

УДК 541.135+532.74

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Р. Р. ДОГОНАДЗЕ, В. А. КИРЬЯНОВ, А. А. КОРНЫШЕВ

# РОЛЬ СТРУКТУРЫ ПОЛЯРНОГО РАСТВОРИТЕЛЯ В СТАТИСТИЧЕСКОЙ МЕХАНИКЕ РАСТВОРОВ СИЛЬНЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 13 IV 1973)

В предыдущих работах была рассмотрена динамическая модель полярного растворителя <sup>(1)</sup>, на основе которой выведена формула для свободной энергии парного взаимодействия ионов, растворенных в полярной среде <sup>(2)</sup>. Используя вышеуказанный результат, можно с помощью развитой в последние годы методики <sup>(3, 4)</sup> получить вид функции распределения системы заряженных частиц в полярной среде на расстояниях много больших собственных размеров частиц. Парный потенциал  $\Phi_{ab}(|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|)$  работы <sup>(4)</sup>, взятый согласно <sup>(2)</sup> в виде \*

$$\Phi_{ab}(R) = z_a z_b e^2 \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\epsilon_{||}(k)} \frac{\sin kR}{kR} \frac{\sin kr_a}{kr_a} \frac{\sin kr_b}{kr_b}, \quad R \gg r_a, r_b, \quad (1)$$

(где  $z_a, z_b$  и  $r_a, r_b$  — зарядности и радиусы сортов ионов  $a$  и  $b$ ;  $\epsilon_{||}(k)$  — статическая диэлектрическая проницаемость растворителя, как функция волнового вектора) позволяет при этом выделить в явном виде роль собственной структуры полярного растворителя в теории растворов электролитов. Как известно <sup>(6)</sup>, в электродинамике диэлектрика его структура, т. е. степень и характер коррелированности флуктуаций поляризации в пространстве, определяет спектр пространственной дисперсии диэлектрической проницаемости — зависимость от  $k$ . В качестве иллюстрации роли растворителя мы исследуем вид бинарной функции распределения ионов на расстояниях много больших их собственных размеров, используя метод Борна — Грина — Боголюбова <sup>(7, 8)</sup>.

Распространяя метод работ <sup>(4, 8)</sup> на рассматриваемый случай, можно показать, что бинарная коррелятивная функция  $F_{ab}(R)$  на расстояниях  $R \gg r_a, r_b$ , соответствующая потенциалу (1), определяется интегральным уравнением

$$\ln F_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}') + \frac{1}{Tv} \sum_c n_c \int \Phi_{ac}(\mathbf{r}-\mathbf{r}'') \ln F_{cb}(\mathbf{r}''-\mathbf{r}') \cdot d\mathbf{r}'' = -\Phi_{ab}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')/T, \quad (2)$$

( $n_a = N_a/N$ ,  $N_a$  — полное число частиц сорта  $a$ ,  $N = \sum_a N_a$ ,  $v$  — удельный объем,  $T$  — температура в энергетических единицах), с точностью до членов первого порядка по модифицированному дебаевскому параметру

\* При выводе (1) была использована борновская модель ионов (металлические сферы) <sup>(5, 2)</sup> и модель вырезанных сфер <sup>(2)</sup>, т. е. предположение о том, что вне ионов среда сохраняет диэлектрические свойства чистой жидкости.

$d=v^{-1/2}\left(\frac{4\pi e^2}{T}\sum_a n_a z_a^2\right)^{3/2}$  \*. Его решение методом Фурье может быть легко получено, если парный потенциал в области его применимости приближенно переписать в виде

$$\Phi_{ab}(R)=z_a z_b e^2 \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{dk}{\varepsilon_{\parallel}(k)} \frac{\sin kR}{kR} = z_a z_b \Phi(R). \quad (3)$$

Тогда решение (2) имеет вид:

$$F_{ab}(R)=\exp\{-z_a z_b G(R)\}, \quad (4a)$$

$$G(R)=\frac{v}{2\pi^2} \sum_c \frac{n_c z_c^2}{\varepsilon_c} \int_0^\infty dk \frac{\sin kR}{kR} \frac{k^2}{1+\varepsilon_{\parallel}(k) \tilde{r}_D^2 k^2}, \quad (4б)$$

где  $\tilde{r}_D=r_D/\sqrt{\varepsilon}$ .

Согласно динамической модели полярной жидкости <sup>(1)</sup> (см. также <sup>(9)</sup>), в поляризацию дают вклад различные степени свободы системы. Если спектр оптических собственных частот среды, который можно определить по спектру поглощения электромагнитных волн, имеет вид размытых пиков — зон поглощения, разделенных зонами прозрачности, то каждой зоне поглощения можно поставить в соответствие свою моду движения, которой отвечает своя поляризация. Полная поляризация среды представляет собой суперпозицию поляризаций отдельных мод (подсистем). Чем шире зоны прозрачности, тем точнее выполняется допущение о некоррелированности поляризаций отдельных подсистем. Поляризации в различных точках пространства в структурированной жидкости коррелируют между собой, причем корреляционная функция

$$S_{\alpha\beta}(\mathbf{r}-\mathbf{r}')=\langle P_n^\alpha(\mathbf{r}) P_n^\beta(\mathbf{r}') \rangle = \sum_n \langle P_n^\alpha(\mathbf{r}) P_n^\beta(\mathbf{r}') \rangle \quad (\alpha, \beta=x, y, z),$$

где  $P_n(\mathbf{r})$  — поляризация подсистемы  $n$ . Каждой подсистеме  $n$  можно приписать характерный радиус корреляции  $\lambda_n$  такой, что при

$$\{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|/\lambda_n\} \rightarrow \infty, \quad \langle P_n^\alpha(\mathbf{r}) P_n^\beta(\mathbf{r}') \rangle \rightarrow \langle P_n^\alpha(\mathbf{r}) \rangle \langle P_n^\beta(\mathbf{r}') \rangle = 0^{**}.$$

В работе <sup>(9)</sup> было показано, что

$$\varepsilon_{\parallel}(k)=\left\{1-\sum_n \left(\frac{1}{\varepsilon_{n+1}}-\frac{1}{\varepsilon_n}\right) \mathcal{F}_n(k\lambda_n)\right\}^{-1}, \quad (5)$$

где  $\varepsilon_n$  длинноволновая диэлектрическая проницаемость ( $k=0$ ) в зоне прозрачности, разделяющей зоны поглощения  $n$  и  $n-1$  ( $\varepsilon_{n=0}=\varepsilon_0$  совпадает с диэлектрической постоянной  $\varepsilon=\varepsilon(k=0)$ ),  $\mathcal{F}_n(0)=1$ ,  $\mathcal{F}_n(\infty)=0$ ,  $\mathcal{F}_n(x)$  имеет характерный радиус убывания  $x=1$ .

\* В отличие от дебаевского параметра,  $d=v/r_D^3$ , где  $1/r_D=\sqrt{\frac{4\pi e^2}{\varepsilon T v} \sum_a n_a z_a^2}$ ,

в модифицированном параметре статическая диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  заменена на единицу. Необходимость такого мажорантного критерия следует из выводов работы <sup>(2)</sup>. Из достаточного условия  $\tilde{d} \ll 1$  следует, что исходное уравнение

$$(2) \text{ справедливо для электролита со средним межионным расстоянием } \tilde{r}=\sqrt[3]{v} \gg \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_a z_a^2, \text{ что для одновалентного электролита при комнатной температуре}$$

дает  $\tilde{r} \gg 10^4 \text{ \AA}$ .

\*\* Приближение одного радиуса корреляции для подсистемы  $n$  должно давать не только качественные, но и количественные результаты, если зона поглощения не имеет тонкой структуры, т. е. не состоит из перекрывающихся резонансов.

Согласно (5), в формуле (4б) на расстояниях  $R$ , много больших всех радиусов корреляции  $\lambda_n$ ,  $\epsilon_{\parallel}(k)$  можно приближенно заменить на  $\epsilon$ . Подставляя результат интегрирования в (4а), получим

$$F_{ab}(R) = \exp \left\{ -\frac{z_a z_b e^2}{\epsilon T} \frac{1}{R} e^{-R/r_D} \right\}. \quad (6)$$

При этом для  $R \gg r_D$  (6) переходит в формулу Дебая <sup>(10)</sup> — Боголюбова <sup>(3)</sup>:

$$F_{ab}(R) = 1 - \frac{z_a z_b e^2}{\epsilon T} \frac{1}{R} e^{-R/r_D}.$$

Нетрудно показать, что старший член асимптотики  $R \ll r_D$  выражения (4б) имеет вид:

$$G(R) \simeq \frac{e^2}{T} \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{dk}{\epsilon_{\parallel}(k)} \frac{\sin kR}{kR} = \frac{\Phi(R)}{T}, \quad (7a)$$

$$F_{ab}(R) = \exp \{ -z_a z_b \Phi(R)/T \}, \quad (7b)$$

т. е. бинарная функция распределения определяется в этом случае больцмановским фактором с потенциалом (3). Для  $R \gg$  всех  $\lambda_n$  этот потенциал не отличается от кулоновского и

$$F_{ab}(R) = \exp \{ -z_a z_b e^2 / \epsilon RT \}. \quad (8)$$

Для  $R \sim \lambda_n$ , т. е. когда  $\Phi(R)$  имеет существенно некулоновский вид <sup>(2)</sup>  $F_{ab}(R)$  существенно отличается от (8).

Необходимо подчеркнуть, что в области концентраций, где справедливо исходное уравнение (2),  $r_D \gg 4\pi e^2 \sum_a n_a z_a^2 / \epsilon T$ , что, например, для однова-

лентного электролита в воде при нормальных условиях дает  $r_D \gg 100 \text{ \AA}$ . В то же время ясно, что величина наибольшего радиуса корреляции,  $\max \{ \lambda_n \}$  в воде заведомо не превышает  $100 \text{ \AA}$ , т. е. в области применимости теории для водных растворов  $r_D \gg \max \{ \lambda_n \}$ . Поэтому для  $R \sim r_D$  бинарная функция всегда имеет вид (6), т. е. динамическая структура полярного растворителя на таких расстояниях не сказывается. На тех расстояниях, где она существенна, функция распределения имеет больцмановский вид.

Единое аналитическое выражение для представляющего реальный интерес случая  $\lambda_n \ll r_D$  можно получить, аппроксимируя  $\epsilon_{\parallel}(k)$ . В полярных жидкостях обычно существуют три типа мод, соответствующих дебаевской, инфракрасной и электронной зонам поглощения, причем радиусы корреляции у квантовых подсистем — инфракрасной и электронной, по-видимому,  $\ll r_a, r_b$ . Для дебаевской моды (моды заторможенных вращений молекул) можно воспользоваться обоснованной в <sup>(1)</sup> аппроксимацией:  $\mathcal{F}_n(x) = (1+x^2)^{-2}$ . Подставляя в (4)

$$\epsilon_{\parallel}(k) = \left\{ \frac{1}{\epsilon} - \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \right) \frac{1}{(1+k^2 \Lambda^2)^2} \right\}^{-1}, \quad (9)$$

где  $\epsilon$  — диэлектрическая проницаемость на частотах зоны прозрачности, отделяющей дебаевскую зону поглощения от остальных \*,  $\Lambda \equiv \lambda_D$  — радиус корреляции «ориентационной» поляризации, имеем

$$F_{ab}(R) = \exp \left\{ -\frac{z_a z_b e^2}{RT} \left[ \frac{1}{\epsilon} e^{-R/r_D} + \left( \frac{1}{\epsilon} - \frac{1}{\epsilon} \right) \left( 1 + \frac{R}{2\Lambda} \right) e^{-R/\Lambda} \right] \right\}. \quad (10)$$

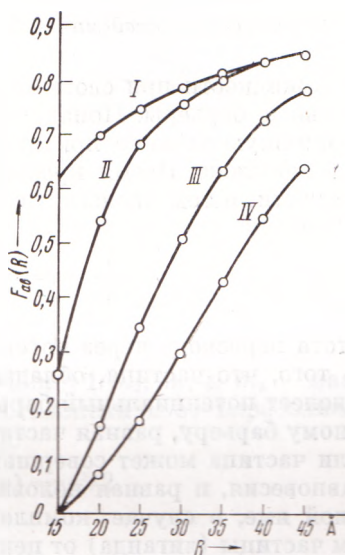
\* В воде и спиртах с областью дебаевского поглощения частично перекрывается первый резонанс инфракрасной области (см. <sup>(11)</sup>), т. е. зоны прозрачности нет. В этом случае, используя предложенную в <sup>(11)</sup> процедуру суперпозиции областей, возьмем в качестве  $\epsilon_*$  величину: для воды 4,9, для метанола 6,0, для этанола 4,4 и т. д.



Физический смысл иллюстрируемого на рис. 1 снижения функции распределения с «увеличением»  $\Lambda$  очевиден: чем сильнее скоррелированы в пространстве ориентации диполей, тем труднее им развернуться по полю иона, т. е. тем слабее экранировка иона растворителем. Это приводит к увеличению энергии межионного взаимодействия (здесь отталкивания, за счет чего вероятность подхода уменьшается).

Как указывалось выше, полученные функции распределения справедливы для разбавленного раствора ( $\bar{r} \gg 10^4 \text{ \AA}$ ). Поэтому на виде функций распределения в области порядка средних расстояний между ионами в таком растворе динамическая структура растворителя не сказывается. Полученные новые результаты представляют интерес в задачах, где расстоя-

Рис. 1. Функция радиального распределения одноименно заряженных ионов в водном растворе одновалентного электролита на участке 15–45  $\text{\AA}$  при 25° С. Вычислена по уравнению (10) с  $\epsilon=78$ ,  $\epsilon_\infty=4,9$  при выборе неизвестного параметра  $\Lambda$ : I —  $\lambda=0$  (распределение (8)), II —  $\lambda=5 \text{ \AA}$ , III —  $10 \text{ \AA}$ , IV —  $15 \text{ \AA}$



ния порядка радиусов корреляции растворителя существенны, например, при вычислении важной в кинетике величины — вероятности подхода ионов разбавленного раствора на малые расстояния. В случае растворов более высоких концентраций,  $c \gg 0,1$  мол/л ( $\bar{r} \sim \Lambda$ ) корреляционные функции должны существенно зависеть от характера динамической структуры растворителя на расстояниях  $R \sim \bar{r}$ , т. е. ее учет необходим при вычислении термодинамических функций.

Институт электрохимии  
Академии наук СССР  
Москва

Поступило  
12 IV 1973

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> R. R. Dogonadze, A. A. Kornyshev, Phys. Stat. Sol. (b), **53**, 439 (1972).
- <sup>2</sup> Р. Р. Догонадзе, А. А. Корнышев, ДАН, **207**, 896 (1972).
- <sup>3</sup> Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, 1946.
- <sup>4</sup> В. Г. Левин, В. А. Кирьянов, ЖФХ, **36**, 1647 (1962).
- <sup>5</sup> M. Born, Zs. Phys., **1**, 45 (1920).
- <sup>6</sup> В. П. Силин, А. А. Рухадзе, Электромагнитные свойства плазмы и плазмодобных сред, гл. I, М., 1961.
- <sup>7</sup> M. Born, H. S. Green, Proc. Roy. Soc. A, **188**, 10 (1946); **189**, 455 (1947).
- <sup>8</sup> В. В. Толмачев, С. В. Тябликов, ДАН, **119**, № 2 (1958).
- <sup>9</sup> Р. Р. Догонадзе, А. А. Корнышев, А. М. Кузнецов, Теоретич. и матем. физ., **15**, № 1 (1973).
- <sup>10</sup> P. Debye, Hückel, Phys. Zs., **4**, 185 (1923).
- <sup>11</sup> J. A. Saxton, Proc. Roy. Soc., A, **213**, 473 (1952).