

§ 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.

Пронумеруем ионы числами α, β, \dots и допустим, что заряд α -го иона возрос на δe_α . При этом должна быть совершена следующая работа: 1) работа $d\mathbf{w}_\alpha$ на перемещение заряда δe_α в потенциальном поле отталкивания заряда α -го иона, равного e_α , и 2) работа на перемещение заряда δe_α в поле других ионов, окружающих α -й ион. Последняя величина точно равна $\varphi_\alpha \delta e_\alpha$, причем φ_α и свободная энергия взаимодействия $F_{\text{вз}}$ связаны соотношением

$$\frac{\partial F_{\text{вз}}}{\partial e_\alpha} = \Psi_\alpha. \quad (5.23)$$

Чтобы найти Ψ_α , рассмотрим распределение ионов около α -го иона. Средний потенциал $\psi(r)$ в этой области определяется из уравнения

$$\begin{aligned} \Delta\psi(r) &= -\frac{4\pi}{D} p(r) = -\frac{4\pi}{DV} \sum_B e_B e^{-e_B \psi(r)/kT} = \\ &= -\frac{4\pi}{D} \sum_i e_i n_i e^{-e_i \psi(r)/kT}, \end{aligned} \quad (5.24)$$

что можно показать, воспользовавшись приближенным методом, изложенным в предыдущем параграфе. В (5.24) через D обозначена диэлектрическая проницаемость раствора, V — объем системы, а суммирование проводится по всем ионам системы, кроме α -го. Предполагая для простоты, что $e\psi(r) \ll kT$, и сохраняя в правой части только члены первого порядка по ψ (члены нулевого порядка дают нуль в силу условия электрической нейтральности системы), получаем

$$\Delta\psi(r) = \kappa^2 \psi(r), \quad \kappa^2 = \frac{4\pi}{DkT} \sum_i e_i^2 n_i. \quad (5.25)$$

Решение этого уравнения, удовлетворяющее условию $\psi(\infty) = 0$, имеет вид $\psi(r) = A \exp(-\kappa r/r)$. Пусть теперь ионы имеют конечный размер. В таком случае расстояние между центрами соседних ионов не может быть меньше некоторого значения a . Так как в пределах расстояния a не могут находиться ни другие ионы, ни молекулы растворителя, потенциал здесь должен быть равен e_α/r . Постоянную A в написанном выше решении можно определить из условия непрерывности электрической индукции в точке $r = a$

$$-D \frac{\partial \psi}{\partial r} \Big|_{r=a} = \frac{DA}{r^2} e^{-\kappa r} (1 + \kappa r) \Big|_{r=a} = \frac{e_\alpha}{a^2}.$$

Следовательно, решение уравнения (5.25) имеет вид

$$\psi(r) = \frac{e_\alpha}{Dr} \frac{e^{-\kappa(r-a)}}{1 + \kappa a}. \quad (5.26)$$

В частности, при $r=a$ потенциал становится равным

$$\psi(a) = \frac{e_a}{Da} - \frac{1}{1+ka}. \quad (5.27)$$

Как мы уже выяснили, энергия $\psi(a) \delta e_a$ равна сумме работ δw_α и $\psi_\alpha \delta e_\alpha$. Член δw_α соответствует работе, затрачиваемой на перемещение заряда δe_α из бесконечности к поверхности иона, имеющего радиус a и заряд e_α и помещенного в диэлектрическую среду с диэлектрической проницаемостью D (сам ион считаем проводящим шариком). Эта работа, очевидно, равна $(e_\alpha/Da) \delta e_\alpha$. Следовательно, для ψ_α из (5.23) имеем

$$\Psi_\alpha = \psi(a) - \frac{e_\alpha}{Da} = -\frac{e_\alpha}{D} \frac{x}{1+xa}. \quad (5.28)$$

Интегрируя (5.23), получаем выражение для свободной энергии

$$F_{\text{вн}} = \sum_\alpha \int_0^1 \Psi_\alpha(\lambda) e_\alpha d\lambda, \quad (5.29)$$

где $\Psi_\alpha(\lambda)$ представляет собой значение Ψ_α , получаемое из (5.28) при замене всех e_α, e_β, \dots на $\lambda e_\alpha, \lambda e_\beta, \dots$. Проводя интегрирование, находим

$$F_{\text{вн}} = - \sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{D} x \int_0^1 \frac{\lambda^2 d\lambda}{1+\lambda xa} = - \sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{3D} x g(xa), \quad (5.30)$$

$$g(x) \equiv \frac{3}{x^3} \left\{ \ln(1+x) - x + \frac{1}{2} x^2 \right\} = 1 - \frac{3}{4} x + \frac{3}{5} x^2 - \dots$$

Если предположить, что $xa \ll 1$, то (5.30) приводится к виду

$$F_{\text{вн}} = - \sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2 x}{3D} = - \frac{1}{3} \left(\sum_\alpha \frac{n_\alpha e_\alpha^2}{D} \right)^{2/3} \left(\frac{4\pi}{kT} \right)^{1/2}. \quad (5.31)$$

Это свободная энергия, приходящаяся на единицу объема. Если в растворе объемом V имеется N ионов с зарядом $+z$ или $-z$, то (5.31) можно записать следующим образом:

$$\frac{F_{\text{вн}}}{NkT} = - \frac{2}{3} \pi^{1/2} \left\{ \frac{N^{1/3} z^2 e^2}{DkT} \right\}^{2/3}. \quad (5.32)$$

§ 6. Функции распределения в многочастичной системе

Рассмотрим систему, состоящую из N одинаковых частиц и заключенную в объеме V . Конфигурационную функцию распределения этих N частиц можно обозначить через $F_N(r_1, \dots, r_N) = F(N)$. Эта функция распределения должна быть симметрична