

§ 4. Средний потенциал в системе заряженных частиц

При изучении системы частиц с кулоновским взаимодействием строгий подход также очень труден. Характерной особенностью кулоновского взаимодействия является его дальнодействующий характер, т. е. то обстоятельство, что его величина убывает как $1/r$. Вследствие этого при изучении таких систем необходимо использовать иной подход, чем при рассмотрении системы магнитных спинов или атомов в сплавах. Однако и в этом случае применимо понятие среднего поля, которое определяется распределением заряженных частиц и в свою очередь влияет на их распределение. Это приближение точно соответствует приближению молекулярного поля.

Рассмотрим, например, классическую систему заряженных частиц. Плотность заряда в пространственной точке \mathbf{r} определяется следующим выражением:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i e_i \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) = \sum_s e_s n_{s0} e^{-e_s \Phi(\mathbf{r})/kT}; \quad (5.20)$$

здесь индекс s отмечает сорт частицы, e_s — ее заряд, n_{s0} — плотность числа частиц сорта s при $\Phi = 0$, $n_{s0} \exp[-e_s \Phi(\mathbf{r})/kT]$ — плотность числа частиц в точке \mathbf{r} при температуре T . Потенциал $\Phi(\mathbf{r})$ определяется уравнением Пуассона

$$\Delta \Phi(\mathbf{r}) = -4\pi \rho(\mathbf{r}). \quad (5.21)$$

Решая совместно (5.20) и (5.21) с соответствующими граничными условиями, найдем Φ и распределение частиц. После этого можно определить термодинамические свойства системы.

§ 5. Теория Дебая — Хюккеля

Применяя к ионным растворам метод, изложенный в предыдущем параграфе, Дебай и Хюккель смогли вычислить термодинамические свойства таких растворов. Пусть $i = 1, 2, \dots$ — сорта ионов раствора. Среднюю плотность числа ионов i -го сорта обозначим через n_i ; их заряд равен $e_i = |e|z_i$, где z_i — валентность иона. В системе выполняется условие электрической нейтральности:

$$\sum_i e_i n_i = 0. \quad (5.22)$$

Хотя на самом деле свободная энергия системы зависит от взаимодействия между молекулами растворителя, а также между ионами и молекулами растворителя, в дальнейшем мы будем рассматривать только ту часть свободной энергии $F_{\text{эл}}$, которая зависит от взаимодействия между ионами.