ДИСКУССИЯ

О ФЛУКТУАЦИЯХ ЗАРЯДА В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

И. З. Фишер

Полутермодинамическая теория флуктуаций электрического заряда в некотором объеме, выделенном внутри раствора электролита, была развита М. А. Леонтовичем [1], а также Г. Л. Натансоном [2, 3]. Последним автором были предприняты попытки и экспериментальной проверки теории [3,4]. Ясно, что полутермодинамическая теория, основывающаяся на принципе Больцмана, применима лишь к достаточно большим объемам, и, кроме того, теория, данная в работах [1—3], должна быть ограничена по интервалу концентраций растворов. Однако в этих работах пределы применимости теории нигде строго не оговариваются, и в то же время в работе [4] экспериментально исследуются и сопоставляются с теорией растворы в очень широком интервале концентраций, возможность чего представляется сомнительной.

В настоящей заметке мы ставим себе целью установить границы применимости существующей теории флуктуаций заряда в растворах электролитов и дать, с этой точки зрения, анализ работ [3, 4]. При этом выяснится, что установленное в [4] расхождение между теорией и экспериментом в значительной мере вызвано незаконным применением теории вне области ее пригодности.

Установить границы применимости термодинамической теории может лишь соответствующая чисто статистическая теория. В интересующем нас случае такая теория может быть создана при помощи методов Н. Н. Боголюбова [5]. Если есть система частиц сортов $a, b, c, \ldots$, представленных в большом объеме V в количествах $N_a, N_b, N_c, \ldots$, и если известны бинарные функции распределения этой системы $\mu_{ab}(r)$, то флуктуации числа частиц в некотором объеме G внутри V в случае, если $G \ll V$ и все $N_a \gg 1$, выражаются (см. [5] или [6]):

$$\overline{(\Delta N_{G;\,a})(\Delta N_{G;\,b})} = \overline{N}_{G;\,a}\delta_{ab} + \frac{\overline{N}_a\overline{N}_b}{V^2}\int_G\int_G \{\mu_{ab}(|\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|) - 1\}\,\mathbf{dr}_1\mathbf{dr}_2, \qquad (1)$$

где $\overline{N}_{G;\,a}$ — среднее число частиц сорта a в G, $\Delta N_{G;\,a} = N_{G;\,a} - \overline{N}_{G;\,a}$ — отклонение числа частиц сорта a в G от среднего, и $\delta_{ab} = 1$, если $a = b$, и $\delta_{ab} = 0$, если $a \neq b$. Далее, по Боголюбову, для случая частиц с кулоновским взаимодействием при достаточно низкой их концентрации, имеем

$$\mu_{ab}(r) = 1 - \frac{l_a l_b}{\varepsilon kTD}\,\frac{\exp(-\rho)}{\rho}, \qquad (2)$$

где l_a, l_b — заряды частиц, ε — диэлектрическая проницаемость среды (растворителя), k — постоянная Больцмана, T — абсолютная температура, D — дебаевская длина, равная

$$D = \sqrt{\frac{\varepsilon kTV}{4\pi\sum_a N_a l_a^2}}, \qquad (3)$$

и, наконец, ρ — безразмерное расстояние между частицами; $\rho = r/D$. Функции (2) точно соответствуют теории сильных электролитов Дебая — Гюккеля.

Если взять для простоты одно-одновалентный электролит, так что $\overline{N}_{G;\,a} = \overline{N}_{G;\,b} = \overline{N}_G$ и $l_a = -l_b = l$, и выбрать объем G в виде сферы радиуса R, то при помощи (1) и (2) находим

$$\overline{(\Delta N_{G;\,a})(\Delta N_{G;\,b})} = \overline{N}_G\left\{\delta_{ab} \mp \frac{1}{2}\left(1 - \frac{3(x^2-1)}{2x^3} - \frac{3(x+1)^2}{2x^3}\exp(-2x)\right)\right\} \qquad (4)$$

где $x = R/D$, причем верхний знак соответствует $a = b$, нижний $a \neq b$. Далее, так как заряд Q_G в G равен

$$Q_G = e\,(N_{G;\,a} - N_{G;\,b}) = e\,(\Delta N_{G;\,a} - \Delta N_{G;\,b}), \tag{5}$$

то мы имеем

$$\overline{Q_G} = 2e^2\,\{\overline{(\Delta N_{G;\,a})^2} - \overline{(\Delta N_{G;\,a})\,(\Delta N_{G;\,b})}\} \tag{6}$$

и при помощи (4) находим окончательно

$$\overline{Q_G^2} = \frac{3e^2\,\overline{N}_G}{x^3}\,\{x^2 - 1 + (x+1)^2 \exp(-2x)\}, \tag{7}$$

что точно совпадает с результатами работ [1—3].

Поскольку результаты изложенной теории совпадают с результатами работ [1—3], то и границы применимости у них общие. В нашем случае эти границы легко устанавливаются. Это, во-первых, известное условие справедливости теории Дебая — Гюккеля:

$$\frac{e^2}{\varepsilon kTD} \ll 1, \tag{8}$$

так как по степеням этой малой величины в (2) ведется разложение функций $\mu_{ab}(r)$ в ряды [в (2) выписаны два первых члена разложения]. Во-вторых, это условие пригодности функций (2) на малых расстояниях между частицами:

$$r \gg \frac{e^2}{\varepsilon kT}. \tag{9}$$

Это видно хотя бы из того, что в противном случае при $a = b$ эти функции становятся отрицательными, что физически бессмысленно. Отсюда вытекает, что результат (7) верен лишь для таких объемов G, линейные размеры которых удовлетворяют соотношению:

$$R \gg \frac{e^2}{\varepsilon kT}, \tag{10}$$

для таких концентраций растворов, которые удовлетворяют соотношению:

$$n \ll \frac{(\varepsilon kT)^3}{8\pi e^6}, \tag{11}$$

где $n = \frac{N_a}{V} = \frac{N_b}{V}$, и при выводе использовано (3).

Если теперь сопоставить условия (10), (11) с данными работ [3,4], то видно, что условие (10) было везде выполнено, но интервал концентраций в работе [4] явно выходит за рамки применимости теории. Например, исследовалась система тризобутиламмоний — пикрат в трикрезилфосфате ($T = 298°$ K, $\varepsilon = 7{,}5$) в интервале концентраций от $n = 1{,}5 \cdot 10^{14}$ до $n = 5{,}5 \cdot 10^{18}$ частиц/см^3, в то время как допустимая, согласно (11), область концентраций составляет $n \ll 9{,}4 \cdot 10^{16}$ частиц/см^3. Раствор KCl в глицерине достигал в тех же опытах до концентраций в $5 \cdot 10^{20}$ частиц/см^3, а между тем в этом случае теория справедлива при $n \ll 1{,}5 \cdot 10^{19}$ частиц/см^3. То же самое имело место и для других систем. Необходимо также учесть, что, как хорошо известно из теории сильных электролитов, совпадения данных теории с опытом следует ожидать (даже в случае одноодновалентного электролита) лишь при очень сильном выполнении неравенства (11).

Таким образом, мы видим, что значительная часть произведенных в работе [4] экспериментов, интересных самих по себе, лежит за пределами справедливости теории. Поэтому сравнение их с теорией, как это сделано в [4], не имеет смысла, и выводы относительно несоответствия теории с экспериментом становятся сомнительными. Наоборот, в работе [3] исследовались растворы значительно меньших концентраций и сопоставление их с теорией было законным. В результате было найдено вполне удовлетворительное совпадение данных теории и опыта.

В заключение укажем, что при помощи методов, развитых в работе [5], можно легко найти следующий член в разложении (2) и тем самым найти поправку к основному выражению (7). В случае одно-одновалентного электролита эта поправка исчезает тождественно, и таким образом для этого случая точность формулы (7) несколько бо́льшая, чем для остальных случаев. Однако это не меняет существенно данных выше оценок.

Белорусский государственный университет
Минск

Поступила
17. IX. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. М. А. Леонтович, ДАН, 53, 115, 1946.
2. Г. Л. Натансон, ДАН, 53, 119, 1946.
3. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 23, 304, 1949.
4. Г. Л. Натансон, Журн. физ. химии, 25, 779, 1951.
5. Н. Н. Боголюбов, Проблемы динамической теории в статистической физике, Гостехиздат, 1946.
6. Л. Д. Ландау и Е. М. Лифшиц, Статистическая физика, изд. 3-е, ГИТТЛ, 1951.