

УДК 541.13:54-145

**ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКАЯ ТЕОРИЯ РАСТВОРОВ ЭЛЕКТРОЛИТОВ
ДЕБАЯ–ХЮККЕЛЯ И ПРОБЛЕМА УСТОЙЧИВОСТИ СИСТЕМ ЗАРЯДОВ**

Балданова Д.М., Танганов Б.Б., Балданов М.М.

*Восточно-Сибирский государственный технологический университет, Улан-Удэ,
e-mail: darbal@rambler.ru, tanganov@rambler.ru*

На основе теоремы Ирншоу и критерия устойчивости по Ляпунову показано, что распределение вещества и зарядов в растворах электролитов не является статическим по Дебаю–Хюккелю, а характеризуется малыми гармоническими колебаниями.

Ключевые слова: электролиты, теория Дебая–Хюккеля, устойчивость, теорема Ирншоу, колебания

ELECTROSTATIC THEORY OF ELECTROLYTES SOLUTIONS OF DEBAY-KHYUKKEL AND PROBLEM OF STABILITY OF SYSTEMS OF CHARGES

Baldanova D.M., Tanganov B.B., Baldanov M.M.

*East-Siberian state technological university, Ulan-Ude,
e-mail: darbal@rambler.ru, tanganov@rambler.ru*

On the basis of theorem of Irnshou and criterion of stability on Lyapunov is rotined that distributing of matter and charges in solutions of electrolytes is not static on Debay-Khyukkel, but characterized small harmonic vibrations.

Keywords: electrolytes, theory of Debay-Khyukkel, stability, theorem of Irnshou, vibrations

В основе современной теории растворов электролитов и различных ее модификаций лежат представления классической теории Дебая и Хюккеля об ионной атмосфере и электрохимических подвижностях ионов. Данная теория является теорией предельного разбавления. В более концентрированных растворах наступает заметное отклонение свойств от тех, которые предсказываются данной теорией.

На наш взгляд, это связано с тем, что, во-первых, основное уравнение Дебая–Хюккеля в виде [5]

$$\Delta\phi = \chi\phi^2 \tag{1}$$

было получено в предположении, что $e\phi \ll k_B T$ в функции распределения Больцмана для плотности заряда:

$$n_i = n_{i0} \cdot e^{-\frac{ze_i\phi_i}{k_B T}} \tag{2}$$

Данное условие, в свою очередь, предполагает малые концентрации электролита, т.е. когда расстояния между ионами значительные. Только в этом случае возможна кулоновская аппроксимация потенциала ϕ при разложении экспоненты $\exp\left(-\frac{ze_i\phi_i}{k_B T}\right)$ в ряд

Маклорена:

$$\exp\left(-\frac{z_i e \phi_i}{k_B T}\right) = 1 - \left(\frac{z_i e \phi_i}{k_B T}\right) + \left(\frac{z_i e \phi_i}{k_B T}\right)^2 + \dots$$

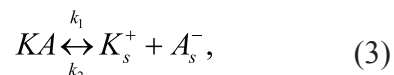
Следовательно, теория Дебая–Хюккеля, по определению, является теорией разбавленных растворов, во-первых, все попытки

ее модификации для более концентрированных растворов ($C > 10^{-2}$ м) в рамках этой теории, не имеют реальной основы, поскольку требуют введения подгоночных параметров.

Во-вторых, необходимо отметить противоречие электростатической теории растворов Дебая–Хюккеля с фундаментальной теоремой Ирншоу [9]. Согласно данной теореме, «...любое статическое распределение зарядов не имеет устойчивых состояний... Устойчивость электростатической модели можно обеспечить введением неэлектростатических сил». Следовательно, распределение вещества и зарядов в растворах электролитов, по Дебаю–Хюккелю, является неподвижным и статическим, т.е. растворы электролитов тем самым не имеют устойчивых состояний.

В действительности, молекулы растворителя в сольватном комплексе совершают регулярные колебания от своих равновесных координат, что порождает локальные изменения плотности зарядов.

Наглядную картину таких колебаний можно установить в виде смещения равновесия диссоциации некоторого электролита в произвольном растворителе



где K_s^+ , A_s^- – сольватированные ионы; k_1 , k_2 – кинетические константы скоростей прямой и обратной реакций. Если $k_1 \gg k_2$, то электролит KA является сильным, а при $k_1 \ll k_2$ – слабым. Столкновение ионов K_s^+ и A_s^- приводит к образованию ионных ассоциатов или обратной рекомбинации с образовани-

ем молекул. При смещении равновесия системы (3) вправо ($v_1 > v_2$) плотность зарядов K_s^+ и A_s^- увеличивается. При смещении же равновесия влево ($v_1 < v_2$) плотность зарядов уменьшается. При фиксированной концентрации вещества средняя длина свободного пробега ионов K_s^+ и A_s^- конечна. Согласно общим положениям механики, любое одномерное конечное движение есть колебательное [6].

Для раскрытия физического содержания этих колебаний необходимо провести кинетический анализ диссоциации процесса равновесия (3).

Данный процесс (3) характеризует система уравнений [8]:

$$\begin{cases} v_1 = -\frac{d}{dt}(C_0 - C) = k_1(C_0 - C) & (4a) \\ v_2 = \frac{dC}{dt} = k_2 C^2 & (4b) \end{cases}$$

где C_0 – начальная концентрация электролита; C – концентрация диссоциированных молекул электролита; $C_0 - C = \delta$ – концентрация недиссоциированных молекул.

Приведенная система уравнений соответствует общим положениям понятия химического равновесия. Так, при $v_1 = v_2$ получаем константу равновесия

$$K_p = \frac{k_1}{k_2} = \frac{C^2}{C_0 - C},$$

соответствующую закону разбавления Оствальда.

Структура уравнения диссоциации (3) предполагает использование критерия устойчивости по Ляпунову. Привлекательность использования данной устойчивости состоит в том, что она позволяет привлечь методы формальной кинетики в виде уравнений (4a) и (4b) при кинетическом анализе равновесия диссоциации некоторого электролита. Согласно данному критерию, некоторая произвольная функция $V(y)$ непрерывно дифференцируема при следующих условиях: $V(y) > 0$ при $y \neq 0$, $V(0) = 0$ при $y = 0$

$$\frac{d}{dt} V(y) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial V}{\partial y_k} \frac{dy_k}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial V}{\partial y_k} f_k \leq 0. \quad (5)$$

Для исследуемой системы уравнений (4), параметру y соответствует концентрация C :

$$\frac{d}{dt} v(C) = \sum_{k=1}^n \frac{\partial V(C)}{\partial C_k} \frac{dC_k}{dt} \leq 0. \quad (6)$$

Если $\frac{d}{dt} v(C) = 0$, то устойчивость слабая. Если же $\frac{d}{dt} v(C) < 0$, то устойчивость сильная, даже асимптотическая.

Нам представляется интересным вариант условия (6), когда возможны асимптотические устойчивости и вероятны предельные циклы на фазовой плоскости.

Так, для прямой реакции, обеспечивающей генерацию ионов условие (6) приобретает вид:

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 \frac{dC}{dt}. \quad (7)$$

Поскольку скорости v_1 и v_2 в (4a) и (4b) являются сопряженными величинами, то в уравнении (7) вместо $\frac{dC}{dt}$ можно взять его значение для v_2 из выражения (4b). Тогда:

$$\frac{dv_1}{dt} = \frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 \frac{dC}{dt} = -k_1 k_2 C^2. \quad (8)$$

Так как $C = C_0 - \delta$, возможно представить выражение (7) в виде:

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 k_2 [C_0(C_0 - \delta) - \delta(C_0 - \delta)]. \quad (9)$$

Для сильных электролитов, можно пренебречь вторым слагаемым в правой части. Тогда при $C = C_0 - \delta$ имеет место:

$$\frac{d^2 C}{dt^2} = -k_1 k_2 C_0 C. \quad (10)$$

А это есть уравнение гармонических колебаний с решением

$$\omega = (k_1 k_2 C_0)^{1/2}. \quad (11)$$

По существу уравнение (11) является частотой популяционных колебаний Лотка-Вольтерра [4].

Следующим моментом, который необходимо отметить, является то, что в уравнении (1) величина

$$\chi^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon k_B T} \sum Z_i^2 n, \quad (12)$$

есть не что иное, как дебаевский радиус экранирования, рассматриваемый в современной теории плазмы (газовой плазме, твердотельной плазме и плазме в растворах электролитов) в виде [1]:

$$r_D = 1/\chi. \quad (13)$$

По определению, дебаевский радиус представляет собой расстояние, на которое проникает в плазму внешнее электростатическое поле, нейтрализуемое полями диполей молекул растворителя, индуцированными вследствие поляризации среды:

$$r_D^2 = \frac{k_B T \epsilon_0}{4\pi n_0 e^2}, \quad (14)$$

где ϵ_0 – диэлектрическая постоянная среды [8]. В растворах электролитов данную величину рассматривают в виде

$$r_D = \left(\frac{1000 \cdot \epsilon \cdot k_B T}{4\pi \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot C \cdot N_A} \right)^{1/2}.$$

Можно дать и другое определение дебаевскому радиусу, согласно которому, дебаевский радиус r_D представляет собой расстояние, на которое заряды в плазме собираются вокруг рассматриваемого заряда и экранируют его поле [3]. Данное определение является более точным для физики плазмы, поскольку дебаевский радиус, по порядку величины, равен расстоянию, которое заряд

с тепловой скоростью $v = \left(\frac{\epsilon k_B T}{\mu_o} \right)^{1/2}$ проходит за один период колебаний $\frac{2\pi}{\omega_0}$, отвечающий частоте плазменных колебаний [10]:

$$\omega_L = \left(\frac{4\pi \cdot Z^2 \cdot e^2 \cdot C \cdot N_A}{1000 \cdot \mu_s} \right)^{1/2}. \quad (15)$$

Плазменная частота характеризует малое изменение плотности заряда относительно его среднего значения в режиме малых гармонических колебаний [3, 7], что и было показано уравнением (11).

Очевидно, что эти плазменные колебания обеспечивают устойчивость систем зарядов в соответствии с теоремой Ирншоу и формализуют энергию коллективных многочастичных взаимодействий ионов в форме:

$$\hbar\omega = \sqrt{\frac{4\pi e^2 \hbar^2 n}{m}}.$$

Таким образом, электростатическая теория Дебая–Хюккеля, правильно формализующая один из основных параметров плазменного состояния вещества – дебаевский радиус r_D , не учитывает, что это понятие является сопряженным с плазменной частотой, т.е. наличием в растворах электролитов продольных акустических колебаний совокупности ионов с частотой ω_0 .

Вместе с тем, отдельные фрагменты данной теории свидетельствуют о перспективности привлечения для описания состояния ионов в растворах электролитов *гидродинамического приближения* на основе моделей ассоциативных равновесий и закономерностей движения частиц в вязкой среде, широко используемого в физике газовой и твердотельной плазмы [2].

Список литературы

1. Александров А.Ф., Богданкевич Л.С., Рухадзе А.А. Основы электродинамики. – М.: Высшая школа, 1988. – С. 6.
2. Плазменно-гидродинамическая теория растворов электролитов и электропроводность / М.М. Балданов, Д.М. Балданова, С.Б. Жигжитова, Б.Б. Танганов // Доклады АН ВШ РФ. – 2006. – №1(6). – С. 25–33.
3. Гинзбург В.Л. Распространение электромагнитных волн в плазме. – М.: Наука, 1967. – 683 с.
4. Гленсдорф П. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуации / П. Гленсдорф, И. Пригожин. – М.: Мир, 1973. – 324 с.
5. Дебай П. Избранные труды. – Л.: Наука, 1987. – 559 с.
6. Ландау Л.Д. Механика / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. – М.: Наука, 1973. – 208 с.
7. Платцман Ф. Волны и взаимодействия в плазме твердого тела / Ф. Платцман, П. Вольф. – М.: Мир, 1975. – 436 с.
8. Робинсон Р. Растворы электролитов / Р. Робинсон, Р. Стокс. – М.: ИЛ, 1963. – 646 с.
9. Тамм И.Е. Основы теории электричества. – М.: Наука, 1989. – 504 с.
10. Langmur J., Tonks A. // J. Phys.Rev. – 1927. – Vol. 33. – P. 195.

Рецензенты:

- Анцупова Т.П., д.б.н., профессор кафедры неорганической и аналитической химии, Восточно-Сибирский государственный технологический университет, г. Улан-Уде;
- Базарова Ж.Г., д.х.н., профессор, зав. лабораторией оксидных систем, Байкальский институт природопользования СО РАН, г. Улан-Уде;
- Виноградова М.Г., д.х.н., профессор, профессор кафедры физической химии ГОУ ВПО «Тверской государственный университет», г. Тверь;
- Полешук О.Х., д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической химии, Томский государственный педагогический университет, Министерства науки и образования РФ, г. Томск.
- Работа поступила в редакцию 28.01.2011.