ЖУРНАЛ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ, 2009, том 83, № 2, с. 290–298

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ РАСТВОРОВ

УДК 54-14/-16:661.185

ТОЧЕЧНЫЕ ИЗБЫТКИ В ТЕОРИИ ОБЫЧНЫХ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ РАСТВОРОВ

© 2009 г. А. И. Русанов, Ф. М. Куни, А. К. Щёкин

Санкт-Петербургский государственный университет

E-mail: rusanov@AR1047.spb.edu

Поступила в редакцию 18.12.2007 г.

Проанализированы точечные избытки вещества и термодинамических свойств и их роль в явлениях сольватации и связывания противоионов в растворах электролитов, включая мицеллярные системы. Построена полная система фундаментальных уравнений термодинамики для точечно-избыточных величин. Выведены соотношения статистической механики, устанавливающие связь точечных избытков вещества с электрохимическими потенциалами и концентрациями компонентов. Для ионных мицеллярных систем найдена связь точечных избытков с зарядами и концентрациями ионов и мицелл. Полученные результаты подтверждены прямым расчетом точечных избытков методом Дебая–Хюккеля.

Не будет откровением отметить, что методы теории поверхностных явлений или их аналоги оказываются полезными и при рассмотрении растворов. На границе двух фаз возникает поле молекулярных сил, которое приводит к изменениям плотности, состава и структуры вещества в поверхностном слое. Как было предложено Гиббсом, такие изменения характеризуются избыточными (по отношению к объемной фазе вдали от поверхности) величинами. Примером может служить адсорбция как избыток количества вещества на единицу поверхности. Но в объеме раствора действуют те же молекулярные силы, и любая его частица (молекула, ион или коллоидная частица) может проявить себя как источник внешнего поля по отношению к другим частицам раствора.

Такие типичные для растворов явления как ассоциация и сольватация вполне аналогичны адсорбции. Однако в данном случае, очевидно, речь должна идти не о поверхностном (и даже не о линейном, каковой также рассматривается в теории поверхностных явлений), а о точечном избытке, поскольку сгущение вещества происходит по всем направлениям от источника поля. Пример подобного рассмотрения дан в работе [1] при анализе работы сольватации иона в модели Борна. Показано, что химическая работа сольватации (не имеющая отношения к межфазному электрическому потенциалу и работе переноса иона через межфазную границу, а связанная лишь с перестройкой раствора вблизи иона) дается точечным избытком $\overline{\Omega}$ большого термодинамического потенциала.

Сродни адсорбции и явление связывания противоионов заряженными частицами раствора. Особое внимание уделялось в литературе мицеллам ионных поверхностно-активных веществ [2–4], причем, начиная с основополагающей работы [2], ставилась задача связать точечные избытки вещества с термодинамическими характеристиками объемной (однородной) части раствора. Для этого использовались соотношения статистической термодинамики

$$\frac{\partial c_{\mathrm{M}}}{\partial \mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}}} = \frac{c_{\mathrm{M}}[1 + \overline{N}_{\mathrm{M(M)}}]}{kT}, \qquad (1)$$

$$\frac{\partial c_i}{\partial \mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}}} = \frac{c_{\mathrm{M}}\overline{N}_{i\mathrm{(M)}}}{kT}, \qquad (2)$$

где c_{M} и $\mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}}$ – концентрация и электрохимический потенциал мицелл в объемной фазе, c_i – концентрация ионов сорта i, $\overline{N}_{\mathrm{M(M)}}$ и $\overline{N}_{i\mathrm{(M)}}$ – точечный избыток мицелл и ионов i-го сорта на одной мицелле, k – постоянная Больцмана и T – абсолютная температура раствора. Соотношение (1) не вызывает сомнений (для неионных систем аналогичная формула получена в [5]). Однако формула (2), на наш взгляд, требует коррекции, как и следующие из нее результаты. В данном сообщении мы подключаемся к решению задачи о связи точечных избытков с равновесными термодинамическими свойствами растворов.

Термодинамика точечных избытков

Предварительно сформулируем ряд общих положений, справедливых для растворов любой природы. Рассмотрим сначала бесконечную однородную среду, состоящую из незаряженных частиц. В фиксированном положении любая из них

становится источником внешнего поля для всей среды, и нет никакой разницы, была ли эта частица в составе среды или внесена извне. Рассмотрим систему, состоящую из вещества, находящегося внутри сферы радиуса R, центр которой совпадает с положением фиксированной частицы. Значение R выбирается намного превосходящим эффективный радиус действия точечного поля, так что все локальные свойства среды в районе границы системы остаются теми же, что и до включения поля. Что касается всей среды, то, как отмечалось выше, она безгранична и простирается и за пределами рассматриваемой системы. Под влиянием поля система структурируется и меняет свою энергию U до значения U_k, где индекс k обозначает сорт частицы и показывает, что измененное значение энергии зависит от сорта частицы как источника поля. Для сферически симметричного случая фундаментальные уравнения для U_k те же, что и в теории искривленных поверхностных слоев [6]:

$$\delta U_k = T\delta S_k - p_{\mathrm{N}}(R)4\pi R^2\delta R + \sum_i \mu_i \delta N_{i(k)}, \quad (3)$$

$$U_k = TS_k - 4\pi\int_0^R p_{\mathrm{T}} r^2 dr + \sum_i \mu_i N_{i(k)}, \quad (4)$$

$$S_k\delta T - 4\pi\delta\int_0^R p_{\mathrm{T}} r^2 dr + p_{\mathrm{N}}(R)4\pi R^2\delta R + \sum_i N_{i(k)}\delta\mu_i = 0, \quad (5)$$

где S_k – энтропия системы, T – температура, p_{N} ($\equiv p_{rr}$) и p_{T} ($\equiv p_{\theta\theta} = p_{\varphi\varphi}$) – локальные значения нормальной и тангенциальной составляющих тензора давления в сферической системе координат r, θ, φ с центром в источнике поля, μ_i и $N_{i(k)}$ – химический потенциал и число частиц i-го сорта. Силы, действующие от источника поля на частицы среды, вызывают изменение локальной плотности компонентов среды ($i = 1, 2, \ldots$) вблизи источника, а, следовательно, и общего числа их частиц $N_{i(k)}$, входящих в объем $4\pi R^3/3$. При этом число $N_{i(k)}$ зависит и от сорта частицы (k), создающей поле (чем и обусловлено наличие второго индекса у этой величины).

Уравнение (5) для интенсивных величин является обобщением уравнения Гиббса–Дюгема для рассматриваемого случая и не зависит от выбора термодинамического потенциала. Уравнения же (3) и (4) при переходе к энергии Гельмгольца F_k и большому термодинамическому потенциалу Ω_k принимают вид

$$\delta F_k = -S_k\delta T - p_{\mathrm{N}}(R)4\pi R^2\delta R + \sum_i \mu_i \delta N_{i(k)}, \quad (6)$$

$$F_k = -4\pi\int_0^R p_{\mathrm{T}} r^2 dr + \sum_i \mu_i N_{i(k)}, \quad (7)$$

$$\delta\Omega_k = -S_k\delta T - p_{\mathrm{N}}(R)4\pi R^2\delta R - \sum_i N_{i(k)}\delta\mu_i, \quad (8)$$

$$\Omega_k = -4\pi\int_0^R p_{\mathrm{T}} r^2 dr. \quad (9)$$

Заметим, что локальная величина тензора давления строго определяется в статистической механике для любой неоднородной системы. Поэтому интегральные выражения (4), (7) и (9) не содержат в себе квазихимического приближения и являются точными соотношениями равновесной термодинамики.

Перейдем к выводу фундаментальных уравнений для точечных избытков. Для этого достаточно вычесть из (3)–(9) эти же соотношения, записанные в формате однородной системы (в отсутствие поля) при тех же равновесных значениях T и μ_i и, естественно, при том ж заданном R. При этом следует учесть, что при $r = R$ свойства среды в возмущенном и невозмущенном состояниях одинаковы, так что соответствующие члены при вычитании элиминируются. Что касается тангенциального давления p_{T}, то в однородной среды ему соответствует обычное изотропное давление p. Будем помечать избыточные величины чертой сверху. Для точечно-избыточной энергии $\bar{U}_k \equiv U_k - U$ получаем

$$\delta\bar{U}_k = T\delta\bar{S}_k + \sum_i \mu_i \delta\bar{N}_{i(k)}, \quad (10)$$

$$\bar{U}_k = T\bar{S}_k - 4\pi\int_0^R (p_{\mathrm{T}} - p) r^2 dr + \sum_i \mu_i \bar{N}_{i(k)}, \quad (11)$$

где $\bar{S}_k \equiv S_k - S$ – точечно-избыточная энтропия и $\bar{N}_{i(k)} \equiv N_{i(k)} - N_i$ – точечный избыток числа частиц i-го сорта на частице k-го сорта. Последнюю величину можно записать также в виде

$$\bar{N}_{i(k)} \equiv 4\pi\int_0^R [c_{i(k)} - c_i] r^2 dr, \quad (12)$$

где $c_{i(k)} = c_{i(k)}(r)$ – локальная концентрация частиц i-го сорта в поле частицы k-го сорта и c_i – концентрация частиц i-го сорта в однородной среде в отсутствие поля.

Аналог уравнения Гиббса–Дюгема (5) при переходе к точечно-избыточным величинам дает

$$\bar{S}_k \delta T - 4\pi\delta\int_0^R (p_\mathrm{T} - p) r^2 dr + \sum_i \bar{N}_{i(k)} \delta\mu_i. \qquad (13)$$

Для точечно-избыточной энергии Гельмгольца $\bar{F}_k \equiv F_k - F$ имеем

$$\delta\bar{F}_k = -\bar{S}_k \delta T + \sum_i \mu_i \delta\bar{N}_{i(k)}, \qquad (14)$$

$$\bar{F}_k = -4\pi\int_0^R (p_\mathrm{T} - p) r^2 dr + \sum_i \mu_i \bar{N}_{i(k)}, \qquad (15)$$

а точечный избыток большого термодинамического потенциала $\bar{\Omega}_k \equiv \Omega_k - \Omega$ характеризуется соотношениями

$$\delta\bar{\Omega}_k = -\bar{S}_k \delta T - \sum_i \bar{N}_{i(k)} \delta\mu_i, \qquad (16)$$

$$\bar{\Omega}_k = -4\pi\int_0^R (p_\mathrm{T} - p) r^2 dr. \qquad (17)$$

С учетом (17) видно, что уравнения (13) и (16) совпадают. Это значит, что фундаментальное уравнение (16) для точечно-избыточного большого термодинамического потенциала $\bar{\Omega}_k$ одновременно играет роль и уравнения Гиббса–Дюгема, оказываясь наиболее важным соотношением теории растворов. Сама же величина $\bar{\Omega}_k$, как уже отмечалось выше, дает химическую работу сольватации или, иными словами, работу внесения частицы сорта k из фиксированного положения в вакууме в фиксированное положение в рассматриваемой среде. В статистической термодинамике [7, 8] показывается, что эта работа выражается через полный коэффициент активности γ_k, который, в свою очередь, может быть представлен как произведение нулевого γ_k^0 (при введении в чистый растворитель) и концентрационного f_k коэффициентов активности растворенного вещества:

$$\bar{\Omega}_k = kT\ln\gamma_k = kT\ln\gamma_k^0 + kT\ln f_k. \qquad (18)$$

Соотношение (18) обосновывает центральную роль величины $\bar{\Omega}_k$ в теории растворов.

Перейдем к рассмотрению ионных систем. Если говорить о термодинамических соотношениях, то такой переход обычно сводится к формальной замене химических потенциалов ионов μ_i на электрохимические потенциалы

$$\mu_i^\mathrm{E} = \mu_i + ez_i\varphi, \qquad (19)$$

где e – элементарный положительный заряд, z_i – зарядовое число иона сорта i и φ – электрический потенциал в точке местонахождения иона. Для равновесных однородных растворов электролитов φ понимается как внутренний фазовый потенциал (гальвани-потенциал). Это значит, что мы должны понимать $ez_i\varphi$ как работу перенесения заряженной частицы из бесконечности в вакууме внутрь рассматриваемой среды при условии, что ее структура (включая однородное распределение зарядов) не меняется. Можно отметить, что это работа первого этапа процедуры внесения заряженной частицы. Работа же второго этапа, когда формируются точечные избытки, дает вклад в величину μ_i в правой части (19), а точнее – в коэффициент активности [аналогично формуле (18)], в данном случае уже включающим вклады не только от сольватации, но и от межионных взаимодействий.

Заметим, что если источником поля становится один из ионов системы (при фиксировании его положения в пространстве), то указанная работа $ez_i\varphi$ не совершается, и здесь проявляется различие между внесением иона извне и "остановкой" одного из ионов системы. Имеется и другое различие: если остановка иона не нарушает условия электронейтральности системы, то внесение иона извне, казалось бы, нарушает его. В действительности, однако, это различие нивелируется по следующим соображениям. Если в рассматриваемую нами электронейтральную среду вносится точечный заряд, то он ее поляризует. При этом ближний поляризационный заряд компенсирует внесенный, а дальний поляризационный заряд уходит на границу среды (т.е. на бесконечность) и уж во всяком случае оказывается за пределами рассматриваемой системы радиуса R. Таким образом, мы приходим к выводу о том, что, независимо от способа создания точечного электрического поля, рассматриваемая нами система должна считаться электронейтральной с учетом заряда источника поля. Для системы в отсутствие поля и при наличии поля, создаваемого ионов сорта k, условие электронейтральности записывается в формах

$$\sum_i z_i N_i = 0, \qquad (20)$$

$$z_k + \sum_i z_i N_{i(k)} = 0, \qquad (21)$$

где суммирование производится формально по всем компонентам (слагаемые для незаряженных частиц автоматически исчезают ввиду того, что их зарядовое число равно нулю). Вычитая (20) из (21), находим условие электронейтральности системы в терминах точечных избытков:

$$z_k + \sum_i z_i \overline{N}_{i(k)} = 0. \qquad (22)$$

Мы можем сделать вывод, что все полученные в этом разделе фундаментальные уравнения применимы и к системам заряженных частиц, если фигурирующие в них химические потенциалы заменяются электрохимическими потенциалами. Как хорошо известно, разбиение последних на две части, как указано в (19), в принципиальном отношении условно (хоть и плодотворно с практической точки зрения). Истинными термодинамическими переменными являются электрохимические потенциалы в целом. Например, уравнение (16) для заряженной частицы принимает форму

$$\delta\overline{\Omega}_k^{\mathrm{E}} = -\bar{S}_k \delta T - \sum_i \overline{N}_{i(k)} \delta\mu_i^{\mathrm{E}}, \qquad (23)$$

где $\overline{\Omega}_k^{\mathrm{E}}$ – работа внесения заряженной частицы из вакуума в фиксированную точку раствора. Химическая же работа сольватации и связывания противоионов $\overline{\Omega}_k$ вычленяется из нее как

$$\overline{\Omega}_k = \overline{\Omega}_k^{\mathrm{E}} - ez_k\varphi, \qquad (24)$$

после чего вводятся коэффициенты активности, как показано в (18).

В этом разделе мы ограничились рассмотрением термодинамических потенциалов, определяемых для заданного объема. Термодинамика ими, конечно, не исчерпывается, но любые другие термодинамические потенциалы тривиально связаны с ними и друг с другом, так что соответствующие соотношения могут быть легко получены. Можно считать поэтому, что система фундаментальных уравнений для точечных избыточных величин построена.

Соотношения статистической термодинамики и связь точечных избытков с равновесными характеристиками раствора

Дальнейшее рассмотрение требует привлечения соотношений статистической механики. Подчеркнем, что все они будут относиться к однородным средам, или, иными словами, к объемной фазе раствора электролита. Другое дело, что в этих соотношениях окажутся точечные избытки вещества: в этом и состоит способность статистической механики связывать друг с другом точечные избытки и равновесные характеристики раствора. Одним из важнейших результатов статистической термодинамики является детальное выражение для химического потенциала. Заимствуя его из [8, формулы (47.6), (47.7) и обозначение (22.29)], запишем для электрохимического потенциала частиц k-го сорта (рассматриваемых теперь как обычные ионы раствора, а не отдельные источники внешнего поля)

$$\begin{aligned}\mu_k^{\mathrm{E}} &= \overline{\Omega}_k^{\mathrm{E}} + kT\ln c_k + kT\ln\Lambda_k^3 = \\ &= \overline{\Omega}_k + kT\ln c_k + kT\ln\Lambda_k^3 + ez_k\varphi.\end{aligned} \qquad (25)$$

Здесь c_k – концентрация (число в единице объема) частиц k-го сорта в однородном растворе. Зависящая от температуры и массы частицы величина Λ_k^{-3} представляет собой кинетическую часть статистической суммы трансляционного движения частицы k-го сорта, а $kT\ln\Lambda_k^3$ – ее вклад в энергию Гельмгольца. Переход от первой ко второй форме записи выражения (25) (которая понадобится нам в дальнейшем) соответствует соотношению (24) и условию электронейтральности (22).

Продифференцируем выражение (25) в предположении о постоянстве температуры и массы частицы k-го сорта. Учитывая при этом фундаментальное уравнение (23) (с заменой знаков вариации на дифференциалы), получаем

$$d\mu_k^{\mathrm{E}} = -\sum_i \overline{N}_{i(k)} d\mu_i^{\mathrm{E}} + kTd\ln c_k. \qquad (26)$$

Отсюда следует соотношение

$$\left(\frac{\partial\ln c_k}{\partial\mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = \frac{\overline{N}_{i(k)} + \delta_{ik}}{kT}, \qquad (27)$$

где δ_{ik} – символ Кронекера, частная производная по электрохимическому потенциалу μ_i^{E} берется при постоянстве других электрохимических потенциалов μ_j^{E} $(j \neq i)$. Формула (27) аналогична формуле (6) в [5] для частиц с дисперсионными взаимодействиями (см. также формулу (47.4) в [8]). Если проводить аналогию точечного избытка с адсорбцией, то компонент, к которому относится дифференцируемая концентрация в формуле (27), выступает как компонент сорбента, а компонент, по электрохимическому потенциалу которого проводится дифференцирование, выступает как компонент сорбата. При этом, в частности, относя индекс i к иону, можем сказать, что

число $\overline{N}_{i(k)}$ характеризует связывание противоионов, если индекс k относится к другому иону противоположного знака, и сольватацию иона, если индекс k относится к нейтральному компоненту растворителя.

При $k = i$ формула (27) записывается как

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = \frac{\overline{N}_{i(i)} + 1}{kT}. \qquad (28)$$

В этом случае можно провести аналогию с автоадсорбцией. Если индекс i относится к нейтральному компоненту растворителя, то, при наличии нескольких таких компонентов, точечный избыток $\overline{N}_{i(i)}$ может быть любого знака. Хотя в этом случае определяющими являются силы притяжения частиц, появление отрицательной сольватации может быть вызвано конкуренцией с другими компонентами сольватной оболочки. Если же индекс i в (28) относится к иону, то, ввиду взаимного отталкивания одинаковых ионов, всегда имеем $\overline{N}_{i(i)} < 0$. Вместе с тем, мы должны обратить внимание на то, что левая часть (28) всегда положительна по условиям термодинамической устойчивости. Отсюда следует, что в любом случае должно выполняться условие $\overline{N}_{i(i)} > -1$, а для ионов $|\overline{N}_{i(i)}| < 1$. Ниже мы покажем, что это условие действительно выполняется.

Применим формулу (27) к мицеллярным растворам, где мицеллы (индекс М) сосуществуют с мономерными ионами и молекулами растворителя. В формуле (27) индексы i и k могут принимать любые значения, в том числе и М, что приводит к соотношениям

$$\left(\frac{\partial \ln c_{\mathrm{M}}}{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = \frac{\overline{N}_{i(\mathrm{M})} + \delta_{i\mathrm{M}}}{kT}, \qquad (29)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}}}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = \frac{\overline{N}_{\mathrm{M}(i)} + \delta_{i\mathrm{M}}}{kT}, \qquad (30)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_{\mathrm{M}}}{\partial \mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}}}\right)_{T,\,\mu_{j\neq \mathrm{M}}^{\mathrm{E}}} = \frac{\overline{N}_{\mathrm{M}(\mathrm{M})} + 1}{kT}. \qquad (31)$$

При отнесении индекса i к растворителю (или же вообще для неионных систем) формулы (29)–(31) характеризуют сольватационные эффекты в мицеллах. Если же индекс i относится к иону, то точечный избыток $\overline{N}_{i(\mathrm{M})}$ характеризует, в частности, когда заряд иона противоположен заряду мицеллы, связывание противоионов мицеллой, $\overline{N}_{\mathrm{M}(i)}$ – связывание мицелл мономерным ионом. Очевидно, что $\overline{N}_{\mathrm{M}(\mathrm{M})}$ дает точечный избыток числа мицелл на одной из них. Формула (31) совпадает с (1), но формулы (29) и (30) не согласуются с формулой (2) (формулой (12) из [2]).

Применительно к мицеллам выражение для электрохимического потенциала (25) можно переписать как

$$\begin{aligned}\mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} &= \overline{\Omega}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} + kT\ln c_{\mathrm{M}} + kT\ln\Lambda_{\mathrm{M}}^3 = \\ &= \overline{\Omega}_{\mathrm{M}} + kT\ln c_{\mathrm{M}} + kT\ln\Lambda_{\mathrm{M}}^3 + ez_{\mathrm{M}}\varphi,\end{aligned} \qquad (32)$$

где z_{M} – электрический заряд мицеллы (для неионной мицеллы $z_{\mathrm{M}} = 0$). Работа

$$\overline{\Omega}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} = \overline{\Omega}_{\mathrm{M}} + ez_{\mathrm{M}}\varphi \qquad (33)$$

идет на внесение отдельной мицеллы из вакуума в некоторую точку раствора (содержащего и другие мицеллы) с фазовым электрическим потенциалом φ. По смыслу величины $kT\ln\Lambda_{\mathrm{M}}^3$ как кинетического вклада трансляционного движения в энергию Гельмгольца мицеллы можно понимать величину $W_{\mathrm{M}} \equiv \overline{\Omega}_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} + kT\ln\Lambda_{\mathrm{M}}^3$ как ту же работу внесения отдельной мицеллы, но уже при учете теплового движения внесенной мицеллы в растворе. Из (32) тогда получаем для работы W_{M} соотношение

$$W_{\mathrm{M}} = \mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}} - kT\ln c_{\mathrm{M}}. \qquad (34)$$

Продифференцируем (34) по μ_i^{E} при постоянстве температуры и других электрохимических потенциалов. Учитывая $(\partial\mu_{\mathrm{M}}^{\mathrm{E}}/\partial\mu_i^{\mathrm{E}})_T = \delta_{iM}$ и используя выражение (29), находим

$$\left(\frac{\partial W_{\mathrm{M}}}{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = -\overline{N}_{i(\mathrm{M})}. \qquad (35)$$

Хотя формула (35) и играет ключевую роль в теории коэффициента связывания противоионов ионной мицеллой [2–4], сделанное в данном разделе ее последовательное обоснование ранее отсутствовало.

Трактовка ионного мицеллярного раствора с одетыми мицеллами в приближении идеальности

Рассмотрим более подробно ионную мицеллярную систему. Здесь нам придется повторить выкладки работы [2], основная идея которой состояла в том, чтобы вывести уравнение типа (27) независимым путем при учете лишь электрических вкладов из условия электронейтральности и идеальности раствора. Подчеркнем, что в данном разделе мы не переходим к разбавленному раствору и рассматриваем раствор той же концентрации, что и в предыдущем разделе. Мы просто переходим к другому методу описания, к другой

модели, к другому формализму. Он состоит в следующем. Многозарядную мицеллу, образованную поверхностно-активными ионами одного знака, в литературе называют "голой". Именно она, имея заряд z_M, создает вокруг себя сильное поле и точечные избытки $N_{i(M)}$ других частиц, описанные в предыдущих разделах. Если теперь представить, что избытки противоионов в сильном поле мицеллы частично переходят в связанное состояние (когда средняя энергия электрического взаимодействия оказывается больше kT) и становятся числами агрегации n_i, то зарядовое число мицеллы уменьшается до величины

$$z_{M^*} = z_M + \sum_i n_i z_i. \qquad (36)$$

Очевидно, $n_i < \overline{N}_{i(M)}$, поскольку иначе по (22) было бы $z_{M^*} = 0$. Можно ожидать, тем не менее, что $z_{M^*} \ll z_M$. такие мицеллы называют "одетыми" (вводим для них символ M*).

Разница в подходах состоит в том, что в этом разделе мы будем оперировать с одетыми мицеллами. Что касается строгих соотношений предыдущего раздела, то их в равной степени можно относить к голым или одетым мицеллам. Так, соотношения (29)–(31) принимают вид

$$\left(\frac{\partial \ln c_{M^*}}{\partial \mu_i^E}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^E} = \frac{\overline{N}_{i(M^*)} + \delta_{iM^*}}{kT}, \qquad (37)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_{M^*}^E}\right)_{T,\,\mu_{j\neq i}^E} = \frac{\overline{N}_{M^*(i)} + \delta_{iM^*}}{kT}, \qquad (38)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_{M^*}}{\partial \mu_{M^*}^E}\right)_{T,\,\mu_{j\neq M^*}^E} = \frac{\overline{N}_{M^*(M^*)} + 1}{kT}, \qquad (39)$$

где помеченные чертой избытки уже относятся к одетым мицеллам и потому значительно меньше по абсолютной величине, чем для голых мицелл. Эти точечные избытки относятся к слабо связанным электрическим полем частицам. Для противоионов разность избытков для голой и одетой мицеллы при одних и тех же значениях электрохимических потенциалов как раз и составляет число агрегации противоиона

$$n_k = \overline{N}_{k(M)} - \overline{N}_{k(M^*)} \qquad (40)$$

(в формализме голых мицелл это понятие отсутствует).

Главный постулат подхода состоит в том, что одетые мицеллы настолько понизили свой заряд, а концентрации свободных ионов исходно настолько малы, что их взаимодействие друг с другом незначительно. Иными словами, одетые мицеллы и мономерные ионы при агрегативном равновесии образуют почти идеальную смесь. В ней в первом приближении можно пренебречь взаимодействием растворенных частиц и приближенно положить концентрационный коэффициент активности f_k равным единице. При этом нулевой коэффициент активности есть некоторая функция температуры. Таким образом, при заданной температуре получаем $d\overline{\Omega}_k = 0$ по (18). Для электрохимического потенциала μ_j^E из (25) имеем тогда при произвольном j (необходимо только помнить, что теперь z_j и μ_j^E заменяются при $j = M^*$ на z_{M^*} и $\mu_{M^*}^E$)

$$d\mu_j^E = kTd\ln c_j + ez_j d\varphi. \qquad (41)$$

По существу запись (41) означает, что мы пренебрегаем слагаемым $kTd\ln f_j$ по сравнению с $kTd\ln c_j$.

Пусть пока (вплоть до формулы (54)) индекс i характеризует сорт частиц, электрохимический потенциал которых только и будет варьироваться из всех электрохимических потенциалов при изменении потенциала φ. Тогда

$$d\mu_i^E \neq 0, \qquad (42)$$

$$d\mu_k^E = 0 \quad (k \neq i). \qquad (43)$$

Из (41) и (43) следует

$$dc_k = -\frac{ez_k c_k}{kT} d\varphi \quad (k \neq i). \qquad (44)$$

Условие электронейтральности раствора будет поддерживаться при варьировании потенциала φ, т.е. будет выполняться условие

$$dc_i = -\frac{1}{z_i} \sum_{k(k\neq i)} z_k dc_k, \qquad (45)$$

или, при учете (44),

$$dc_i = \frac{e}{kTz_i}\left(\sum_{k(k\neq i)} z_k^2 c_k\right) d\varphi. \qquad (46)$$

Из (41) и (46) следует

$$d\mu_i^E = \frac{e}{z_i c_i}\left(\sum_{k(k\neq i)} z_k^2 c_k\right) d\varphi + ez_i d\varphi = \frac{e}{z_i c_i}\left(\sum_k z_k^2 c_k\right) d\varphi. \qquad (47)$$

Введя ионную силу I раствора согласно

$$I \equiv \frac{1}{2}\sum_k z_k^2 c_k, \qquad (48)$$

представим (47) как

$$d\mu_i^{\mathrm{E}} = \frac{2eI}{z_i c_i} d\varphi. \quad (49)$$

Подставляя (49) в (44), получим

$$dc_k = -\frac{z_k z_i c_k c_i}{2IkT} d\mu_i^{\mathrm{E}} \quad (k \neq i). \quad (50)$$

Из (46) и (49), учитывая определение (48), находим

$$dc_i = \frac{c_i}{kT}\left(1 - \frac{z_i^2 c_i}{2I}\right) d\mu_i^{\mathrm{E}}. \quad (51)$$

Из (50) и (51) следуют соотношения

$$\left(\frac{\partial \ln c_k}{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T, \mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = -\frac{z_k z_i c_i}{2IkT} \quad (k \neq i), \quad (52)$$

$$\left(\frac{\partial \ln c_i}{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T, \mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = \frac{1}{kT}\left(1 - \frac{z_i^2 c_i}{2I}\right), \quad (53)$$

которые демонстрируют взаимное влияние частиц разных сортов, обязанное вариации фазового потенциала φ в (41). Очевидно, можно объединить (52) и (53) в общую формулу

$$\left(\frac{\partial \ln c_k}{\partial \mu_i^{\mathrm{E}}}\right)_{T, \mu_{j\neq i}^{\mathrm{E}}} = \frac{1}{kT}\left(\delta_{ik} - \frac{z_k z_i c_i}{2I}\right), \quad (54)$$

справедливую не только при $k \neq i$, но и при $k = i$ (не связанную с ограничением (43)), в том числе, когда k или i относятся к одетым мицеллам. Это и есть искомое выражение, справедливое при учете лишь электрических вкладов и идеальности раствора.

Сравним теперь соотношения (27) и (54). Фигурирующие в них слева производные берутся при одних и тех же условиях. Тогда можно приравнять и правые части (27) и (54). Это дает

$$\bar{N}_{i(k)} = -\frac{z_k z_i c_i}{2I}. \quad (55)$$

Формула (55) показывает, что, как и следовало ожидать, знак точечного избытка $\bar{N}_{i(k)}$ противоположен знаку произведения $z_k z_i$, а при бесконечном разбавлении ($c_i \longrightarrow 0$) в присутствии фонового электролита точечный избыток данного иона исчезает.

Применяя формулу (55) к одетым мицеллам, когда индексы i и k могут принимать значение М*, имеем

$$\bar{N}_{i(\mathrm{M}^*)} = -\frac{z_{\mathrm{M}^*} z_i c_i}{2I}, \quad (56)$$

$$\bar{N}_{\mathrm{M}^*(i)} = -\frac{z_i z_{\mathrm{M}^*} c_{\mathrm{M}^*}}{2I}, \quad (57)$$

$$\bar{N}_{\mathrm{M}^*(\mathrm{M}^*)} = -\frac{(z_{\mathrm{M}^*})^2 c_{\mathrm{M}^*}}{2I}. \quad (58)$$

Эти соотношения выражают точечные избытки для одетых мицелл через заряды и концентрации ионов и одетых мицелл. Формула (58) совпадает с формулой (11) из [2] за исключением того, что там в знаменателе посредством I_f обозначена удвоенная ионная сила (48).

Умножив обе части (55) на z_i и просуммировав по всем i, легко убедиться с учетом определения (48), что формула (55) удовлетворяет условию электронейтральности (22). Учитывая определение ионной силы (48), мы можем также констатировать, что по абсолютной величине точечный избыток $\bar{N}_{i(i)}$ всегда меньше единицы, т.е. требование, вытекающее из соотношения (28), выполняется.

Прямой расчет точечных избытков методом Дебая–Хюккеля

Покажем, что точечные избытки $\bar{N}_{i(k)}$ (при учете в них лишь электрических вкладов) могут быть найдены с помощью метода Дебая–Хюккеля. Очевидно, при приложении к мицеллярным растворам речь может идти лишь об одетых мицеллах, заряд которых не столь велик. Что касается голых мицелл, то большая величина их заряда не позволяет применять к ним теорию Дебая–Хюккеля в той области концентраций, которая еще представляет практический интерес. Пусть заряженная частица сорта k вносится извне в какую-то точку внутри однородной среды, удовлетворяющей условию электронейтральности

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (59)$$

и включающей заряженные частицы разных сортов в непроводящем растворителе.

Введя сферическую систему координат с началом в центре внесенной частицы и радиальной переменной r, будем считать, что частицы среды могут подходить к внесенной частице не ближе r_0 – радиуса отталкивательного керна, обусловленного короткодействующими силами (этот радиус не войдет в конечные результаты). Внесенная частица сорта k создает вокруг себя сферически симметричное облако из всех заряженных частиц среды. Концентрации $c_{i(k)}$ в облаке будут функциями расстояния r до центра облака. С учетом условия $r \geq r_0$ определение точечного избытка (12) запишем как

$$\bar{N}_{i(k)} \equiv 4\pi \int_{r_0}^{\infty} [c_{i(k)} - c_i] r^2 dr. \quad (60)$$

Электрический потенциал, создаваемый облаком совместно с внесенным зарядом ez_k, обозначим Φ. Он тоже зависит от r, а также и от k, что ради краткости не указываем.

Раствор будем считать настолько разбавленным, что средняя энергия кулоновского взаимодействия двух частиц много меньше их средней кинетической энергии. Используя тогда распределение Больцмана для концентраций $c_{i(k)}$ в облаке и линеаризуя распределение, имеем

$$c_{i(k)} = c_i \exp\left(-\frac{ez_i}{kT}\Phi\right) = c_i - \frac{e\Phi}{kT} z_i c_i, \quad (r \geq r_0), \tag{61}$$

где учтено, что $\Phi \longrightarrow 0$ и $c_{i(k)} \longrightarrow c_i$ при $r \longrightarrow \infty$. На основании (59) и (61) получаем для плотности заряда ρ в облаке

$$\rho \equiv e\sum_i z_i c_{i(k)} = -\frac{e^2\Phi}{kT}\sum_i z_i^2 c_i, \quad (r \geq r_0). \tag{62}$$

Используя уравнение Пуассона и раскрывая в нем плотность заряда ρ с помощью (62), приходим к линеаризованному уравнению Пуассона–Больцмана в облаке

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(r\Phi) = \kappa^2\Phi, \quad (r \geq r_0), \tag{63}$$

где κ – обратная дебаевская длина, определяемая выражением (ε – диэлектрическая проницаемость, она также не войдет в конечный результат)

$$\kappa^2 \equiv \frac{4\pi e^2}{\varepsilon kT}\sum_i z_i^2 c_i. \tag{64}$$

Физически допустимым решением уравнения (63) является

$$\Phi = \frac{A}{r}e^{-\kappa r}, \quad (r \geq r_0), \tag{65}$$

где A – постоянная интегрирования. Нормальная составляющая индукции на поверхности $r = r_0$ согласно (65) равна $\varepsilon A/r_0^2$, где учтено, что для разбавленного раствора с большим запасом справедливо $\kappa r_0 \ll 1$. В области $r \leq r_0$ индукция полностью определяется внесенным в раствор зарядом, и на поверхности $r = r_0$ нормальная составляющая индукции равна ez_k/r_0^2. Находя постоянную A в (65) из непрерывности нормальной составляющей индукции, получим в согласии с теорией Дебая–Хюккеля

$$\Phi = \frac{ez_k}{\varepsilon r}e^{-\kappa r}, \quad (r \geq r_0). \tag{66}$$

Формула (66) подтверждает использовавшееся в (61) предельное соотношение $\Phi \longrightarrow 0$ при $r \longrightarrow \infty$.

Найдем заряд q_k облака. Имеем

$$q_k \equiv 4\pi\int_{r_0}^{\infty}\rho r^2 dr. \tag{67}$$

Используя (62), (64) и (66), (67) и учитывая условие $\kappa r_0 \ll 1$ при вычислении интеграла, получаем $q_k = -ez_k$. Этого и следовало ожидать. Действительно, согласно (66) поток индукции через сферическую поверхность бесконечно большого радиуса r равен нулю. Но тогда для полного заряда внутри этой поверхности, слагающегося, очевидно, из заряда q_k облака и заряда ez_k внесенной частицы, имеем $q_k + ez_k = 0$, что и дает $q_k = -ez_k$. Поскольку внесенная частица не входит в состав системы, а лишь создает в ней внешнее электрическое поле (и поле отталкивательного керна), то она не может нарушить электронейтральность всей системы. Поэтому, помимо заряда q_k в электронейтральной среде формируется также и заряд $-q_k$, но он "размазан" при бесконечных размерах среды по такому большому объему, что условие $\sum_i ez_i c_{i(k)} = 0$ практически выполнено на удалении от внесенной частицы. Об этом уже говорилось в первом разделе.

С помощью (61) и (62) напишем

$$c_{i(k)} - c_i = \left[z_i c_i \Big/ \left(e\sum_i z_i^2 c_i\right)\right]\rho \tag{68}$$

(в это соотношение потенциал Φ не вошел). Проинтегрируем обе части (68) по области $r \geq r_0$. В левой части полученного равенства учтем (60), а в правой его части учтем (67) и $q_k = -ez_k$. В итоге получим

$$\bar{N}_{i(k)} = -\frac{z_k z_i c_i}{\sum_i z_i^2 c_i}. \tag{69}$$

Соотношение (69) подтверждает, ввиду определения (48), соотношение (55). Проведенные рассуждения делают прозрачными условия применимости соотношения (55). То, что в (69) учитываются лишь электрические вклады, объясняется при разбавленности раствора малостью короткодействующих вкладов по сравнению с дальнодействующими электрическими вкладами.

Пусть теперь любая из заряженных частиц исходной среды, скажем, частица сорта k, является центром образования окружающего ее экранирующего облака из прочих заряженных частиц среды. Это как раз и имеет место в теории Дебая–Хюккеля. Однако, поскольку теперь частица в центре облака входит в состав среды, то лишь

сумма ее заряда ez_k и заряда облака q_k в (67) даст заряд всей среды. Равенство $q_k + ez_k = 0$ выражает при этом электронейтральность. Величина $\overline{N}_{i(k)}$ в (60) и (69) есть теперь избыток числа частиц сорта i в экранирующем облаке вокруг любой из заряженных частиц сорта k данной среды.

Формулу (69) можно применять не только к обычному, но и мицеллярному раствору при условии, что мицеллы одеты, так как для такого раствора по-прежнему возможна линеаризация (61). Сравнивая соотношения (69) и (55) с учетом определения ионной силы (48), видим, что для мономерных ионов заданной концентрации они совпадают. При применении же к одетым мицеллам соотношение (69) принимает вид соотношений (56)–(58). Таким образом, теория Дебая–Хюккеля подтверждает результаты, полученные в предыдущем разделе.

В заключение отметим, что, хотя мы сосредоточились на вычислении точечных избытков чисел частиц разного сорта, имеющихся в системе, результаты первого раздела и формула (55) делают возможным получение соотношений для точечных избытков энтропии и других термодинамических величин.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 07-03-00245а), программ “Ведущие научные школы Российской Федерации” (грант № НШ-4241.2006.3) и “Развитие научного потенциала высшей школы” (грант РНП.2.1.1.1712).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Журн. физ. химии. 1984. Т. 58. № 9. С. 2336.
2. *Evans D.F., Mitchell D.J., Ninham B.W.* // J. Phys. Chem. 1984. V. 88. № 25. P. 6344.
3. *Hayter J.B.* // Langmuir. 1992. V. 8. P. 2873.
4. *Maeda H.* // J. Coll. and Int. Sci. 2001. V. 241. P. 18.
5. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Коллоидн. журн. 1971. Т. 33. № 1. С. 121.
6. *Русанов А.И., Куни Ф.М.* // Там же. 1982. Т. 44. № 5. С. 934.
7. *Hill T.L.* An Introduction to Statistical Thermodynamics. Reading: Addison-Wesley, 1962. 497 p.
8. *Куни Ф.М.* Статистическая физика и термодинамика. М.: Наука, 1981. 351 с.