, \quad (2,8)$$

$$\Delta \mu_p = \mu_p - \mu_{ид}^{(p)} = \left( \frac{d\Delta F}{dN_p} \right)_{\Theta, V, N} = \frac{\partial \Delta F}{\partial N_p} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N_p} + \frac{\partial \Delta F}{\partial \varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N_p}, \quad (2,9)$$

где  $\mu_{ид} = \mu^{(0)} + \Theta \ln n$  и  $\mu_{ид}^{(p)} = \mu_p^{(0)} + \Theta \ln(1 - n) \simeq \mu_p^{(0)} - \Theta n$  — химические потенциалы растворенного вещества и растворителя в случае идеального раствора,  $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N} = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N}$ ,  $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N_p} = \lim_{N \rightarrow 0} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N_p}$ . При взятии производной в (2,9) необходимо иметь в виду, что в (2,7) от  $N_p$  непосредственно зависит только  $\Delta_v F^{(s)} = \Theta B \frac{N^2}{N_p}$ ; электростатическая же составляющая свободной энергии  $\Delta_v F^{(el)}$  зависит от  $N_p$  лишь косвенно, через  $\varepsilon$  и  $\varepsilon_0$  \*). Подставляя (2,7) в (2,8) и (2,9), получим

$$\Delta \mu = \Theta \ln f = \Theta \left\{ 2Bn + \frac{1}{2} \left[ \chi - \frac{\chi\kappa}{1+\kappa} \right] \left( 1 - \frac{N}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} \right) - \right. \\ \left. - \frac{1}{2} \chi_0 \left( 1 - \frac{N}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N} \right) \right\}, \quad (2,10)$$

$$\Delta \mu_p = \Theta n(1 - g) = -\Theta n \left\{ Bn + \frac{1}{2} \left[ \chi - \frac{\chi\kappa}{1+\kappa} \right] \frac{N_p}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N_p} - \frac{1}{2} \chi_0 \frac{N_p}{\varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N_p} \right\}, \quad (2,11)$$

где  $\mu = \mu_{ид} + \Theta \ln f$  и  $f$  — коэффициент активности,  $\mu_p = \mu_{ид}^{(p)} - \Theta g n$  и  $g$  — осмотический коэффициент.

С помощью (2,3) электростатическая составляющая химических потенциалов может быть записана в виде

$$\Delta \mu^{(el)} = \frac{1}{N} \Delta_v \left\{ \int_{V_0}^{\varepsilon} \frac{\varepsilon \bar{E}^2}{8\pi} dV - \int_{V_0}^{\varepsilon} \frac{\bar{E}^2}{8\pi} N \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} dV \right\}, \quad (2,12)$$

$$\Delta \mu_p^{(el)} = -\frac{1}{N_p} \Delta_v \left\{ \int_{V_0}^{\varepsilon} \frac{\bar{E}^2}{8\pi} \tau \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} dV_0 \right\}, \quad (2,13)$$

где  $\tau = N_p/V_0$  — плотность растворителя. Отсюда видно, что величина  $\Delta \mu^{(el)}$  определяется (в пересчете на один ион) приращением полной электростатической энергии (интеграл  $\int_{V_0}^{\varepsilon} \frac{\varepsilon \bar{E}^2}{8\pi} dV$ ) за вычетом той ее части, которая обусловлена изменением диэлектрической проницаемости растворителя (интеграл  $\int_{V_0}^{\varepsilon} \frac{\bar{E}^2}{8\pi} N \frac{\partial \varepsilon}{\partial N} dV$ ), а  $\mu_p^{(el)}$  — электростатической работой изменения плотности растворителя. Как и следовало ожидать, выражение для  $\mu_p^{(el)}$  в точности совпадает с обычным определением химического потенциала диэлектрика во внешнем поле <sup>26</sup>.

\*) И, конечно, через  $V = Nv + N_p v_p$ , где  $v$  и  $v_p$  — парциальные молярные объемы растворенного вещества и растворителя соответственно. Однако учитывать зависимость  $\Delta_v F^{(el)}$  от  $N_p$  через  $\kappa \sim V^{-1/2}$  не надо, поскольку при дифференцировании величина  $V$  поддерживается постоянной.

IV. Если в (2,10) положить  $\varepsilon = \varepsilon_0 = \text{const}$ , то для коэффициента активности получим известное дебаевское выражение с поправкой Онзагера \*)

$$\ln f = -\frac{1}{2} \frac{\chi \kappa}{1 + \chi} + 2Bn, \quad (2,14)$$

тогда как выражение (2,11) для осмотического коэффициента  $g$  ни при каких условиях не переходит в формулу, используемую в теории растворов электролитов <sup>20,21,24</sup>. Чтобы понять, в чем здесь дело, рассмотрим тот ход рассуждений, с помощью которого обычно получают выражение для  $g$ . Во-первых, сначала полагают, что (2,7) определяет приращение термодинамического потенциала  $\Delta_v \mathcal{F}$ , что, как мы видели, неправильно. Затем находят  $\Delta \mu_p$  по формуле

$$\Delta \mu_p = \left( \frac{d\Delta \mathcal{F}}{dN_p} \right)_{\Theta, P, N} = \frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial N_p} + \frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial V} \frac{\partial V}{\partial N_p} + \frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial \varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial N_p} + \frac{\partial \Delta \mathcal{F}}{\partial \varepsilon_0} \frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N_p},$$

причем по непонятным причинам членами с  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial N_p}$ ,  $\frac{\partial \varepsilon_0}{\partial N_p}$  пренебрегают, хотя, как известно,  $\frac{\tau}{\varepsilon} \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} \simeq 1$  <sup>10</sup>. Ошибочность этого вывода очевидна.

Даже если определить  $\mu_p$  как  $\left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N_p} \right)_{\Theta, P, N}$ , то благодаря тождеству  $\mathcal{F} = F + PV$ ,  $P = -\frac{\partial F}{\partial V}$ , член с  $\frac{\partial \mathcal{F}}{\partial V}$  из  $\mu_p$  все равно исчезает и мы снова приходим к формуле (2,9). Это и естественно, так как  $\mu = \left( \frac{\partial F}{\partial N} \right)_{\Theta, V} = \left( \frac{\partial \mathcal{F}}{\partial N} \right)_{\Theta, P}$  <sup>19</sup>.

V. Покажем теперь, что в случае растворов электролитов средней концентрации, для которых  $\kappa \gg 0,1$ , пренебрежение концентрационной зависимостью  $\varepsilon = \varepsilon(N)$  приводит к внутренним противоречиям. Для этого вспомним, что при  $P$ ,  $\Theta = \text{const}$  химические потенциалы растворителя  $\mu_p$  и растворенного вещества  $\mu$  удовлетворяют соотношению Гиббса — Дюгема  $n^* \frac{\partial \mu}{\partial n^*} + (1 - n^*) \frac{\partial \mu_p}{\partial n^*} = 0$ , где  $n^* = N/(N + N_p)$  — так называемая молярная доля. Переходя от  $\mu$  и  $\mu_p$  к  $\ln f$  и  $g$ , получим  $1 - g + (1 - n^*) \frac{dg}{dn} + \frac{d \ln f}{dn^*} = 0$ , что при  $N \ll N_p$ , когда  $n^* \simeq n$ , приводит к известному соотношению Бьеррума <sup>21</sup>:

$$1 - g = -n \frac{d}{dn} [1 - g + \ln f]. \quad (2,15)$$

Будем считать сначала, что  $\varepsilon = \varepsilon(N_p)$  от концентрации  $n = N/N_p$  не зависит \*\*). В этом случае подстановка (2,10), (2,11) в (2,15) приводит к

$$\frac{\tau}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} \right)_{\Theta, P} = \frac{1}{3 + 2\kappa}. \quad (2,16)$$

Подобное равенство невозможно, поскольку левая часть (2,16) является константой, тогда как правая существенно зависит от  $\kappa$  через  $\kappa \sim \sqrt{v}$ . Это противоречие может быть устранено только, если предположить, что

\*) Онзагер предположил, что в (2,14) член  $Bn$  совпадает со вторым вириальным коэффициентом системы твердых шариков  $2\rho/3$ , откуда  $B = \frac{2}{3} \frac{\pi r^3 N}{V} \cdot \frac{N_p}{N} = 4 \left( \frac{\pi r_0^3}{6} \right) \times \frac{N_p}{V} = \frac{V_0}{4V_p}$ , где  $V_0 = \pi r_0^3/6$  и  $V_p = V/N_p$ .

\*\*) Так как константа  $\varepsilon$  возникает в результате усреднения по  $N_p$  молекулам растворителя, то она не может не зависеть от  $N_p$  (точнее, от плотности  $\tau = N_p/V_0$ ).

$\varepsilon(v) \neq \text{const}$ . Действительно, если  $\varepsilon = \varepsilon(\tau, v)$ , то подстановка (2,10), (2,11) в соотношение Гьеррума (2,15) превращает последнее в дифференциальное уравнение в частных производных относительно неизвестной функции  $\varepsilon$ , решая которое можно найти  $\varepsilon(\tau, v)$  с точностью до произвольной функции  $\varepsilon^{(0)} = \varepsilon^{(0)}(\tau_0, v)$ .

Из (2,16) следует, что в случае предельно разбавленных растворов, когда  $\kappa \rightarrow 0$ , величина  $\frac{\tau}{\varepsilon} \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial \tau} \right) = \frac{1}{3}$ , что после подстановки в (2,11) дает  $1 - g = \frac{1}{6} \chi \kappa$ . Поскольку это выражение, совпадающее с известной формулой Дебая — Хюккеля, находится в хорошем согласии с результатами измерений<sup>20, 21, 24</sup>, то можно считать, что в данном случае формула (2,11) допускает экспериментальную проверку. При больших концентрациях это, однако, становится невозможным, так как в (2,11) входят неизвестные производные  $\frac{\partial \varepsilon(\tau, v)}{\partial \tau}$ . Чтобы устранить эту трудность, можно определить осмотический коэффициент  $g$  как интеграл от (2,15)

$$1 - g = -\frac{1}{n} \int_0^n n \frac{d \ln f}{dn} dn, \quad (2,17)$$

где  $\ln f$  задан (2,10). Полученное таким образом выражение, содержащее только  $\varepsilon$  и  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial N}$ , будет, очевидно, точным, поскольку после подстановки (2,10), (2,17) в (2,15) последнее превращается в тождество.

## § 2.2. Сравнение с экспериментом<sup>28</sup>

1. Прежде чем переходить непосредственно к сопоставлению полученных выше формул с опытными данными, сделаем несколько предварительных замечаний.

Во-первых, конечная формула (1,40) для бинарной функции распределения тем лучше удовлетворяет системе уравнений (1,35), (1,36), чем меньше  $\chi$  и  $\kappa$ . Если считать, что система (1,35), (1,36) обеспечивает необходимую точность, то расхождение между термодинамическими и экспериментальными кривыми должно систематически увеличиваться с ростом этих параметров, причем при  $\kappa \gtrsim 1$  и  $\chi \gtrsim 3$  оно должно становиться очень большим (поскольку  $\kappa \simeq 1$  и  $\chi \simeq 3$  определяют границу применимости полученного решения). В сущности, только такой характер совпадения и может служить доказательством правильности исходной системы (1,35), (1,36); если же ошибка теории окажется независимой от величины  $\chi$  и  $\kappa$ , то это может означать только, что она обусловлена не систематической неточностью полученного решения, а какими-то другими причинами.

Во-вторых, в дебаевской модели раствора электролита все силы некулоновского происхождения сводятся к собственному объему  $v_0 = \pi r_0^3/6$ , занимаемому частицами растворенного вещества. В то же время в реальных системах могут существовать и другие силы подобного рода \*), не учитываемые явно в данной модели. Частично влияние этих дополнительных (по отношению к выбранной модели) сил всегда может быть скомпенсировано изменением величины  $r_0$  по сравнению с кристаллографическим диаметром ионов  $r_{\text{и}}$ . Поэтому при экспериментальной проверке теоретических формул  $r_0$  должен рассматриваться как некоторый подго-

\*) Например, силы отгалкивания, обусловленные перекрытием гидратных оболочек ионов, или ион-дипольные силы притяжения (см. ниже).

ночный параметр, эффективным образом характеризующий все силы некулоновского происхождения, действующие в системе.

В-третьих, любая теория, учитывающая растворитель только с помощью диэлектрической проницаемости, содержит в себе произвольную функцию  $\varepsilon = \varepsilon(v, \Theta)$ , вид которой, вообще говоря, может быть определен путем независимых измерений и соответствующих расчетов. Однако в настоящее время такие измерения практически отсутствуют, что делает невозможным всестороннюю проверку теории. С большей или меньшей точностью определена лишь концентрационная зависимость  $\varepsilon = \varepsilon(v)$  при 25° С для водных растворов некоторых галогенидов щелочных металлов, причем оказалось, что <sup>25</sup>

$$\varepsilon = \varepsilon_0(1 - \varepsilon_1 v), \quad (2,18)$$

где  $v$  измеряется в *моль/литр*,  $\varepsilon_0 = 78,5$  — диэлектрическая проницаемость чистой воды и среднее значение  $\varepsilon_1$  для растворов LiCl, NaCl, KCl, RbCl, NaBr и NaJ равно  $0,20 \pm 0,03$  (для других галогенидов щелочных металлов данных нет). С помощью (2,18) можно рассчитать только коэффициент активности (2,10) \*

$$\ln f = - \frac{\chi_0^* \kappa_0^* \sqrt{v}}{(1 - \varepsilon_1 v)^2 (\sqrt{1 - \varepsilon_1 v} + \kappa_0^* r_0 \sqrt{v})} + \frac{\chi_0^*}{2r_0} \varepsilon_1 v \frac{1 + \varepsilon_1 v - \varepsilon_1^2 v^2}{(1 - \varepsilon_1 v)^2} + 50,46 \cdot 10^{-4} r_0^3 v, \quad (2,19)$$

где при 25° С  $\chi_0^* = 7,134$ ,  $\kappa_0^* = 0,3289$ ,  $r_0$  измеряется в Å и

$$\chi = \frac{\chi_0}{1 - \varepsilon_1 v} = \frac{\chi_0^*}{r_0 (1 - \varepsilon_1 v)}; \quad \kappa = \frac{\kappa_0}{\sqrt{1 - \varepsilon_1 v}} = \kappa_0^* r_0 \frac{\sqrt{v}}{\sqrt{1 - \varepsilon_1 v}}. \quad (2,20)$$

В остальные формулы предыдущего параграфа входят неизвестные производные  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}$  или  $\frac{\partial \varepsilon}{\partial \Theta}$ , что делает невозможным их сопоставление с опытными данными.

II. Чтобы выявить характер влияния концентрационной зависимости диэлектрической проницаемости, начнем с рассмотрения простейшего случая  $\varepsilon = \varepsilon(v) = \text{const}$  (т. е.  $\varepsilon_1 = 0$ ). При этом с помощью (2,14) и (2,17) получим для осмотического коэффициента  $g$  обычное дебаевское выражение

$$1 - g = \frac{\chi}{2\kappa^2} [1 + \kappa - (1 + \kappa)^{-1} - 2 \ln(1 + \kappa)] - \frac{2}{3} \rho, \quad (2,21)$$

которое, как было показано выше, дает количественные результаты, почти не отличающиеся от формулы (1,43), найденной с помощью (1,19) непосредственно из выражения (1,40) для бинарной функции распределения.

Сопоставление формулы (2,21) (или, что то же, формулы (1,43)) с экспериментом проводилось следующим образом: при  $v = 0,1$  *моль/литр* теоретическая кривая  $g = g(r_0, v)$  совмещалась с экспериментальной путем подбора величины  $r_0$ , а затем, считая  $r_0 = \text{const}$ , находилась разность  $\Delta g = g_{\text{теор}} - g_{\text{эксп}}$  при  $v = 0,5$  и  $1,0$  *моль/литр*. Значения  $g_{\text{эксп}}$  брались из таблиц, приведенных в <sup>31</sup>. Результаты соответствующих расчетов для водных растворов 15 солей галогенидов щелочных металлов приведены в табл. II \*\*). Из этих данных видно, что (2,21) уже при  $v =$

\*) Здесь, согласно Онзагеру <sup>29</sup>, произведение  $Bn$  в (2,10) положено равным  $\frac{2}{3} \rho$ ;

в <sup>28</sup> рассмотрен также более общий случай, когда  $Bn \neq \frac{2}{3} \rho$ .

\*\*) Все расчеты были проведены Ю. М. Кесслером, за что автор ему чрезвычайно благодарен.

Таблица II

| Название электролита                                                                                                                                            | $v = 0,1 \text{ моль/литр}$ |                    |             | $v = 0,5 \text{ моль/литр}$ |                                                |             | $v = 1,0 \text{ моль/литр}$ |                                                |             |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|--------------------|-------------|-----------------------------|------------------------------------------------|-------------|-----------------------------|------------------------------------------------|-------------|
|                                                                                                                                                                 | $\Delta$                    | $r_0 (\text{\AA})$ |             | $\Delta$                    | $\Delta g = g_{\text{теор}} - g_{\text{эксп}}$ |             | $\Delta$                    | $\Delta g = g_{\text{теор}} - g_{\text{эксп}}$ |             |
|                                                                                                                                                                 |                             | ф-ла (2,23)        | ф-ла (2,21) |                             | ф-ла (2,23)                                    | ф-ла (2,21) |                             | ф-ла (2,23)                                    | ф-ла (2,21) |
| LiI                                                                                                                                                             | 0,04                        | 4,43               | 4,54        | 0,23                        | 0,009                                          | 0,009       | 0,41                        | 0,035                                          | 0,037       |
| LiBr                                                                                                                                                            | 0,04                        | 4,04               | 4,16        | 0,26                        | 0,014                                          | 0,011       | 0,45                        | 0,025                                          | 0,019       |
| LiCl                                                                                                                                                            | 0,04                        | 3,86               | 3,94        | 0,27                        | 0,007                                          | 0,000       | 0,47                        | 0,016                                          | 0,004       |
| NaI                                                                                                                                                             | 0,04                        | 3,81               | 3,89        | 0,27                        | 0,014                                          | 0,007       | 0,48                        | 0,032                                          | 0,020       |
| NaBr                                                                                                                                                            | 0,04                        | 3,60               | 3,65        | 0,28                        | 0,018                                          | 0,012       | 0,50                        | 0,044                                          | 0,027       |
| NaCl                                                                                                                                                            | 0,04                        | 3,53               | 3,57        | 0,28                        | 0,024                                          | 0,018       | 0,51                        | 0,058                                          | 0,039       |
| KI                                                                                                                                                              | 0,04                        | 3,53               | 3,56        | 0,28                        | 0,028                                          | 0,022       | 0,51                        | 0,067                                          | 0,048       |
| KBr                                                                                                                                                             | 0,04                        | 3,32               | 3,32        | 0,30                        | 0,027                                          | 0,020       | 0,54                        | 0,062                                          | 0,042       |
| KCl                                                                                                                                                             | 0,04                        | 3,27               | 3,27        | 0,30                        | 0,028                                          | 0,019       | 0,55                        | 0,067                                          | 0,044       |
| RbCl                                                                                                                                                            | 0,03                        | 3,07               | 3,07        | 0,31                        | 0,025                                          | 0,016       | 0,58                        | 0,056                                          | 0,033       |
| RbBr                                                                                                                                                            | 0,03                        | 2,99               | 2,98        | 0,32                        | 0,020                                          | 0,011       | 0,60                        | 0,051                                          | 0,028       |
| RbI                                                                                                                                                             | 0,03                        | 2,94               | 2,93        | 0,32                        | 0,020                                          | 0,010       | 0,61                        | 0,048                                          | 0,025       |
| CsCl                                                                                                                                                            | 0,02                        | 2,76               | 2,73        | 0,34                        | 0,026                                          | 0,016       | 0,63                        | 0,050                                          | 0,027       |
| CsBr                                                                                                                                                            | 0,02                        | 2,74               | 2,70        | 0,34                        | 0,027                                          | 0,018       | 0,64                        | 0,056                                          | 0,032       |
| CsI                                                                                                                                                             | 0,02                        | 2,70               | 2,64        | 0,34                        | 0,027                                          | 0,017       | 0,65                        | 0,056                                          | 0,031       |
| $\overline{\Delta r_0} = r_0^{(2,23)} - r_0^{(2,21)} = -0,025 \text{\AA}$ $\overline{\Delta g} = 0,021; \quad 0,014$ $\overline{\Delta g} = 0,048; \quad 0,030$ |                             |                    |             |                             |                                                |             |                             |                                                |             |

- 0,5 моль/литр дает ошибку, которая в среднем в 14 раз больше ошибки эксперимента  $\delta = 0,001$ ; при  $v = 1,0$  моль/литр расхождение возрастает до 30 раз. Кроме того, какая бы то ни было корреляция между величиной  $\Delta g$  и параметром  $\chi = e^2/\epsilon \Theta r_0$  отсутствует. Таким образом, экспериментальная проверка формулы (2,21) показала, что она непригодна для описания растворов электролитов средней концентрации, что, впрочем, и следовало ожидать (напомним, что при выводе (2,21) было сделано предположение  $\epsilon(v) = \text{const}$ , что недопустимо).

III. Представляет определенный интерес сравнить формулу (2,21) с другими известными в настоящее время выражениями для осмотического коэффициента. Как было показано выше, наиболее строгим из них является формула Майера — Хага (III). Однако ряд (III) сходится достаточно быстро лишь при  $v < 0,05$  моль/литр, т. е. в той области концентраций, в которой поправка к предельному закону Дебая — Хюккеля столь мала, что она не может быть определена экспериментально с достаточной степенью надежности. Поэтому сопоставление (2,21) с формулой Майера — Хага не имеет смысла.

Следующей по своей достоверности является формула Тябликова — Толмачева (1,42) для функции распределения. При малых концентрациях она дает результаты, совпадающие с формулой Майера — Хага; при больших концентрациях (1,42), конечно, является приближенной, так как она не учитывает всех членов одного и того же порядка малости. Однако, как было показано в <sup>30</sup>, она может быть получена совершенно строго путем выборочного суммирования определенного класса диаграмм. Если предположить, что остальные диаграммы дают лишь малый вклад в конечное выражение, то можно рассматривать формулу Тябликова — Толма-

чева как своего рода экстраполяцию, справедливую при любых концентрациях. Определить величину ошибки, которую мы допускаем при подобной экстраполяции, прямым путем невозможно, так как для этого нужно было бы найти точное выражение для бинарной функции распределения. В то же время ее можно оценить косвенным образом по той степени точности, с которой, например, выполняется условие нейтральности (1,5). Подставляя в него (1,42) и переходя к безразмерным переменным, получим

$$\Delta = \chi - \kappa^2 \int_1^{\infty} \operatorname{sh} \left\{ \chi \frac{e^{-\kappa t}}{t} \right\} t^2 dt. \quad (2.22)$$

Рассчитанные по этой формуле значения  $\Delta$  для  $\kappa = 0,5, 0,7$  и  $1,0$  (это приблизительно соответствует  $\nu = 0,1; 0,5$  и  $1,0$  моль/литр) приведены в табл. II \*). Так как при  $\nu = 0,1$  моль/литр величина  $\Delta$  очень мала \*\*), то можно думать, что при этой концентрации формула Тябликова — Толмачева является достаточно точной: при переходе же к более концентрированным растворам величина  $\Delta$  резко возрастает и, следовательно, точность (2,22) должна падать.

В табл. II приведены значения  $r_0$  и  $\Delta g$ , рассчитанные с помощью формулы \*\*\*)

$$1 - g = \frac{\kappa^2}{6} \int_1^{\infty} \operatorname{sh} \left[ \chi \frac{e^{-\kappa t}}{t} \right] t dt - \frac{\kappa^2}{6\chi} \operatorname{ch} [\chi e^{-\kappa}], \quad (2.23)$$

получающейся после подстановки (1,42) в выражение (1,19) для давления.

Таблица III

| №№ | Наименование солей | $r_0$<br>(Å) | $r_{\text{эфф}}$<br>(Å) | $\chi_0 = \frac{7,134}{r_0}$ | $r_K$<br>(Å) | $\Delta r_0 = r_0 - r_K$<br>(Å) |
|----|--------------------|--------------|-------------------------|------------------------------|--------------|---------------------------------|
| 1  | LiJ                | 4,48         | —                       | 1,59                         | 2,88         | 1,60                            |
| 2  | LiBr               | 4,00         | —                       | 1,78                         | 2,64         | 1,36                            |
| 3  | LiCl               | 3,89         | $3,27 \pm 0,13$         | 1,84                         | 2,49         | 1,40                            |
| 4  | NaJ                | 3,69         | $3,81 \pm 0,26$         | 1,94                         | 3,18         | 0,51                            |
| 5  | NaBr               | 3,45         | 3,45                    | 2,07                         | 2,94         | 0,51                            |
| 6  | NaCl               | 3,30         | $3,28 \pm 0,22$         | 2,16                         | 2,79         | 0,51                            |
| 7  | KJ                 | 3,23         | $3,67 \pm 0,19$         | 2,21                         | 3,53         | —0,30                           |
| 8  | KBr                | 3,00         | $3,30 \pm 0,08$         | 2,37                         | 3,29         | —0,29                           |
| 9  | KCl                | 2,90         | $3,06 \pm 0,16$         | 2,46                         | 3,14         | —0,24                           |
| 10 | RbCl               | 2,59         | 2,90                    | 2,76                         | 3,30         | —0,71                           |
| 11 | RbBr               | 2,54         | —                       | 2,81                         | 3,45         | —0,94                           |
| 12 | RbJ                | 2,45         | —                       | 2,91                         | 3,69         | —1,24                           |
| 13 | CsCl               | 2,04         | 2,61                    | 3,49                         | 3,46         | —1,42                           |
| 14 | CsBr               | 2,04         | —                       | 3,49                         | 3,61         | —1,57                           |
| 15 | CsJ                | 2,04         | —                       | 3,49                         | 3,85         | —1,81                           |

Величина  $r_0$  определялась путем совмещения экспериментальной и теоретической кривой при  $\nu = 0,1$  моль/литр. Как видно из данных, приве-

\*) Эти данные взяты из <sup>31</sup>.

\*\*) Напомним, что в строгой теории  $\Delta$  должно тождественно равняться нулю.

\*\*\*) Значения  $\Delta g$  взяты из <sup>31</sup>.

денных в таблице, значения  $r_0$ , рассчитанные по формулам (2,21) и (2,23), практически совпадают (среднеарифметическое значение разности  $\Delta r_0$  равно всего 0,025 Å). Однако при больших концентрациях точность формулы (2,21) оказывается выше точности формулы Тябликова — Толмачева (2,23), поскольку при  $v = 0,5$  и 1,0 моль/литр величина  $\Delta g$ , рассчи-

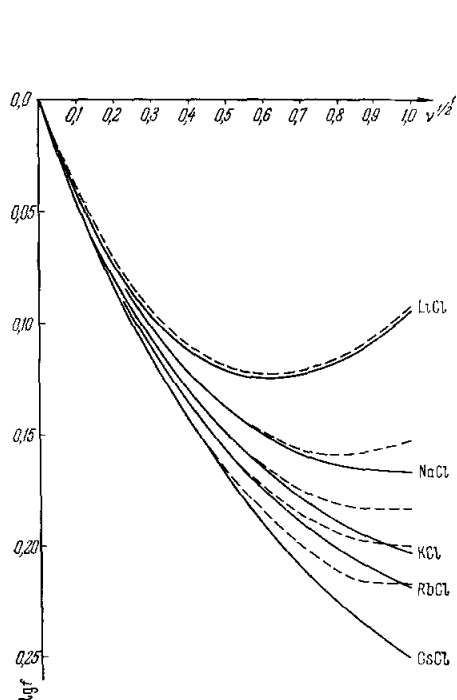


Рис. 2. Зависимость коэффициента активности хлоридов щелочных металлов от концентрации.

— эксперимент, — — — теория.

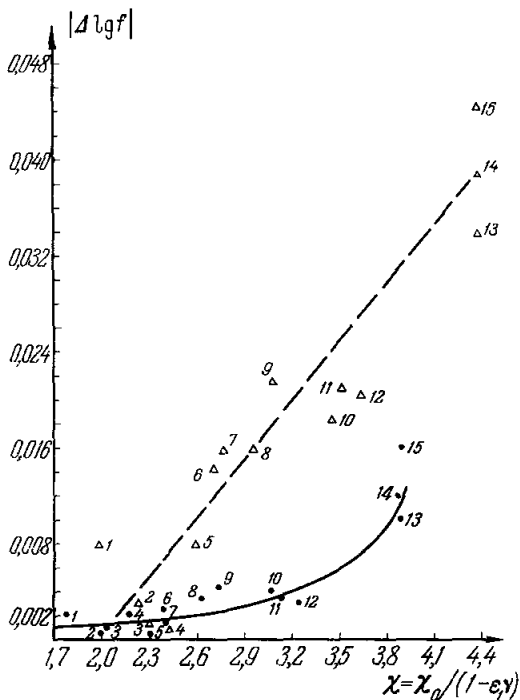


Рис. 3. Зависимость абсолютной ошибки  $|\Delta \lg f| = |\lg f_{\text{теор}} - \lg f_{\text{эксп}}|$  от величины параметра  $\chi$ .

—  $v = 0,5$  моль/литр,  $\Delta - v = 1,0$  моль/литр. Номера у точек соответствуют табл. III.

танная по (2,23), приблизительно в 1,5 раза превосходит величину  $\Delta g$ , найденную с помощью (2,24).

IV. Перейдем теперь к проверке формулы (2,19), полученной в предположении  $\epsilon = \epsilon(v) = \text{var}$ . В табл. III приведены величины  $r_0$ , рассчитанные для водных растворов 15 солей галогенидов щелочных металлов путем совмещения теоретического и экспериментального значений  $\lg f$  при  $v = 0,1$  моль/литр \*). Там же для сравнения указаны эффективные диаметры ионов  $r_{\text{эфф}}$ , найденные путем обработки данных по электропроводности<sup>32</sup>. Если учесть, что в первом случае диаметры ионов получены в результате исследования равновесных свойств растворов, а во втором — его кинетических свойств, то совпадение обеих величин надо признать поразительно хорошим.

Общий график зависимости  $\lg f$  от концентрации  $v$  электролита приведен на рис. 2. Из него видно, что во всех случаях наблюдается хорошее качественное согласие теоретических и экспериментальных кривых; количественное же совпадение, очень хорошее для LiCl, постепенно ухудшается в ряду  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Rb} > \text{Cs}$ . При этом наблюдается четкая корреляция между ошибкой теории  $|\Delta \lg f| = |\lg f_{\text{теор}} - \lg f_{\text{эксп}}|$  и вели-

\*) Значения  $f$  взяты из<sup>34</sup>.

чиной параметров  $\kappa$  и  $\chi$  (рис. 3). Последнее является убедительным доказательством того, что в данном случае расхождение теории и эксперимента обусловлено систематической неточностью полученного решения. Однако эта неточность не столь уж велика, так как относительная ошибка теории  $\Delta \lg f$  даже при  $\nu = 1$  моль/литр нигде не превосходит 13% \*).

V. Как уже было отмечено выше, параметр  $r_0$  эффективным образом характеризует величину всех сил, действующих в реальном растворе. В то же время средний кристаллографический диаметр  $r_K = \frac{1}{2} (r_K^{(-)} + r_K^{(+)})$ , где  $r_K^{(\mp)}$  — кристаллографические диаметры аниона и катиона

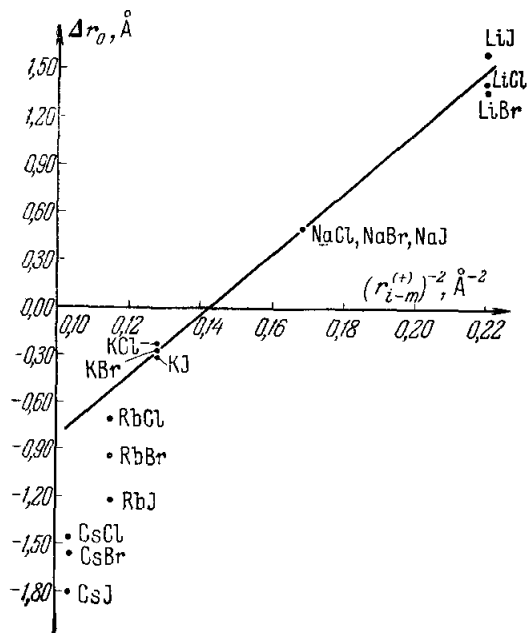


Рис. 4. Зависимость величины  $\Delta r_0 = r_0 - r_K$  от энергии гидратации катионов  $U(\text{гидр}) \sim (r_{i-m}^{(+)})^{-2}$ .

соответственно, определяет величину только тех сил, которые связаны с наличием исключенного объема, занимаемого самими ионами. Поэтому естественно предположить, что разность  $\Delta r_0 = r_0 - r_K$  пропорциональна величине дополнительных сил, действующих в реальном растворе и не учитываемых явно в модели заряженных шариков. А если так, то между  $\Delta r_0$  и параметрами, определяющими интенсивность дополнительных сил, должна существовать какая-то коррелятивная зависимость.

Одним из источников возникновения дополнительных сил в реальном растворе может быть гидратация ионов <sup>33,34</sup>. Так как тесное сближение двух частиц растворенного вещества возможно только после разрушения их гидратных оболочек, что требует определенной затраты энергии, то оче-

видно, что гидратация должна приводить к возникновению дополнительных сил отталкивания, скомпенсировать которые можно лишь увеличением  $r_0$  по сравнению с  $r_K$ . Поэтому корреляция между величиной  $\Delta r_0$  и энергией гидратации ионов  $U(\text{гидр})$  должна наиболее четко наблюдаться в случае тех солей, для которых  $\Delta r_0 \geq 0$ .

Вспомним теперь, что гидратация обусловлена влиянием электрического поля ионов на молекулы растворителя, обладающие постоянным дипольным моментом, причем энергия этого взаимодействия при прочих равных условиях пропорциональна напряженности электрического поля в центре молекул воды. Последняя же в свою очередь обратно пропорциональна квадрату расстояния  $r_{i-m}^{(\pm)} = \left[ \frac{1}{2} (r_K^{(\pm)} + r_{H_2O}) \right]$  между центрами иона и молекулы растворителя ( $r_{H_2O} = 2,90$  Å — диаметр молекулы воды). Отсюда видно, что анионы, обладающие большим диаметром  $r_K^{(-)}$ , почти не гидратированы, так как для них энергия гидратации  $U(\text{гидр}) \sim (r_{i-m}^{(-)})^{-2}$

\*) Относительная ошибка равна 13% только для CsCl; для RbCl, KCl и NaCl она падает до  $\approx 10\%$ , а для LiCl она еще меньше.

очень мала \*). Для катионов же она значительно больше и, кроме того, для них  $U_{\text{гидр}}$  меняется в довольно широких пределах ( $0,10 \leq (r_{i-m}^{(-)})^{-2} \leq 0,20$ ). Поэтому четкая коррелятивная связь должна существовать только между  $\Delta r_0$  и энергией гидратации катионов, что хорошо подтверждается фактическими данными. Действительно, из графика рис. 4 видно, что для солей  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  величина  $\Delta r_0$  практически линейно возрастает с ростом  $U_{\text{гидр}}$ , тогда как соли  $\text{Rb}^+$  и  $\text{Cs}^+$ , для которых  $\Delta r_0$  отрицательно и велико, выпадают из этой зависимости.

Рассмотрим теперь, что происходит с параметром  $r_0$  в ряду  $\text{MCl}$ ,  $\text{MBr}$ ,  $\text{MJ}$ , где  $\text{M}$  — один из пяти катионов металла (т. е.  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$ ,  $\text{K}$ ,  $\text{Rb}$  или  $\text{Cs}$ ).

Так как катионы гидратированы, а анионы практически нет, то при замещении в соли  $\text{MCl}$  аниона  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$  или  $\text{J}^-$  приращение величины  $r_0$  должно быть близко к величине изменения радиуса (а не диаметра) аниона  $\frac{1}{2}r_{\text{K}}^{(-)}$ . Другими словами, раз-

ность  $\frac{1}{2}[(r_0)_{\text{MJ}} - (r_0)_{\text{MCl}}]$  должна быть приблизительно равной  $\frac{1}{2}[r_{\text{K}}^{(\text{J})} -$

$-r_{\text{K}}^{(\text{Cl}^-)}] = 0,39 \text{ \AA}$ , а в случае замены иона  $\text{Cl}^-$  на  $\text{Br}^-$  — величине  $\frac{1}{2}[r_{\text{K}}^{(\text{Br}^-)} - r_{\text{K}}^{(\text{Cl}^-)}] = 0,15 \text{ \AA}$ . Из данных,

приведенных в табл. IV, видно, что для катионов  $\text{Li}$ ,  $\text{Na}$  и  $\text{K}$  это требование выполняется вполне удовлетворительно, а для  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  — нет. Все это приводит к выводу, что в солях  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  дополнительные силы обязаны своим происхождением не эффекту гидратации, а какой-то другой причине.

Так как для солей  $\text{Rb}$  и  $\text{Cs}$  величина  $\Delta r_0$  отрицательна, то естественно предположить, что для них дополнительные силы являются силами притяжения. Последние, например, могут быть вызваны ион-дипольным

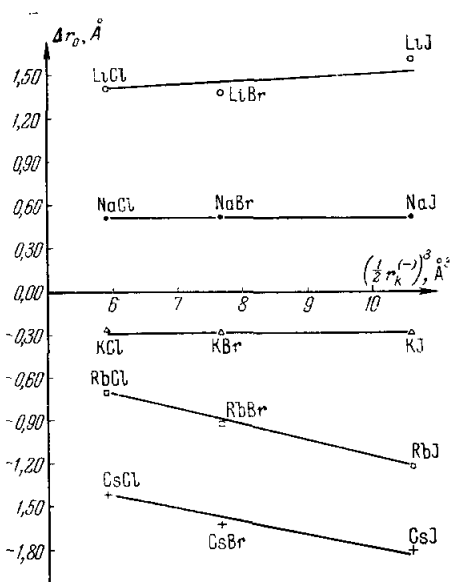


Рис. 5. Зависимость величины  $\Delta r_0 = r_0 - r_{\text{K}}$  от объема аниона  $v_0^{(-)} \sim \left(\frac{1}{2}r_{\text{K}}^{(-)}\right)^3$ .

Таблица IV

| М                                                      | Li   | Na   | K    | Rb    | Cs   |
|--------------------------------------------------------|------|------|------|-------|------|
| $\frac{1}{2}[(r_0)_{\text{MJ}} - (r_0)_{\text{MCl}}]$  | 0,59 | 0,39 | 0,33 | -0,14 | 0,00 |
| $\frac{1}{2}[(r_0)_{\text{MBr}} - (r_0)_{\text{MCl}}]$ | 0,11 | 0,15 | 0,10 | -0,04 | 0,00 |

взаимодействием двух частиц растворенного вещества. Энергия такого взаимодействия в случае, когда ни одна из частиц не обладает постоянным дипольным моментом, равна  $\alpha_1 E_2^2$ , где  $\alpha_1$  — поляризуемость первого иона, а  $E_2$  — напряженность электрического поля, создаваемого вторым

\*) В ряду  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{J}^-$  величина  $(r_{i-m}^{(-)})^{-2}$  возрастает всего от 0,078 до 0,098.

ионом в центре первого. При замещении в соли  $MCl$  аниона  $Cl^-$  на  $J^-$  или  $Br^-$  значение  $E_M$  остается практически постоянным (поскольку  $E_M \sim 1/r_K^2$ , а для солей  $Cs$  и  $Rb$  величина  $r_K$  меняется всего от 3,30 до 3,85 Å; см. табл. III), тогда как поляризуемость анионов  $Cl^-$ ,  $Br^-$  и  $J^-$ , пропорциональная их объему (т. е.  $(r_K^-)^3$ ), возрастает более чем в два раза. Поэтому если для солей  $Rb$  и  $Cs$  отличие  $r_0$  от  $r_K$  действительно обусловлено ион-дипольным взаимодействием, то величина  $|\Delta r_0|$  должна возрастать с  $(r_K^-)^3$  приблизительно по линейному закону, в то время как для солей  $Li$ ,  $Na$  и  $K$ , у которых поляризационное взаимодействие практически отсутствует, величина  $\Delta r_0$  вообще не должна зависеть от  $(r_K^-)^3$ . Именно это в действительности и наблюдается (рис. 5).

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сформулируем кратко результаты, полученные выше.

(А) В зависимости от структуры все растворы электролитов могут быть разделены на три группы: разбавленные растворы, растворы средней концентрации и концентрированные растворы. Отличительной чертой первых является высокая степень «коллективности», при которой в дебаевскую сферу входит сразу большое количество ионов; у вторых экранировка заряда «центрального» иона осуществляется с помощью только одного противоиона, что приводит к образованию в системе нейтральных квази-молекул. Наконец, для концентрированных растворов электролитов характерна такая структура ионной подсистемы, которая во многом напоминает структуру обычных жидкостей с ее ближним порядком и координационными сферами.

(В) Благодаря тому, что в разбавленных растворах и растворах средней концентрации абсолютные значения плотности ионной подсистемы достаточно малы, растворитель в них может быть описан с помощью одной только диэлектрической проницаемости  $\epsilon = \epsilon(\Theta, \nu)$ . При этом в разбавленных растворах зависимостью  $\epsilon$  от концентрации  $\nu$  (но не от температуры  $\Theta$ !) можно пренебречь, тогда как в растворах средней концентрации всегда необходимо учитывать, что  $\epsilon = \epsilon(\nu)$ . В концентрированных растворах введение диэлектрической проницаемости вообще невозможно, так как в них важную роль играет дискретность структуры растворителя.

(С) Для построения теории разбавленных растворов могут быть использованы методы разложения по малому параметру; для описания растворов средней концентрации и концентрированных систем эти методы непригодны, так как в этом случае соответствующие ряды расходятся. Поэтому теория последних может быть основана только на методах, аналогичных методам теории обычных жидкостей. Но так как в растворах средней концентрации плотность ионной подсистемы мала, то для их описания можно воспользоваться линейными уравнениями теории жидкости; для концентрированных растворов необходим учет нелинейных эффектов.

(D) В случае растворов средней концентрации удастся найти в аналитическом виде решение линейных уравнений теории жидкостей, применимое, к сожалению, только к водным растворам одновалентных электролитов при  $\nu < 1$  моль/литр. Это решение однозначным образом определяет свободную энергию ионной подсистемы раствора, причем оказывается, что полученное выражение для внутренней энергии в точности совпадает с тем, которое было найдено ранее Дебаем и Хюккелем.

(Е) До сих пор при построении термодинамики растворов электролитов средней концентрации недостаточно последовательно учитывался тот факт, что для них  $\epsilon = \epsilon(\nu)$ . Введение концентрационной зависимости в выражения для характеристических функций системы позволяет устра-

нить не только внутренние противоречия, существующие в термодинамике растворов электролитов, но и добиться удовлетворительного согласия теории с экспериментом.

(F) Анализ значений единственного подгоночного параметра теории — диаметра ионов  $r_0$  — позволяет установить, что в некоторых растворах между ионами действуют силы отталкивания, обусловленные перекрытием их гидратных оболочек (системы гидратационного типа), а в других — силы притяжения, обусловленные взаимной поляризуемостью ионов (системы поляризационного типа \*)).

Институт физической химии  
АН СССР

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. P. Debye, E. Hückel, Phys. Z. **24**, 185, 305 (1923).
2. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, М., Гостехиздат, 1946.
3. J. E. Mayer, J. Chem. Phys. **18**, 1426 (1950).
4. E. Hagg, J. Phys. Soc. Japan **8**, 714 (1953).
5. Т. Хилл, Статистическая механика, М., ИЛ, 1960.
6. J. G. Kirkwood, J. C. Poirier, J. Phys. Chem. **58**, 591 (1954).
7. F. H. Stillingner, J. G. Kirkwood, P. J. Woitowicz, J. Chem. Phys. **32**, 1837 (1960).
8. Г. А. Мартынов, Электрохимия **1**, 332 (1965).
9. Г. А. Мартынов, Электрохимия **1**, 557 (1965).
10. И. Е. Тамм, Основы теории электричества, М., Гостехиздат, 1954.
11. И. З. Фишер, Статистическая теория жидкостей, М., Физматгиз, 1961.
12. Г. А. Мартынов, ЖЭТФ **45**, 656 (1963).
13. H. L. Frisch, J. L. Lebowitz, The equilibrium theory of classical fluids, W. A. Benjamin Inc., N. Y.—Amsterdam, 1964.
14. F. H. Stillingner, J. G. Kirkwood, J. Chem. Phys. **33**, 1282 (1960).
15. Г. Фалькенгаген, Г. Кельбг, в сб. «Новые проблемы современной электрохимии» под ред. Д. Бокриса, М., ИЛ, 1962.
16. Э. А. Ариинштейн, Изв. вузов **2**, 92 (1959).
17. С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, ДАН СССР **114**, 1210 (1957).
18. С. В. Тябликов, В. В. Толмачев, Науч. доклады Высшей школы, сер. физ.-матем. наук, № 1, 101 (1958).
19. Л. Ландау, Е. Лифшиц, Статистическая физика, М., «Наука», 1964.
20. В. К. Семенченко, Физическая теория растворов, М., Гостехиздат, 1941.
21. Т. Харнед, Б. Оуэн, Физическая химия растворов электролитов, М., ИЛ, 1952.
22. H. L. Friedman, Mol. Phys. **2**, 23 (1959).
23. И. Р. Юхновский, Укр. физ. ж. **7**, 267 (1962).
24. Р. Фаулер, Э. Гуггенгейм, Статистическая термодинамика, М., ИЛ, 1949.
25. G. H. Naggis, J. B. Hasted, T. J. Buchanan, J. Chem. Phys. **20**, 1452 (1952).
26. Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц, Электродинамика сплошных сред, М., Гостехиздат, 1957.
27. И. П. Базаров, Термодинамика, М., Физматгиз, 1961.
28. Г. А. Мартынов, Ю. М. Кесслер, Электрохимия **3**, 76 (1967).
29. L. Onsager, Chem. Rev. **13**, 73 (1933).
30. В. С. Маркин, Ю. А. Чизмалжев, Электрохимия **3**, 76 (1967).
31. Ю. М. Кесслер, Г. А. Мартынов, С. В. Тябликов, Электрохимия **3**, (1967).
32. R. L. Kay, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 2099 (1960).
33. О. Я. Самойлов, Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов, М., Изд-во АН СССР, 1957.
34. Р. Робинсон, Р. Стокс, Растворы электролитов, М., ИЛ, 1963.
35. И. Н. Воронцов-Вельяминов, А. М. Ельяшевич, А. К. Крон, Электрохимия **2**, 708 (1966).

\*) Обычно говорят о положительной и отрицательной гидратации. Однако нам кажется, что термин «электролиты гидратационного и поляризационного типа» более соответствует физической природе явления.