

§ 26. Подвижность ионов в растворах сильных электролитов

Выписанные в предыдущем параграфе уравнения легко обобщаются на случай наличия ионов разных сортов. Они применимы также и к движению ионов в растворах *сильных электролитов*¹⁾. В пределе «бесконечного» разбавления раствора (т. е. при стремящейся к нулю его концентрации) подвижность каждого (a -го) сорта ионов стремится к постоянному пределу $b_a^{(0)}$, а его коэффициент диффузии — соответственно к значению

$$D_a^{(0)} = T b_a^{(0)}. \quad (26,1)$$

Настоящий параграф посвящен вычислению первых, по малой концентрации, поправочных членов для подвижностей ионов в слабом растворе²⁾. Тем самым определяются также и поправочные члены в проводимости раствора. В электрическом поле \mathbf{E} на каждый ион действует сила $ez_a \mathbf{E}$, под действием которой он приобретает направленную скорость $b_a ez_a \mathbf{E}$. Поэтому плотность тока в растворе

$$\mathbf{j} = \mathbf{E} \sum_a ez_a N_a \cdot b_a ez_a,$$

где N_a — концентрации (числа ионов сорта a в единице объема), так что проводимость

$$\sigma = e^2 \sum_a N_a z_a^2 b_a. \quad (26,2)$$

Излагаемая ниже теория основана на тех же представлениях, что и теория термодинамических свойств плазмы и сильных электролитов. Они состоят в том, что вокруг каждого иона создается неоднородное распределение зарядов (ионное облако), экранирующее поле иона. Соответствующие формулы были получены в V, §§ 78, 79, для плазмы; аналогичные формулы для раствора сильного электролита отличаются лишь наличием в них отличной от единицы диэлектрической проницаемости растворителя ϵ и будут выписаны ниже.

Экранирующее облако меняет подвижность иона в силу двух различных эффектов. Во-первых, движение иона во внешнем электрическом поле искажает распределение зарядов в облаке, в результате чего возникает дополнительное поле, действующее на ион. Во-вторых, движение облака приводит в движение жидкость, что вызывает «снос» иона. Поправку первого рода называют *релаксационной*, а поправку второго рода — *электрофоретической*.

¹⁾ Напомним, что сильными электролитами называют вещества, которые при растворении полностью диссоциируют на ионы.

²⁾ Излагаемая ниже теория была развита Дебаем и Хюккелем (P. Debye, E. Hückel, 1923) и Онсагером (L. Onsager, 1927).

Релаксационная поправка

Начнем с вычисления поправки первого рода. Поскольку экранирующее облако выражает собой существование корреляции между положениями различных ионов, то речь идет о влиянии внешнего поля \mathbf{E} на корреляционные функции.

Определим функцию парной корреляции ω_{ab} так, что $N_a \omega_{ab}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) dV_a$ есть число ионов сорта a , находящихся в объеме dV_a вблизи точки \mathbf{r}_a при условии, что один ион сорта b находится в точке \mathbf{r}_b ; сорта a и b могут быть как различными, так и одинаковыми. Очевидно, что

$$\omega_{ab}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = \omega_{ba}(\mathbf{r}_b, \mathbf{r}_a), \quad (26,3)$$

а при $|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b| \rightarrow \infty$ функции $\omega_{ab} \rightarrow 1$. В равновесии функции ω_{ab} зависят только от расстояний $|\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b|$; во внешнем поле это уже не так¹⁾.

Корреляционные функции, как и всякие функции распределения, удовлетворяют уравнениям, имеющим вид уравнения непрерывности в соответствующем пространстве — в данном случае в конфигурационном пространстве двух частиц:

$$\frac{\partial \omega_{ab}}{\partial t} + \operatorname{div}_a \mathbf{j}_a + \operatorname{div}_b \mathbf{j}_b = 0, \quad (26,4)$$

где $\mathbf{j}_a, \mathbf{j}_b$ — плотности потоков вероятности для частиц a и b , а индексы у знака div указывают, по каким переменным (\mathbf{r}_a или \mathbf{r}_b) производится дифференцирование.

Поток \mathbf{j}_a имеет вид

$$\mathbf{j}_a = -T b_a^{(0)} \nabla_a \omega_{ab} + b_a^{(0)} z_a e \omega_{ab} (\mathbf{E} - \nabla_a \Phi_b), \quad (26,5)$$

а \mathbf{j}_b — такой же вид с переставленными индексами a и b . Первый член в (26,5) описывает диффузионное перемещение ионов a , происходящее уже и в отсутствие внешнего поля. Второй член — плотность потока ионов под действием сил со стороны внешнего поля \mathbf{E} и поля $-\nabla_a \Phi_b$, создаваемого в точке \mathbf{r}_a искаженным облаком при условии, что в точке \mathbf{r}_b находится ион b . Потенциал $\Phi_b = \Phi_b(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b)$ последнего поля удовлетворяет уравнению Пуассона

$$\Delta_a \Phi_b(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = -\frac{4\pi}{\epsilon} \left[\sum_c e z_c N_c \omega_{cb}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + e z_b \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \right]. \quad (26,6)$$

Первый член в квадратных скобках — средняя плотность зарядов всех сортов ионов в облаке, а второй член — плотность заряда, локализованного (согласно условию) в точке \mathbf{r}_b . Множитель $1/\epsilon$ выражает ослабление поля в диэлектрической среде (растворителе).

¹⁾ Метод корреляционных функций в применении к равновесному состоянию плазмы (или электролита) изложен в V, § 79.

Предполагая раствор достаточно разбавленным, мы пренебрегаем тройными корреляциями между положениями ионов. В этом же приближении функции парной корреляции ω_{ab} близки к 1; введем малые величины

$$\omega_{ab} = \omega_{ab} - 1. \quad (26,7)$$

Этот же порядок малости имеют потенциалы φ_a . Пренебрегая членами второго порядка малости, перепишем (26,5) в виде

$$\mathbf{j}_a = b_a^{(0)} [-T \nabla_a \omega_{ab} + e z_a (1 + \omega_{ab}) \mathbf{E} - e z_a \nabla_a \varphi_b]. \quad (26,8)$$

В уравнении же (26,6) в силу электронейтральности раствора в среднем ($\sum e z_c N_c = 0$) можно просто написать ω_{ab} вместо ω_{ab} :

$$\Delta_a \varphi_b(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \left[\sum_c e z_c N_c \omega_{cb}(\mathbf{r}_a, \mathbf{r}_b) + e z_b \delta(\mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b) \right]. \quad (26,9)$$

В постоянном однородном поле \mathbf{E} функции ω_{ab} не зависят от времени, а координаты двух точек входят в них лишь в виде разности $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$; при этом $\nabla_a \omega_{ab} = -\nabla_b \omega_{ab}$. Подстановка \mathbf{j}_a из (26,8) (и аналогичного выражения для \mathbf{j}_b) в (26,4) приводит теперь к уравнению

$$\begin{aligned} T(b_a^{(0)} + b_b^{(0)}) \Delta \omega_{ab}(\mathbf{r}) + e z_a b_a^{(0)} \Delta \varphi_b(\mathbf{r}) + e z_b b_b^{(0)} \Delta \varphi_a(-\mathbf{r}) = \\ = (z_a b_a^{(0)} - z_b b_b^{(0)}) e \mathbf{E} \nabla \omega_{ab}(\mathbf{r}), \end{aligned} \quad (26,10)$$

где все производные берутся по \mathbf{r} .

Предполагая внешнее поле слабым, можно решать задачу последовательными приближениями по \mathbf{E} . В нулевом приближении, при $\mathbf{E} = 0$, потенциалы $\varphi_a^{(0)}(\mathbf{r})$ — четные функции \mathbf{r} . Имея в виду, что все функции ω_{ab} и φ_a должны обращаться в нуль при $r \rightarrow \infty$, находим тогда из (26,10):

$$T(b_a^{(0)} + b_b^{(0)}) \omega_{ab}^{(0)} + e(b_a^{(0)} z_a \varphi_b^{(0)} + b_b^{(0)} z_b \varphi_a^{(0)}) = 0. \quad (26,11)$$

Ищем решение в виде

$$\omega_{ab}^{(0)}(\mathbf{r}) = z_a z_b \omega^{(0)}(\mathbf{r}), \quad e \varphi_a^{(0)}(\mathbf{r}) = -T z_a \omega^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (26,12)$$

При этом (26,11) удовлетворяется тождественно, а из (26,9) находим уравнение для функции $\omega^{(0)}(\mathbf{r})$:

$$\Delta \omega^{(0)}(\mathbf{r}) - \frac{1}{a^2} \omega^{(0)}(\mathbf{r}) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon T} \delta(\mathbf{r}), \quad (26,13)$$

где

$$a^{-2} = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon T} \sum_c N_c z_c^2. \quad (26,14)$$

Решение этого уравнения:

$$\omega^{(0)}(\mathbf{r}) = -\frac{e^2}{\varepsilon T} \frac{e^{-r/a}}{r}. \quad (26,15)$$

Величина a есть дебаевский радиус экранирования в растворе электролита.

В следующем приближении полагаем

$$\varphi_a = \varphi_a^{(0)} + \varphi_a^{(1)}, \quad \omega_{ab} = \omega_{ab}^{(0)} + \omega_{ab}^{(1)}, \quad (26,16)$$

где индексом (1) отмечены малые добавки к нулевым значениям. Будучи скалярами, все эти поправочные функции имеют вид $\text{Erf}f(r)$, где $f(r)$ — функции только от абсолютной величины r ; поэтому все $\omega_{ab}^{(1)}$ и $\varphi_a^{(1)}$ — нечетные функции r . Поскольку согласно (26,3) имеем

$$\omega_{ab}^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \equiv \omega_{ab}^{(1)}(\mathbf{r}) = \omega_{ba}^{(1)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_1) \equiv \omega_{ba}^{(1)}(-\mathbf{r}),$$

то отсюда следует также, что

$$\omega_{ab}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\omega_{ba}^{(1)}(\mathbf{r}) \quad (26,17)$$

(напомним, что везде $\mathbf{r} = \mathbf{r}_a - \mathbf{r}_b$). Если ионы a и b относятся к одному сорту, то перестановка индексов не может изменить функцию $\omega_{ab}^{(1)}(\mathbf{r})$ и потому из (26,17) следует, что такие $\omega_{aa}^{(1)} = 0$. Это значит, что поправки $\omega_{ab}^{(1)}$ существуют лишь для корреляционных функций пар различных ионов.

Для упрощения дальнейших вычислений ограничимся случаем электролита всего с двумя сортами ионов. В этом случае отлична от нуля лишь одна функция $\omega_{12}^{(1)}(\mathbf{r}) = -\omega_{21}^{(1)}(\mathbf{r})$ и подстановка (26,16) в уравнение Пуассона (26,9) дает

$$\Delta \varphi_2^{(1)}(\mathbf{r}) = -\frac{4\pi e}{\epsilon} z_1 N_1 \omega_{12}^{(1)}(\mathbf{r}), \quad (26,18)$$

где $\mathbf{r} = \mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2$. С учетом условия электронейтральности раствора и указанных выше свойств симметрии функций легко убедиться, что потенциал $\varphi_1^{(1)}(\mathbf{r})$ удовлетворяет такому же уравнению, а потому $\varphi_1^{(1)}(\mathbf{r}) = \varphi_2^{(1)}(\mathbf{r})$.

При подстановке (26,16) в уравнение (26,10) сохраняем в его правой стороне лишь член с $\omega_{12}^{(0)}$ и находим

$$T(b_1^{(0)} + b_2^{(0)}) \Delta \omega_{12}^{(1)}(\mathbf{r}) + e(b_1^{(0)} z_1 - b_2^{(0)} z_2) \Delta \varphi_2^{(1)}(\mathbf{r}) = \\ = (b_1^{(0)} z_1 - b_2^{(0)} z_2) e z_1 z_2 \text{E} \nabla \omega^{(0)}(\mathbf{r}). \quad (26,19)$$

Система уравнений (26,18—19) решается методом Фурье. Для фурье-компонент $\omega_{12\mathbf{k}}^{(1)}$ и $\varphi_{2\mathbf{k}}^{(1)}$ получается система алгебраических уравнений, отличающаяся от (26,18—19) заменой операторов $\nabla \rightarrow i\mathbf{k}$, $\Delta \rightarrow -\mathbf{k}^2$. Фурье-компонента функции $\omega^{(0)}(\mathbf{r})$ (26,15), стоящей в правой стороне (26,19), дается формулой

$$\omega_{\mathbf{k}}^{(0)} = -\frac{e^2}{\epsilon T} \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2 + a^{-2}}.$$

Мы приведем сразу окончательный результат для фурье-компоненты потенциала:

$$\varphi_{2k}^{(1)} = \frac{4\pi e^2 z_1 z_2 q}{\varepsilon T a^2} \frac{ikE}{k^2 (k^2 + a^{-2}) (k^2 + qa^{-2})}, \quad (26,20)$$

где

$$q = \frac{b_1^{(0)} z_1 - b_2^{(0)} z_2}{(z_1 - z_2) (b_1^{(0)} + b_2^{(0)})}. \quad (26,21)$$

Поскольку z_1 и z_2 имеют противоположные знаки, то очевидно, что $0 < q < 1$.

Вспомним, что $\varphi_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ есть дополнительный потенциал, возникающий в точке \mathbf{r}_1 при условии, что в точке \mathbf{r}_2 находится ион 2. Напряженность этого поля есть

$$\mathbf{E}_2^{(1)}(\mathbf{r}) = -\nabla_1 \varphi_2^{(1)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = -\nabla \varphi_2^{(1)}(\mathbf{r}).$$

Его значение при $\mathbf{r}_1 = \mathbf{r}_2$ (т. е. при $\mathbf{r} = 0$) дает интересующее нас поле, действующее на сам ион 2 и тем самым меняющее его подвижность.

Фурье-компонента $\mathbf{E}_{2k}^{(1)} = -ik\varphi_{2k}^{(1)}$. Поэтому

$$\mathbf{E}_2^{(1)}(0) = -\int ik\varphi_{2k}^{(1)} e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \frac{d^3k}{(2\pi)^3} \Big|_{\mathbf{r}=0} = -\int ik\varphi_{2k}^{(1)} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

При подстановке сюда (26,20) возникает интеграл

$$\mathbf{I} = \int \frac{\mathbf{k}(kE)}{k^2 (k^2 + a^{-2}) (k^2 + a^{-2}q)} \frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

Усреднение по направлениям \mathbf{k} заменяет $\mathbf{k}(kE)$ на $k^2 E/3$, после чего интеграл по k вычисляется по вычетам подынтегрального выражения в полюсах $k = i/a$ и $k = i\sqrt{q}/a$ и дает

$$\mathbf{I} = \frac{Ea}{12\pi(1 + \sqrt{q})}.$$

Таким образом, действующее на ион 2 суммарное поле есть

$$\mathbf{E} + \mathbf{E}_2^{(1)}(0) = \left[1 - \frac{e^2 |z_1 z_2| q}{3\varepsilon T a (1 + \sqrt{q})} \right] \mathbf{E}. \quad (26,22)$$

Такой же результат получается и для поля, действующего на ион 1, как это очевидно уже из симметрии выражения (26,22) по индексам 1 и 2. Умножив поле (26,22) на $b^{(0)} e z$, мы получим приобретаемую ионом скорость, а написав эту же скорость в виде $be z E$, найдем, что выражение в квадратных скобках определяет также и отношение $b/b^{(0)}$. Таким образом, для искомой релакса-

ционной поправки к подвижности иона находим

$$b_{\text{реп}} = -b \frac{e^2 |z_1 z_2| q}{3\epsilon T a (1 + \sqrt{q})}. \quad (26,23)$$

Отметим, что этот эффект уменьшает подвижность.

Электрофоретическая поправка.

Перейдем к вычислению поправки, связанной с движением растворителя. Вопрос ставится при этом следующим образом.

Рассматриваем некоторый выделенный в растворе ион вместе с окружающим его экранирующим облаком. Это облако электрически заряжено с плотностью

$$\delta\rho = \sum_a e z_a \delta N_a,$$

где δN_a — отличие концентрации ионов a -го сорта в облаке от его среднего значения N_a в растворе. В электрическом поле \mathbf{E} на жидкость, несущую это облако, действуют поэтому силы с объемной плотностью $\mathbf{f} = \mathbf{E}\delta\rho$. Под влиянием этих сил жидкость движется, а это движение в свою очередь увлекает рассматриваемый центральный ион.

Распределение ионов в облаке связано с потенциалом φ поля в нем формулой Больцмана:

$$\delta N_a = N_a \left[e^{-z_a e \varphi / T} - 1 \right] \approx -\frac{z_a e \varphi N_a}{T}.$$

Ввиду слабости поля \mathbf{E} , деформацией ионного облака в рассматриваемой теперь задаче можно пренебречь. В сферически-симметричном облаке потенциал дается формулой

$$\varphi = e z_b \frac{e^{-r/a}}{r},$$

где $e z_b$ — заряд центрального иона, а a определено формулой (26,14) (ср. V, § 78). Поэтому полная плотность зарядов в облаке

$$\delta\rho = -\frac{e^2 \varphi}{T} \sum_a N_a z_a^2 = -\frac{e z_b}{4\pi a^2} \frac{e^{-r/a}}{r}. \quad (26,24)$$

Ввиду медленности движения под влиянием поля \mathbf{E} , жидкость можно считать несжимаемой, так что

$$\operatorname{div} \mathbf{v} = 0. \quad (26,25)$$

По той же причине можно опустить квадратичный по скорости член в уравнении Навье—Стокса, которое сводится тогда (для стационарного движения) к уравнению

$$\eta \Delta \mathbf{v} - \nabla P + \mathbf{f} = 0, \quad (26,26)$$

где P — давление, η — коэффициент вязкости жидкости (растворителя).

Перейдя в уравнениях (26, 25—26) к фурье-компонентам, имеем

$$k\mathbf{v}_k = 0, \quad -\eta k^2 \mathbf{v}_k - ikP_k + E\delta\rho_k = 0.$$

Умножив второе уравнение на ik , находим $P_k = -ikE\delta\rho_k/k^2$ и затем

$$\mathbf{v}_k = \frac{\delta\rho_k}{\eta} \frac{k^2 E - k(kE)}{k^4}. \quad (26,27)$$

Фурье-компонента плотности зарядов (26, 24):

$$\delta\rho_k = -\frac{ez_b}{a^2 k^2 + 1}. \quad (26,28)$$

Интересующая нас скорость жидкости в точке $r=0$ нахождения центрального иона дается интегралом

$$\mathbf{v}(0) = \int \mathbf{v}_k \frac{d^3k}{(2\pi)^3}.$$

Подставив сюда \mathbf{v}_k из (26, 27—28), получим после интегрирования по направлениям \mathbf{k} :

$$\mathbf{v}(0) = -E \frac{ez_b}{(2\pi)^3 \eta} \frac{8\pi}{3} \int_0^\infty \frac{dk}{k^2 a^2 + 1}$$

и окончательно

$$\mathbf{v}(0) = -\frac{ez_b}{6\pi\eta a} E.$$

Эта скорость складывается со скоростью $ez_b b_b^{(0)} E$, приобретаемой ионом непосредственно под действием поля. Отсюда ясно, что искомая электрофоретическая поправка к подвижности одинакова для ионов всех сортов и равна

$$b_{эф} = -1/6\pi a \eta. \quad (26,29)$$

Полная поправка дается суммой обоих выражений (26.23) и (26.29). Обе отрицательны и вместе с $1/a$ пропорциональны корню квадратному из концентрации.