

РОЗВИТОК І СТАНОВЛЕННЯ СУЧАСНОЇ ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Мирослав ГОЛОВКО

Інститут фізики конденсованих систем НАН України,
вул. Свенціцького 1, Львів 79011
e-mail: holovko@icmp.lviv.ua

Редакція отримала статтю 10 лютого 2011 р.

Представлено огляд основних етапів розвитку та становлення сучасної теорії розчинів електролітів, зокрема теорій Дебая-Гюккеля та Боголюбова. Особлива увага приділена раннім роботам Юхновського, їх аналізу з точки зору сьогоденного стану теорії. Встановлено зв'язок узагальненої ним теорії Дебая-Гюккеля з результатами середньосферичного наближення. Показана важлива роль плазмових і групових розвинень для виходу за рамки середньопольових наближень. Обговорюються статистико-механічні методи врахування ефектів йонної сольватації та асоціації в сучасній теорії розчинів електролітів.

1. ВСТУП

Дослідження систем заряджених частинок, зокрема таких як йонні розчини електролітів, залишається важливим напрямом теоретичних та експериментальних досліджень впродовж багатьох років. Це зацікавлення зумовлене і унікальними їхніми властивостями, що в значній мірі формуються далекосяжними кулонівськими взаємодіями, і широким спектром застосувань таких систем у різноманітних галузях науки та промисловості.

У становленні теорії розчинів електролітів важливу роль відіграли роботи відомого українського фізика-теоретика І.Р. Юхновського. Чільне місце в його науковому доробку займають роботи з розвитку статистико-механічних методів опису систем заряджених частинок та їх застосуванням у теорії розчинів електролітів. До основних результатів у цій галузі слід віднести побудову загальних виразів для бінарної функції систем із кулонівською взаємодією; розв'язання проблеми одночасного коректного врахування далекосяжних та короткосяжних взаємодій у теорії систем заряджених частинок; розвиток йонно-молекулярного підходу в теорії розчинів електролітів, на підставі якого були розроблені ефективні методи опису та врахування ефектів йонної сольватації у розчинах. Надзвичайно важливу роль в розвитку теорії розчинів електролітів відіграли ранні роботи І.Р. Юхновського, що

стали основою його кандидатської дисертації, захищеної в 1954 р. і виданої окремою книжкою [1].

Ця стаття є коротким оглядом теорії розчинів електролітів. В ній важлива увага буде приділена аналізу ранніх робіт І.Р. Юхновського та обговоренню їх вкладу в сучасну теорію розчинів електролітів. Спочатку зупинимось коротко на теорії Дебая-Гюккеля [2] та викладемо метод плазмового розвинення, яким М.М. Боголюбов [3] вперше показав як результати теорії Дебая-Гюккеля можуть бути отримані методами статистичної фізики. Будуть представлені результати по узагальненню теорії Дебая-Гюккеля. Потім ми зупинимось на аналізі розвинутих І.Р. Юхновським методів плазмових та групових розвинень, що дали змогу вийти за рамки наближень типу Дебая-Гюккеля, коректно врахувати короткосяжні некулоновські взаємодії між іонами, що стало суттєвим етапом у розвитку теорії електролітів. На закінчення розглядаються проблеми опису іонної сольватації та іонних асоціативних структур в рамках статистичної теорії систем взаємодіючих частинок.

2. ВІД ТЕОРІЇ ДЕБАЯ-ГЮККЕЛЯ ДО ТЕОРІЇ БОГОЛЮБОВА

Першу кількісну теорію розчинів електролітів запропонували 1923 р. Дебай і Гюккель [2]. В цій теорії розглядається модель електроліту, в межах якої явно враховується лише йонна підсистема, а наявність розчинника враховується шляхом введення макроскопічної діелектричної проникності ε у кулонівський потенціал взаємодії йонів. Маючи на меті опис внеску тільки кулонівських міжйонних взаємодій, Дебай і Гюккель скористались у своїй теорії рівнянням Пуасона, яке в загальному випадку можна записати у формі [4]:

$$\Delta \Psi_a(r) = -\frac{4\pi}{\varepsilon} \left[\sum_b \frac{N_b}{V} e_b F_{ab}(r) + e_a \delta(r) \right], \quad (1)$$

де Δ – оператор Лапласа; $\Psi_a(r)$ – електростатичний потенціал йона сорту a ; e_b – заряд йона сорту b , N_b – число йонів сорту b ; V – об'єм системи, $\delta(r)$ – об'ємна δ -функція Дірака. Виділяючи в бінарній функції розподілу $F_{ab}(r)$ неелектростатичну частину $F_{ab}^0(r)$, бінарну функцію можна подати у вигляді:

$$F_{ab}(r) = F_{ab}^0(r) \exp\left(-\frac{1}{\Theta} W_{ab}^{\text{el}}(r)\right), \quad (2)$$

де $\Theta = k_B T$, k_B – стала Больцмана; T – температура; $W_{ab}^{\text{el}}(r)$ – електростатична частина потенціалу середньої сили взаємодії між йонами сорту a і b .

Рівняння (1) стає замкнутим, якщо допустити, що

$$W_{ab}^{\text{el}}(r) = e_b \Psi_a(r). \quad (3)$$

У такий спосіб приходимо до рівняння Пуассона-Больцмана, яке й було покладено Дебаєм і Гюккелем в основу теорії електролітів. Якщо знехтувати внеском від короткосяжних взаємодій, припустивши, що $F_{ab}^0(r) = 1$, то після лінеаризації експоненти

$$\exp\left(-\frac{1}{\Theta}W_{ab}^{\text{el}}(r)\right) = 1 - \frac{1}{\Theta}e_b\Psi_a(r), \quad (4)$$

приходимо до стандартного наближення Дебая-Гюккеля, у якому кореляційна функція має вигляд:

$$g_{ab}(r) = F_{ab}(r) - 1 = -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\varepsilon r} e^{-\kappa r}, \quad (5)$$

тобто приходимо до екранування кулонівської взаємодії, де

$$\kappa = \left[\frac{4\pi}{\varepsilon\Theta} \sum_a \frac{N_a e_a^2}{V} \right]^{1/2} \quad (6)$$

– величина оберненого дебаївського радіусу r_d . Таким чином, теорія Дебая-Гюккеля дала перше кількісне формулювання ідеї екранування кулонівських взаємодій у системі заряджених частинок на відстанях $r > r_d$.

Використання бінарної кореляційної функції у формі (5) призводить до відомого виразу теорії Дебая-Гюккеля для внутрішньої енергії

$$U_N^0 = -\frac{\sum_a N_a e_a^2}{2\varepsilon} \kappa. \quad (7)$$

Заміна $F_{ab}^0(r)$ на $F_{ab}^0(r) = \exp\{-\varphi_{ab}(r)/\Theta\}$, де $\varphi_{ab}(r)$ – потенціал короткосяжної міжйонної взаємодії, та вибір потенціалу $\varphi_{ab}(r)$ у формі відомий для моделі твердих сфер дає змогу уточнити вираз (7). У випадку симетричної за розмірами йонної системи у вищому наближенні теорії Дебая-Гюккеля приходимо до результату

$$U_N^0 = -\frac{1}{2\varepsilon} \sum_a N_a e_a^2 \frac{\kappa}{1 + \kappa d}, \quad (8)$$

де d – діаметр йона.

У цьому наближенні кореляційну функцію в ділянці малих концентрацій можна записати у формі:

$$g_{ab}(r) = -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\varepsilon r} \frac{\exp(-\kappa(r-d))}{1 + \kappa d}, \quad (9)$$

яка справджується для $r \geq d$.

З появою теорії Дебая-Гюккеля неодноразово робилися спроби її покращення, зокрема шляхом врахування нелінійних доданків, якими

знехтувано в наближенні (4), однак вони не привели до суттєвих покращень теорії. Аналізуючи теорію Дебая-Гюккеля, Кірквуд [5] зазначав, що поряд з врахуванням нелінійних доданків треба вийти за межі самоузгодженого наближення (3) шляхом врахування кореляційних ефектів. Необхідне також коректніше врахування короткосяжних взаємодій неелектростатичної природи.

Новий етап у розвитку теорії систем з кулонівською взаємодією розпочався 1946 р. з появою праці М.М. Боголюбова [3], в якій результати теорії Дебая-Гюккеля вперше було отримано шляхом послідовного розв'язку системи інтегро-диференціальних рівнянь для функцій розподілу систем взаємодіючих частинок, яку записав Боголюбов. Вибравши за одиницю довжини дебаївський радіус $r_d = \kappa^{-1}$, М.М. Боголюбов показав, що кулонівський потенціал стає пропорційним до плазмового параметра

$$v^* = \kappa^3 \frac{V}{N}, \tag{10}$$

де $N = \sum_a N_a$ – загальна кількість йонів у системі. Тобто,

$$\frac{1}{\Theta} \Phi_{ab}(r) = v^* \lambda_a \lambda_b \frac{1}{\kappa r}, \tag{11}$$

де

$$\lambda_a = \frac{e_a}{\sqrt{\sum_a \frac{4\pi N_a}{N} e_a^2}}, \quad \lambda_b = \frac{e_b}{\sqrt{\sum_a \frac{4\pi N_a}{N} e_b^2}}$$

– безрозмірні заряди.

М.М. Боголюбов запропонував шукати бінарну функцію у вигляді ряду за степенями плазмового параметра v^* . Уже в першому наближенні за параметром v^* бінарна кореляційна функція $g_{ab}(r)$ задовільняє рівнянню типу згортки, що відоме нині у теорії рідин [4] як рівняння Орнштайна-Церніке

$$g_{ab}(r) = c_{ab}(r) + \sum_c \frac{N_c}{V} \int d\vec{r}' c_{ac}(|\vec{r} - \vec{r}'|) g_{cb}(r'), \tag{12}$$

у якому пряма кореляційна функція співпадає з кулонівським потенціалом взаємодії йонів

$$c_{ab}(r) = -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\epsilon r}. \tag{13}$$

Діючи на обидві частини цього рівняння оператором Лапласа, приходимо до рівняння Пуасона-Больцмана в лінеаризованому наближенні Дебая-Гюккеля із розв'язком у формі (5).

3. УЗАГАЛЬНЕННЯ ЮХНОВСЬКИМ ТЕОРІЇ ДЕБАЯ-ГЮККЕЛЯ

За схемою, запропонованою М.М. Боголюбовим, можна отримати і вищі наближення для бінарної функції. Однак, як відмічав М.М. Боголюбов [3], суттєвим недоліком виразу (5) для кореляційної функції,

що отримується у наближенні Дебая-Гюккеля, є розбіжності на малих відстанях, які посилюються у вищих наближеннях за плазмовим параметром. Для усунення цих розбіжностей у підході Юхновського кулонівський потенціал замінено на скінчений при $r \rightarrow 0$ потенціал

$$\Phi_{ab}(r) = \frac{e_a e_b}{\epsilon r} (1 - e^{-\alpha r}). \quad (14)$$

Таку модифікацію кулонівського потенціалу звичайно не можна розглядати як пряме врахування короткосяжних міжйонних взаємодій, що мали б мати форму, наприклад, потенціалу Ленарда-Джонса або ж форму потенціалу твердих сфер. Однак, заміна кулонівського потенціалу потенціалом (14) пов'язана безпосередньо з наявністю короткосяжних відштовхувальних взаємодій між йонами на малих відстанях, оскільки в цьому діапазоні потенціал кулонівської взаємодії можна вибрати у досить довільній формі. Тому величина $\beta = 1/\alpha$ має зміст ефективного розміру йонів. Отриманий І.Р. Юхновським [1] вираз для кореляційної функції має вигляд

$$g_{ab}(r) = -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\epsilon r} \frac{e^{-qr} - e^{-pr}}{\sqrt{1 - 4\beta^2 \kappa^2}} \quad \text{при } 2\beta\kappa < 1, \quad (15)$$

де $p = \frac{1}{2}\alpha[\sqrt{1 + 2\beta\kappa} + \sqrt{1 - 2\beta\kappa}]$, $q = \frac{1}{2}\alpha[\sqrt{1 + 2\beta\kappa} - \sqrt{1 - 2\beta\kappa}]$,

$$\text{та } g_{ab}(r) = -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\epsilon r} \frac{2}{\sqrt{4\beta^2 \kappa^2 - 1}} \exp(-sr) \sin(tr) \quad \text{при } 2\beta\kappa > 1, \quad (16)$$

де $s = \frac{1}{2}\alpha\sqrt{1 + 2\beta\kappa}$, $t = \frac{1}{2}\alpha\sqrt{2\beta\kappa - 1}$. Історично, цей вираз став першим результатом, у якому при екрануванні міжйонної взаємодії послідовно враховувались розміри всіх йонів. Зазначимо, що в другому наближенні Дебая-Гюккеля (9) при екрануванні враховуються тільки розміри центрального йона. Форма кореляційної функції при $2\beta\kappa > 1$ приводить до протифазних осциляцій функцій розподілу $F_{++}(r)$ і $F_{+-}(r)$, а саме така поведінка функцій розподілу відображає виникнення йонного ближнього порядку, що характерний для йонних розплавів та концентрованих розчинів електролітів. Така форма функцій розподілу підтверджена нині результатами комп'ютерного моделювання [6] та в експериментах із розсіяння нейтронів на ізотопно-заміщених розплавах солей [7]. Обмежуючись лише першим доданком в отриманому Юхновським виразі для внутрішньої енергії, приходимо до узагальнення результатів (7)-(8) в теорії Дебая-Гюккеля

$$U_N^0 = -\frac{\sum_a N_a e_a^2}{2\epsilon} \frac{\kappa}{\sqrt{1 + 2\beta\kappa}}. \quad (17)$$

Цей вираз можна переписати у формі, подібній до (8)

$$U_N^0 = -\frac{\sum_a N_a e_a^2}{2\epsilon} \frac{\kappa}{1 + 2\Gamma\beta}, \quad (18)$$

ввівши новий радіус екранування Γ . Останній пов'язаний із κ співвідношенням

$$\kappa = 2\Gamma(1 + \Gamma\beta). \quad (19)$$

Для коефіцієнтів активності цей результат призводить до простого виразу

$$\ln f_a = -\frac{1}{2} \frac{e_a^2}{\varepsilon\Theta} \alpha \left(1 - \frac{1}{\sqrt{1 + 2\beta\kappa}} \right) = -\frac{e_a^2}{\varepsilon\Theta} \frac{\Gamma}{1 + 2\Gamma\beta}, \quad (20)$$

що задовільно описує експериментальні концентраційні залежності розчинів електролітів. Ці результати неодноразово цитувались у літературі з фізичної хімії розчинів [8, 9, 10].

Вибір потенціалу міжйонної взаємодії у формі (14) є досить зручним. Проте такий вибір не є однозначним. Оптимальний вибір кулонівської взаємодії в сильновідштовхувальній ділянці, як було сформульовано значно пізніше [4, 11], у випадку заряджених твердих сфер зводиться до точної умови

$$F_{ab}(r) = 0, \quad r < d, \quad (21)$$

де d – діаметр твердих сфер.

Ця умова реалізується у межах середньосферичного наближення [4, 12, 13], у якому в рівнянні (12) функцію $g_{ab}(r)$ слід замінити на кореляційну функцію $h_{ab}^0(r) + g_{ab}(r)$, а умову замикання (13) узагальнити так:

$$\begin{aligned} h_{ab}^0(r) + g_{ab}(r) &= F_{ab}(r) - 1 = -1, & r < d, \\ c_{ab}(r) &= -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\varepsilon r}, & r > d, \end{aligned} \quad (22)$$

де $h_{ab}^0(r)$ – парна кореляційна функція моделі твердих сфер.

У результаті для внутрішньої енергії ми приходимо до виразу, що має структуру (8) та (18), але з певними модифікаціями, а саме:

$$U_N^0 = -\frac{1}{\varepsilon} \sum_a N_a e_a^2 \frac{\Gamma}{1 + \Gamma d} \quad (23)$$

із заміною κ на Γ . Ці величини зв'язані між собою співвідношенням аналогічним (19) із заміною у ньому параметра β на розміри d .

Як бачимо, отриманий у середньосферичному наближенні параметр екранування Γ співпадає з аналогічним параметром Γ , що впливає з результатів Юхновського, отриманих на 20 років раніше. Звичайно, одержані вирази для внутрішньої енергії, хоча є подібними, проте не ідентичні. У середньосферичному наближенні в діапазоні малих концентрацій маємо:

$$\begin{aligned} g_{ab}(r) &= -\frac{1}{\Theta} \frac{e_a e_b}{\varepsilon r} \frac{\exp\{-2\Gamma(r - d)\}}{(1 + \Gamma d)^2}, & r > d, \\ g_{ab}(r) &= 0, & r < d. \end{aligned} \quad (24)$$

З іншого боку, в межі великих концентрацій $g_{ab}(r)$ приводить до результату, подібного на вираз (16), який описує осцилюючий характер впорядкування, зумовлений йонним ближнім порядком.

4. МЕТОДИ ПЛАЗМОВИХ ТА ГРУПОВИХ РОЗВИНЕНЬ

Слід відмітити, що результати, представлені в попередньому параграфі, як і оригінальні результати теорії Дебая-Гюккеля, мають середньопольовий характер. Зокрема, електростатична частина внутрішньої енергії та інших властивостей електроліту визначається тільки через параметри екранування κ або Γ . Тому електростатична частина внутрішньої енергії та інші властивості, наприклад, за фіксованих параметрів екранування будуть однаковими і для симетричних, і асиметричних за зарядом електролітів. Для розрізнення цих електролітів потрібно вийти за межі таких наближень, врахувавши вищі кореляційні ефекти. Тому особлива цінність, отриманих І.Р. Юхновським результатів [1], полягала в тому, що було запропоновано загальну схему розвинень за плазмовим параметром для бінарної функції розподілу, яка дала змогу вперше вийти за межі середньопольових наближень і отримати вирази для бінарних функцій із довільною точністю за степенями плазмового параметра.

Вихідним моментом у цих розрахунках став ланцюжок боголюбівських рівнянь, що зв'язують між собою s -у та $(s+1)$ -у функції розподілу. Оскільки згідно (11) кулонівський потенціал взаємодії є пропорційним до плазмового параметра v^* , то в ланцюжку боголюбівських рівнянь для s -тої функції розподілу $F_{a_1 \dots a_s}$ інтегральний доданок має такий самий порядок за параметром v^* , як і сама функція $F_{a_1 \dots a_s}$. Методику знаходження розв'язку цього ланцюжка для систем заряджених частинок, розроблену І.Р. Юхновським, докладно викладено в [1]. На першому етапі здійснюється перехід від функцій розподілу $F_{a_1 \dots a_s}$ до кореляційних функцій $h_{a_1 \dots a_s}$

$$\begin{aligned} F_{ab}(r) &= 1 + v^* h_{ab}(r), \\ F_{abc}(r_{12}, r_{13}) &= 1 + v^* [h_{ab}(r_{12}) + h_{ac}(r_{13}) + h_{bc}(r_{32})] \\ &\quad + (v^*)^2 h_{abc}(r_{12}, r_{13}), \\ F_{a_1 \dots a_s}(r_{12} \dots r_{1s}) &= 1 + v^* [h_{a_1 a_2}(r_{12}) + h_{a_1 a_3}(r_{13}) \\ &\quad + \dots + h_{a_{s-1} a_s}(r_{(s-1)s})] \\ &\quad + \dots + (v^*)^{s-1} h_{a_1 \dots a_s}(r_{12} \dots r_{1s}), \text{ і т. д.} \end{aligned} \quad (25)$$

Далі кореляційні функції $h_{a_1 \dots a_s}$ розкладаються в ряд за степенями v^*

$$h_{a_1 \dots a_s} = h_{a_1 \dots a_s}^{(0)} + v^* h_{a_1 \dots a_s}^{(1)} + \dots + (v^*)^n h_{a_1 \dots a_s}^{(n)} + \dots \quad (26)$$

Збираючи доданки за однакових степенів v^* , отримуємо для $h_{a_1 \dots a_s}^{(n)}$ рівняння

$$\begin{aligned} h_{a_1 \dots a_s}^{(n)}(r_{12} \dots r_{1s}) + \frac{1}{\Theta} \sum_{a_{s+1}} \frac{N_{a_{s+1}}}{V} \int d\vec{r}_{s+1} \Phi_{a_1 a_{s+1}}(r_{1s+1}) \\ \times h_{a_2 \dots a_{s+1}}^{(n)}(r_{23} \dots r_{2(s+1)}) = l_{a_1 \dots a_s}^{(n)}(r_{12} \dots r_{1s}), \end{aligned} \quad (27)$$

у якому права сторона містить добутки потенціалу на функцію, порядок якої за параметром v^* є на одиницю нижчий, ніж $h_{a_1 \dots a_s}^{(n)}$. Зокре-

ма, у найнижчому наближенні, що відповідає $s = 2, n = 0$, знаходимо $h_{ab}^{(0)}(r) = g_{ab}(r)$, що визначається рівняннями (12)–(13).

Характерною особливістю рівняння (27) для функцій нульового наближення є те, що зачеплення відбувається через нижчі функції. Тому в ньому $l_{a_1 \dots a_s}^{(n)}$ – це відома функція, а всі $h_{a_1 \dots a_s}^{(n)}$ виражаються через $g_{ab}(r)$. Шлях від нульового наближення $h_{a_1 \dots a_{s+2}}^{(0)}$ проходить через нульові наближення $h_{ab}^0, h_{abc}^0, \dots, h_{a_1 \dots a_{s+1}}^{(0)}$, які знаходять з рівняння типу (27). На кожному етапі розв'язку цього рівняння виникають діаграми, що мають на одну польову вершину більше, ніж права сторона (27). Нульове наближення $h_{a_1 \dots a_{s+2}}^{(0)}$ включає діаграми, в яких найбільше число польових вершин дорівнює s . Від нульового наближення $h_{a_1 \dots a_{s+2}}^{(0)}$ можна перейти до $h_{a_1 \dots a_{s+1}}^{(1)}$, і до $h_{a_1 \dots a_s}^{(2)}$ і так до довільного $h_{ab}^{(s)}$. Цей шлях здійснюється через s послідовних етапів, на кожному з яких використовується рівняння (27). Під час знаходження його розв'язку до правої частини додається одна польова вершина. В результаті функція $h_{ab}^{(s)}(r)$ міститиме діаграми, починаючи з $g_{ab}^{s+1}(r)/(s+1)!$ і закінчуючи діаграмами з $2s$ польовими вершинами. Зазначимо, що підсумовування перших доданків розкладу приводить до експоненційної форми для бінарної функції

$$F_{ab}(r) = \exp \{g_{ab}(r)\}. \tag{28}$$

Групуючи у такому розкладі за плазмовим параметром діаграми за кількістю польових вершин, можна прийти до іншого виразу для бінарної функції, що враховує кореляції у вищих порядках [4, 14]

$$F_{ab}(r) = e^{g_{ab}(r)} \left\{ 1 + \sum_c \frac{N_c}{V} \int d\vec{r}' \left[\left(e^{g_{ac}(|\vec{r}-\vec{r}'|)} - 1 \right) \times \left(e^{g_{cb}(r')} - 1 \right) - g_{ac}(|\vec{r}-\vec{r}'|)g_{cb}(r') \right] + \dots \right\}. \tag{29}$$

Цей вираз І.Р. Юхновський згодом отримав методом колективних змінних. З використанням виразу (29) методом функціонального диференціювання [15] було здійснено явне врахування короткосяжних взаємодій, завдяки чому експоненційні множники типу $e^{g_{ab}(r)}$ замінюються на $\exp\{g_{ab}(r) - \varphi_{ab}(r)/\Theta\}$, де $\varphi_{ab}(r)$ – потенціал короткосяжної взаємодії. Отримані результати узагальнили майєрівські групові розвинення на випадок систем заряджених частинок. Інший спосіб врахування короткосяжних взаємодій ґрунтується на виділенні їхнього внеску і явному їх врахуванні як системи відліку [4, 14]. У межах цього методу отримано:

$$F_{ab}(r) = F_{ab}^0(r)e^{g_{ab}(r)} \left\{ 1 + \sum_c \frac{N_c}{V} \int d\vec{r}' \times \left[\left(F_{ac}^0(|\vec{r}-\vec{r}'|)e^{g_{ac}(|\vec{r}-\vec{r}'|)} - 1 \right) \left(F_{cb}^0(r')e^{g_{cb}(r')} - 1 \right) \right] \right\}$$

$$\begin{aligned}
& - (F_{ac}^0(|\vec{r} - \vec{r}'|) - 1 + g_{ac}(|\vec{r} - \vec{r}'|)) (F_{cb}^0(r') - 1 + g_{cb}(r')) \Big] \\
& + \dots \Big\}, \tag{30}
\end{aligned}$$

де $F_{ab}^0(r)$ – бінарна функція розподілу підсистеми з короткосяжною взаємодією.

Розвинений І.Р. Юхновським метод базисного врахування короткосяжних взаємодій виявився особливо ефективним для опису висококонцентрованих розчинів електролітів та йонних розплавів. У цьому методі короткосяжні взаємодії формують деяку модельну структуру ближнього порядку важливу для опису густих систем. На цьому фоні описуються усі процеси, що пов'язані з далекосяжними кулонівськими взаємодіями. Вплив короткосяжних взаємодій на кореляції, зумовлені кулонівськими взаємодіями, здійснюється і безпосередньо через функції розподілу базисної підсистеми, і опосередковано через неоднозначність розділення вихідних взаємодій на коротко- та далекосяжну частини. Як вже зазначалося раніше, оптимальне розділення цих взаємодій здійснюється в межах середньосферичного наближення (22).

Отримані розвинення за степенями плазмового параметру для систем заряджених частинок легко узагальнюються на загальніший випадок систем з потенціалом взаємодії у формі так званого потенціалу Каца [16], коли далекосяжний потенціал можна записати у вигляді:

$$\Phi_{ab}(r) = \gamma^3 \Phi_{ab}(\gamma r), \tag{31}$$

де γ має зміст відношення радіуса короткосяжних взаємодій до радіуса далекосяжних взаємодій. У частковому випадку системи заряджених частинок γ^3 збігається з плазмовим параметром

$$\gamma^3 = v^* = \kappa^3 \frac{V}{N}, \tag{32}$$

тобто γ характеризує відношення середньої відстані між частинками до радіуса Дебая.

У літературі розвивався також інший спосіб побудови виразів для бінарних функцій систем заряджених частинок, що ґрунтувався на методі пересумовування майєрівських групових розвинень, який запропонував Дж. Майєр [17]. Для цього майєрівські функції розкладаються в ряд

$$\exp \left[-\frac{1}{\Theta} \Phi_{ab}(r) \right] - 1 = \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \left[-\frac{1}{\Theta} \Phi_{ab}(r) \right]^n \tag{33}$$

і перегруповують шляхом виділення рядів

$$\begin{aligned}
& -\frac{1}{\Theta} \Phi_{ab}(r) + \frac{1}{\Theta^2} \sum_c \frac{N_c}{V} \int d\vec{r}' \Phi_{ac}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \Phi_{cb}(r') - \\
& - \frac{1}{\Theta^3} \sum_{c,d} \frac{N_c N_d}{V^2} \int d\vec{r}' \int d\vec{r}'' \Phi_{ac}(|\vec{r} - \vec{r}'|) \\
& \times \Phi_{cd}(|\vec{r}' - \vec{r}''|) \Phi_{db}(r'') + \dots = g_{ab}(r). \tag{34}
\end{aligned}$$

У тому, що виділений ряд збігається з $g_{ab}(r)$ легко переконатись на підставі рівнянь (12) і (13). Аналогічна техніка пересумовування майєрівських групових рядів здійснюється і для побудови γ -розкладів [18, 19].

Вихідний потенціал взаємодії можна подати у вигляді суми коротко- $\varphi(r)$ та далекосяжного $\Phi(r) = \gamma^3 \Phi(\gamma r)$ потенціалів. Для спрощення викладок розглянемо лише односортний випадок. Вихідною функцією для побудови γ -розкладів є кореляційна функція

$$\hat{\mu}_2(r) = \frac{N}{V} \left[\delta(r) + \frac{N}{V} (F_2(r) - 1) \right] = \mu_2^{\text{коп}}(r) + \mu_2^{\text{пал}}(r), \quad (35)$$

яка розбивається на коротко- $\mu_2^{\text{коп}}(r)$ і далекосяжну $\mu_2^{\text{пал}}(r)$ частини. Майєрівські функції в діаграмних розвиненнях для $\hat{\mu}_2(r)$ запишемо у вигляді ряду

$$\begin{aligned} \exp \left[-\frac{\gamma^3}{\Theta} \Phi(\gamma r) - \frac{1}{\Theta} \varphi(r) \right] - 1 &= \quad (36) \\ &= f_0(r) + [1 + f_0(r)] \sum_{n \geq 1} \frac{1}{n!} \left[-\frac{1}{\Theta} \gamma^3 \Phi(\gamma r) \right]^n, \end{aligned}$$

де $f_0 = \exp[-\varphi(r)/\Theta] - 1$ – майєрівська функція підсистеми з короткосяжною взаємодією.

Збираючи доданки за степенями γ для функції $\hat{\mu}_2(r)$, приходимо до розкладу

$$\begin{aligned} \hat{\mu}_2(r) &= \text{diagram 1} + \text{diagram 2} \\ &+ \frac{1}{2} \left[\text{diagram 3} + \text{diagram 4} \right] \\ &+ \left[\text{diagram 5} + \text{diagram 6} \right] + \dots, \quad (37) \end{aligned}$$

де кожній великій вершині відповідає короткосяжна частина s -частинкової кореляційної функції $\hat{\mu}_s^{\text{коп}}(r_1 \dots r_s)$. Кількість малих вершин, що оточують велику вершину, відповідає порядку кореляційної функції $\hat{\mu}_s^{\text{коп}}(r_1 \dots r_s)$. Кожній малій польовій вершині відповідає операція $\bullet = \int d\vec{r}$, світла вершина є фіксованою. Кожна лінія відповідає функції $g_{ab}(r)$, що визначається з рівняння (12). Функції $\hat{\mu}_s^{\text{коп}}(r_1 \dots r_s)$ представляються безмежними рядами. Тому для отримання розвинення за степенями γ їх також потрібно розкласти в ряд за γ , зокрема $\hat{\mu}_2^{\text{коп}}(r) = \mu_2^0(r) + O(\gamma^3)$, де

$$\mu_2^0(r) = \frac{N}{V} \left[\delta(r) + \frac{N}{V} (F_2^0(r) - 1) \right] \quad (38)$$

парна кореляційна функція підсистеми з короткосяжною взаємодією. За відсутності короткосяжних взаємодій, складні вершини стають простими і вираз (37) збігається із звичайним розвиненням за степенями плазмового параметра.

5. ЕФЕКТИ ЙОННОЇ СОЛЬВАТАЦІЇ ТА АСОЦІАЦІЇ В ТЕОРІЇ РОЗЧИНІВ ЕЛЕКТРОЛІТІВ

Подальший розвиток теорії розчинів електролітів пов'язаний із переходом до йон-молекулярних моделей, у яких поряд з йонами електроліту явно враховуються також молекули розчинника. Відповідна теорія була започаткована роботами І.Р. Юхновського [20, 21], у яких розглядалася найпростіша йон-дипольна модель електроліту. Використання цієї моделі в рамках самоузгодженого підходу (12) з замиканням типу (13) дозволило узагальнити дебай-гюккелівський вираз для кореляційної функції (5) на йон-дипольні системи

$$g_{ab}(r) = -\frac{1}{\Theta} Q_a(\nabla) Q_b(-\nabla) \frac{1}{\varepsilon_s r} \exp\left(-\frac{\kappa}{\sqrt{\varepsilon_s}} r\right), \quad (39)$$

де для йонів $Q_a(\nabla) = e_a$ і для диполів $Q_s(\nabla) = (p_s \nabla)$. У цих виразах p_s – дипольний момент молекули, $\varepsilon_s = 1 + 3y_s$ – самоузгоджена частина діелектричної проникності розчину,

$$y_s = \frac{4}{9} \pi \frac{N_s p_s^2}{V kT},$$

N_s – кількість диполів у розчині, а

$$\kappa = \left(\frac{4\pi}{kT} \sum_a e_a^2 \frac{N_a}{V} \right)^{1/2} \quad (40)$$

– обернений дебайвський радіус йонної підсистеми.

Отже, йонне екранування призводить до експоненційного згасання і йон-йонних, і йон-дипольних та диполь-дипольних кореляцій. Дипольне екранування, не змінюючи асимптотик електростатичних взаємодій, спричиняє появу самоузгодженої частини діелектричної проникності. У загальному випадку, використовуючи весь мультипольний ряд для опису електростатичних взаємодій за участі молекул, приходимо до молекулярного екранування, яке призводить до появи діелектричної функції $\varepsilon(k)$ [4]. Остання, наприклад, для симетричної б'єрумовської моделі молекул води, у якій кожна молекула води має чотири точкові заряди величиною $e_s = \pm 0.19e$ (два позитивних і два негативних), що розташовані у вершинах тетраедра, матиме форму [22]

$$\varepsilon_s(k) = 1 + 16\pi e_s^2 \frac{N_s}{V} \frac{1}{\Theta} \frac{1}{k^2} \left(1 - \frac{\sin(kl_s)}{kl_s} \right), \quad (41)$$

де e – елементарний електричний заряд; $l_s = 1.6 \text{ \AA}$ – відстань між двома точковими зарядами молекули; k – хвильове число; а N_s – кількість молекул.

Якщо використати середньосферичне наближення для йон-дипольної моделі, то приходимо до складнішого виразу для діелектричної проникності ε_s , котра відповідно до існуючих експериментальних даних зменшується з ростом концентрації йонів. У діапазоні малих йонних концентрацій кореляційні функції на великих відстанях осцилюють відносно асимптотики типу (39), що відповідає йонному екрануванню, яке модифікується сольватаційними ефектами [23].

Використання групових розвинень типу (29) та (30) для йонно-молекулярних моделей розчинів електролітів дало змогу сформулювати мікроскопічну теорію розчинів електролітів. Використання отриманих результатів дало змогу дослідити фундаментальну роль молекулярної підсистеми в явищах йонної сольватації, в утворенні та специфіці ближнього порядку в розчинах електролітів, докладно вивчити характер їх змін залежно і від властивостей розчинника, і від концентрації електроліту, ґрунтовно проаналізувати вплив йонно-молекулярних та міжмолекулярних взаємодій на формування ефективних міжйонних взаємодій у розчинах. Підсумки таких досліджень подано у монографії [4] та оглядах [22, 23].

Інший важливий напрям досліджень у теорії розчинів електролітів є пов'язаний із розвитком концепції йонної асоціації, вперше сформульованої 1926 року Б'єрумом [24] як вдосконалення теорії Дебая-Гюккеля для опису розчинів електролітів у розчинниках з діелектричною проникністю ε , меншою ніж у води. Ця концепція пов'язана з існуванням у кулонівських системах ще однієї характерної довжини, відомої як радіус Б'єрума. Для зарядово-симетричного електроліту, в якому $e_+ = -e_- = e$, радіус Б'єрума дорівнює

$$r_B = \frac{e^2}{\varepsilon\Theta}. \quad (42)$$

Оскільки відношення радіуса Б'єрума r_B до міжйонної відстані r є по суті відношенням потенціальної енергії міжйонної взаємодії до енергії теплового руху Θ то на відстанях $r > r_B$ теплова енергія перевищує енергію міжйонної взаємодії і домінує над нею. На цих відстанях є важливими ефекти екранування кулонівської міжйонної взаємодії, про які йшла мова вище. І навпаки, на відстанях $r < r_B$ потенціальна енергія міжйонної взаємодії переважає теплову енергію і домінує над нею. Для пар однойменно заряджених йонів радіус Б'єрума відіграє роль середньої прицільної відстані зіткнення двох йонів у кулоновському полі відштовхування. Радіус Б'єрума часто використовують як нижню межу при розрахунку інтегралу зіткнень в кінетичній теорії Ландау систем заряджених частинок [25]. В теорії плазми параметр r_B відомий також як радіус Ландау.

Для пар різноіменно заряджених йонів сильне кулонівське притягання між йонами на відстанях $r < r_B$ веде до утворення йонних комплексів. Найпростішими з них є йонні пари. Тому параметр r_B характеризує утворення йонних комплексів. За асоціативною концепцією вважається, що в електроліті поряд з вільними йонами є також

йонні комплекси, концентрація яких визначається відповідним законом діючих мас [26]. Оскільки точкові йонні комплекси не мають ні дипольного, ні вищих мультипольних моментів, вони не дають жодного внеску в термодинамічні властивості. В оригінальному підході Б'єрума теорія Дебая-Гюккеля модифікувалася простою заміною йонної концентрації на концентрацію вільних йонів та відповідними змінами ідеальних вкладів до термодинамічних величин

За останні роки завдяки застосуванню методів статистико-механічної теорії асоціативних рідин асоціативна концепція набула нового розвитку в теорії розчинів електролітів. Зокрема, застосування асоціативного середньосферичного наближення [27] приводить до виразів (23) та (24) для внутрішньої енергії та самоузгодженої частини кореляційної функції, відповідно, в яких параметр Γ визначається співвідношенням

$$4\Gamma^2(1 + \Gamma d)^3 = \kappa^2(\alpha + \Gamma d), \quad (43)$$

де α – фракція вільних йонів.

Оскільки за відсутності вільних йонів ($\alpha = 0$), $\Gamma \neq 0$, то на відміну від оригінального підходу Б'єрума в модифікованій теорії йонні комплекси також дають внесок у термодинамічні властивості йонних систем. Асоціативне середньосферичне наближення було узагальнено також на йон-дипольні моделі електролітів, що дає змогу одночасно враховувати ефекти і йонної асоціації, і йонної сольватації. Огляд основних аспектів теоретичного врахування йонної асоціації та опису на цій підставі різних властивостей розчинів електролітів подано в [28].

6. ВИСНОВКИ

В роботі представлено огляд основних етапів розвитку та становлення сучасної теорії розчинів електролітів. Першою кількісною теорією розчинів електролітів стала теорія Дебая-Гюккеля, основана на рівнянні Пуасона-Больцмана. Вона ввела дебаївський радіус r_d , давши таким чином перше кількісне формулювання ідеї екранування кулонівських взаємодій на великих відстанях у системі заряджених частинок.

Новий етап у розвитку теорії систем заряджених частинок пов'язаний з роботами Боголюбова [2], в яких було розвинуто метод функцій розподілу для систем взаємодіючих частинок, отримано для них ланцюжок інтегро-диференціальних рівнянь і запропоновано метод плазмового розвинення для їх розрахунку для йонних систем. При цьому результати теорії Дебая-Гюккеля були отримані в першому наближенні методу Боголюбова. Важливу роль у розвитку та становленні сучасної теорії розчинів електролітів відіграли роботи І.Р. Юхновського. Розроблена ним схема розрахунку бінарної функції розподілу систем з кулонівською взаємодією в межах боголюбовського методу розвинень за степенями плазмового параметру дозволила отримати загальні вирази для опису рівноважних властивостей йонних систем. З метою усунення розбіжностей на малих відстанях кулонівський потенціал міжйонної взаємодії був модифікований на малих відстанях, що дало змогу вже в першому наближенні узагальнити теорію Дебая-Гюккеля шляхом врахування розмірів йонів при описі екранування міжйонних взаємодій. Цей результат передував ідеї оптимального

розділення взаємодій сформульованої і реалізованої в рамках середньосферичного наближення. Особливу роль у розвитку теорії електролітів відіграли отримані Юхновським плазмові та групові розвинення для йонних систем. Ці результати дали змогу вийти за рамки середньо-польових наближень, що лежать в основі теорії Дебая-Гюккеля, середньосферичного та їм подібних наближень, і передували розвинутих значно пізніше результатам γ -розвинень для систем взаємодіючих частинок.

Дальший етап розвитку теорії розчинів електролітів пов'язаний з переходом до йон-молекулярних моделей, у яких поряд з йонами електроліту явно враховуються також молекули розчинника. І в цьому напрямі роботи Юхновського також мали пріоритетний характер. Розвинена теорія дала змогу дослідити фундаментальну роль молекулярної підсистеми в явищах йонної сольватації, в утворенні та специфіці ближнього порядку в розчинах електролітів, докладно вивчити характер їх змін залежно від властивостей розчинника та концентрації електроліту, проаналізувати вплив йонно-молекулярних та міжмолекулярних взаємодій на формування ефективних міжйонних взаємодій в розчинах.

Іншим характерним параметром йонних систем є радіус Б'єрума r_B . Він розбиває міжйонну відстань на відстані, при яких потенціальна енергія міжйонної взаємодії є меншою або більшою ніж теплова енергія. Для пар різноіменних йонів сильне кулонівське притягання між йонами на відстанях $r < r_B$ веде до утворення йонних асоціатів. В ранніх роботах [26] концепція йонної асоціації зводилася до модифікації теорії Дебая-Гюккеля простою заміною йонної концентрації на концентрацію вільних йонів, що в принципі не давало змоги врахувати вклад від кулонівських взаємодій йонних асоціатів. За останні роки завдяки застосуванню методів статистико-механічної теорії асоціативних рідин асоціативна концепція набула нового розвитку в теорії розчинів електролітів [28]. Застосування асоціативної концепції до йонно-молекулярних моделей дає змогу одночасно враховувати ефекти водневих зв'язків між молекулами розчинника, ефекти йонної асоціації та ефекти йонної сольватації. В цей час розвинута теорія успішно використовується для опису та інтерпретації термодинамічних, кінетичних, діелектричних та інших властивостей як водних, так і неводних розчинів електролітів.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Бінарна функція розподілу для систем взаємодіючих заряджених частинок (за матеріалами кандидатської дисертації І.Р. Юхновського). Львів: Євросвіт, 2010.
- [2] P. Debye, E. Huckel, *Physik Z.*, **24**, 185 (1923).
- [3] Н.Н. Боголюбов, *Проблеми динамической теории в статистической физике* (Гостехиздат, Москва-Ленинград, 1946); див. також Н.Н. Боголюбов, *Избранные труды* (Наукова думка, Київ, т. 2, 1970).

- [4] И.Р. Юхновский, М.Ф. Головки, *Статистическая теория классических равновесных систем* (Наукова думка, Київ, 1980).
- [5] J.G. Kirkwood, *J. Chem. Phys.*, **2**, 767 (1934).
- [6] В.П. Часовских, П.Н. Воронцов-Вельяминов, А.М. Ельяшевич, *ДАН Тадж. ССР*, **16**, 30 (1973).
- [7] J.E. Enderby, Н.Н. Wills, in *Ionic Liquids, Molten Salts and Polyelectrolytes*. Lecture Notes in Physics, **172** (Springer, Berlin, Heidelberg, 1982).
- [8] М.И. Шахпаронов, *Введение в молекулярную теорию растворов* (Гостехиздат, Москва, 1956).
- [9] Н.А. Измайлов, *Электрохимия растворов* (Химия, Москва, 1966).
- [10] Н. Falkenhagen, W. Ebeling, Н.Г. Hertz, *Theorie der Electrolyte* (S. Hirzel, Leipzig, 1971).
- [11] Н.С. Andersen, D. Chandler, *J. Chem. Phys.*, **55**, 1147 (1971).
- [12] E. Waisman, J.L. Lebowitz, *J. Chem. Phys.*, **56**, 3086 (1972).
- [13] L. Blum, *Mol. Phys.*, **30**, 1529 (1975).
- [14] И.Р. Юхновский, *ЖЭТФ*, **34**, 379 (1958).
- [15] І.Р. Юхновський, *Укр. фіз. журн.*, **4**, 167 (1959).
- [16] М. Кас, *Phys. Fluids*, **2**, 8 (1959).
- [17] J.E. Mayer, *J. Chem. Phys.*, **18**, 1426 (1950).
- [18] J.L. Lebowitz, G. Stell, S. Baer, *J. Math. Phys.*, **6**, 1282 (1965).
- [19] G. Stell, J.L. Lebowitz. *J. Chem. Phys.*, **49**, 3706 (1968).
- [20] И.Р. Юхновский, *ДАН СССР*, **136**, 1317 (1961).
- [21] І.Р. Юхновський, *Укр. фіз. журн.*, **7**, 267 (1962).
- [22] M.F. Golovko, I.R. Yukhnovsky, in *Chemical Physics of Solvation*, edited by R.R. Dogonadze, E. Kalman, A.A. Kornyshev, J. Ulstrup, part A *Theory of Solvation* (Elsevier, Amsterdam, 1985).
- [23] М.Ф. Головки, И.И. Курыляк, О.А. Пизио, Е.Н. Совьяк, в *Проблемы современной статистической физики* под ред. Н.Н. Боголюбова (Наукова думка, Київ, 1985).
- [24] N. Bjerrum, *Mat.-Fys. Medd. K. Dan. Vidensk. Selsk*, **7**, 1 (1926).
- [25] Л.Д. Ландау, *ЖЭТФ*, **7**, 203 (1937).

- [26] J. Barthel, H. Krienke, W. Kunz. Physical Chemistry of Electrolyte Solutions. Modern Aspects, New York, Springer (1998).
- [27] M.F. Holovko, Yu.V. Kalyuzhnyi, Mol. Phys., **73**, 1145 (1991).
- [28] M.F. Holovko, in *Ionic Soft Matter: Modern Trends in Theory and Applications*. Edited by D. Henderson, M. Holovko, A. Trokhymchuk (Springer, Dordrecht, 2005).

DEVELOPMENT AND FORMATION OF THE MODERN THEORY OF ELECTROLYTE SOLUTIONS

Myroslav HOLOVKO

Institute for Condensed Matter Physics
of the National Academy of Sciences of Ukraine
1 Svientsitskii Str., Lviv 79011, Ukraine
email: holovko@icmp.lviv.ua

The principal steps of the development and formation of the modern theory of electrolyte solutions are reviewed. The Debye-Huckel and Bogolubov theories are discussed. Special attention is given to early papers by Yukhnovskii to their analysis from viewpoint of the present state of theory. The connection of generalization of Debye-Huckel theory with the results of the mean spherical approximation is presented. The role of plasma parameter and cluster expansions in the formulation of non-mean field approximations is shown. The statistical-mechanical methods of the description of the effects of ionic solvation and ionic association in modern theory of electrolyte solutions is discussed.