УДК 533.9

В.В. Белов, доцент

# ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ТРЕХКОМПОНЕНТНОГО РАСТВОРА СИЛЬНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА

The set of closed nonlinear integral equations for the three-component system of charged particles comprising electrolyte are obtained. The screening of Coulomb interactions is demonstrated. Numerical evaluation of radial distribution functions for all types of ions is performed. On this basic the constitutive equation for the considered system was formulated.

В работе [1] были рассчитаны радиальные функции распределения для трехкомпонентной модели раствора сильного электролита, с помощью которых можно определять как структурные, так и термодинамические характеристики системы. Одной из основных таких характеристик является уравнение состояния, определяемое соотношением (см. [2])

$$P = \Theta\rho - \frac{\pi\rho^2}{3}\sum_{\mu,\lambda} n_\mu n_\lambda \int_0^\infty \Phi'_{\mu\lambda}(r) r^3 g_{\mu\lambda}(r)dr . \quad (1)$$

Здесь $P$–давление; $\Theta = k_B T$ ; $k_B$– постоянная Больцмана; $T$– абсолютная температура; $\rho=N/V$, $N = N_1 + N_2 + N_3$– общее число частиц в системе; $N_1$– число положительно заряженных ионов с зарядом $e$ каждый; $N_2$ – число ионов с зарядом $-e$; $N_3$ ионов имеют заряд $be$, где $b$ – целое число; $n_\mu = N_\mu / N$ ; $V$– объем; $\Phi_{\mu\lambda}$ – потенциалы межчастичного взаимодействия и $g_{\mu\lambda}$ – радиальные функции соответствующих сортов ( сорта обозначаются греческими символами). Растворитель будем учитывать только с помощью диэлектрической проницаемости $\varepsilon$. Условие электронейтральности такой системы имеет вид

$$n_1 - n_2 + n_3 b = 0 . \quad (2)$$

Поскольку

$$n_1 + n_2 + n_3 = 1 , \quad (3)$$

то один из параметров $n_\mu$ остается свободным.

Для статистического описания такой трехкомпонентной системы, напомним, используются уравнения, полученные в работе [3] для смесей произвольного состава. Они имеют вид

$$\Omega_{\mu\nu}(1,2) + \frac{1}{2}\sum_\lambda \rho_\lambda \int d3\left[\Phi^c_{\mu\lambda}(1,3)\Omega_{\nu\lambda}(2,3) + \right.$$

$$\left. + \Omega_{\mu\lambda}(1,3)\Phi^c_{\nu\lambda}(2,3)\right] =$$

$$= \Phi^c_{\mu\nu}(1,2) - \sum_\lambda \rho_\lambda \int d3 h_{\mu\lambda}(1,3) h_{\nu\lambda}(2,3) . \quad (4)$$

В этих уравнениях $\rho_\lambda = n_\lambda \rho$ ;

$$h_{\mu\lambda} = \exp\left[-(\Phi^s_{\mu\lambda} + \Omega_{\mu\lambda})\right] - 1 , \quad (5)$$

$\Phi^s, \Phi^c, \Omega$ – безразмерные потенциалы короткодействующего, кулоновского взаимодействий и потенциал средней силы соответственно. Их безразмерность обеспечена умножением размерных величин на $\beta = 1/\Theta$, цифрами обозначены координаты частиц.

Уравнения (4) содержат расходящиеся интегралы из-за слишком медленного убывания кулоновского потенциала

$$\Phi^c_{\mu\nu}(r) = \frac{\beta e_\mu e_\nu}{\varepsilon r} \quad (6)$$

на больших расстояниях (интегрирование в (4) ведется по всему пространству). Эта проблема, характерная для систем с кулоновским взаимодействием, усугубляется в данном случае нелинейностью уравнений. Поэтому их сначала нужно «подготовить» к решению [4]. Такая подготовка определяется тем обстоятельством, что все интегралы в (4) являются свертками двух функций. Это дает возможность осуществить преобразование Фурье обеих частей (4) и получить в результате систему линейных алгебраических уравнений для фурье-образов величин $\Omega$, стоящих в левой части рассматриваемой системы интегральных уравнений. Определив фурье-преобразование соотношением

$$\tilde{\Omega}(k) = \int d^3 r \Omega(r) \exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) , \quad (7)$$

получим

$$\tilde{\Omega}_{\mu\nu} + \frac{1}{2}\sum_\lambda \rho_\lambda (\tilde{\Phi}^c_{\mu\lambda}\tilde{\Omega}_{\nu\lambda} + \tilde{\Phi}^c_{\nu\lambda}\tilde{\Omega}_{\mu\lambda}) =$$

$$= \tilde{\Phi}^c_{\mu\nu} - \tilde{B}_{\mu\nu} , \quad (8)$$

где для сокращения записи введено обозначение

$$\tilde{B}_{\mu\nu} = \sum_\lambda \rho_\lambda \tilde{h}_{\mu\lambda}\tilde{h}_{\nu\lambda} \quad (9)$$

и не указана зависимость фурье-образов от $k$ (поскольку все функции в (4) зависят только от соответствующих расстояний, их фурье-образы являются функциями модуля вектора **k**).

Все величины в (8) симметричны относительно перестановки греческих индексов, поэтому независимыми будут только $\widetilde{\Omega}_{11}, \widetilde{\Omega}_{12}, \widetilde{\Omega}_{13}, \widetilde{\Omega}_{22}, \widetilde{\Omega}_{23}, \widetilde{\Omega}_{33}$.

Дальнейшие вычисления проведены для случая $b$=2. Определитель системы (8) при этом имеет вид

$$\Delta = \left(1 + \frac{1+3n}{2}\rho\widetilde{\Phi}\right)\left\{1 + \frac{3}{2}(1+3n)\rho\widetilde{\Phi} + \right.$$

$$+\frac{1}{2}\left[1+n(8+11n)\right](\rho\widetilde{\Phi})^2 +$$

$$\left. +\frac{1}{2}n(1+n)(1+5n)(\rho\widetilde{\Phi})^3\right\}, \qquad (10)$$

где учтено, что вследствие условий (2) и (3)

$$n_1 = \frac{1}{2}(1-3n), \quad n_2 = \frac{1}{2}(1+n), \quad n = n_3. \qquad (11)$$

Решение приведенной выше системы линейных относительно $\widetilde{\Omega}$ уравнений чрезвычайно громоздко и привести его здесь полностью нет никакой возможности, поэтому запишем его в компактной форме:

$$\widetilde{\Omega}_{\mu\nu} = \frac{1}{\Delta}\Big(-\widetilde{B}_{\mu\nu} + \widetilde{a}_{\mu\nu}\rho\widetilde{\Phi} + \widetilde{b}_{\mu\nu}(\rho\widetilde{\Phi})^2 +$$

$$+\widetilde{c}_{\mu\nu}(\rho\widetilde{\Phi})^3 + \widetilde{d}_{\mu\nu}(\rho\widetilde{\Phi})^4\Big), \qquad (12)$$

где $\widetilde{a}_{\mu\nu}, \widetilde{b}_{\mu\nu}, \widetilde{c}_{\mu\nu}, \widetilde{d}_{\mu\nu}$ представляют собой линейные комбинации $\widetilde{B}_{11}, \widetilde{B}_{12}, \widetilde{B}_{13}, \widetilde{B}_{22}, \widetilde{B}_{23}, \widetilde{B}_{33}$ с коэффициентами, определяемыми величиной $n$.

Для осуществления обратного преобразования Фурье

$$\Omega_{\mu\nu}(r) = \frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}) =$$

$$= \frac{1}{(2\pi)^2 ir}\int_{-\infty}^{\infty} dkk\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(ikr) \qquad (13)$$

необходимо выполнение условия $k\widetilde{\Omega}(k) \to 0$ на бесконечности. В явном виде зависимость $\widetilde{\Omega}$ от $k$ определяется через фурье-образ кулоновского потенциала:

$$\rho\widetilde{\Phi}(k) = \frac{\beta\rho e^2}{\varepsilon}\int d^3r\frac{\exp(i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r})}{r} =$$

$$= \frac{4\pi\beta\rho e^2}{\varepsilon k^2} = \frac{\kappa^2}{k^2}, \qquad (14)$$

где $\kappa = \sqrt{4\pi\beta\rho e^2/\varepsilon}$ – дебаевский параметр. Подставив (14) в (12), получим

$$\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k) = \frac{1}{\Delta_1}\Big(-\widetilde{B}_{\mu\nu}k^8 + \widetilde{a}_{\mu\nu}\kappa^2k^6 + \widetilde{b}_{\mu\nu}\kappa^4k^4 +$$

$$+\widetilde{c}_{\mu\nu}\kappa^6k^2 + \widetilde{d}_{\mu\nu}\kappa^8\Big), \qquad (15)$$

где

$$\Delta_1 = (k^2 + a\kappa^2)(k^6 + 3a\kappa^2k^4 + b\kappa^4k^2 + c\kappa^6). \qquad (16)$$

Коэффициенты $a$, $b$, $c$ определяются выражениями

$$a = \frac{1}{2}(1+3n), \; b = \frac{1}{2}\left[1+n(8+11n)\right],$$

$$c = \frac{1}{2}n(1+n)(1+5n), \qquad (17)$$

из которых видно, что они положительны.

Формально выражение (15) выглядит как отношение полиномов восьмой степени по $k$, однако коэффициенты числителя сами являются функциями этого аргумента. Конкретный вид этой зависимости неизвестен, но из определений (5), (9) и (14) следует, что в самом неблагоприятном случае наличия кулоновской составляющей $\widetilde{B} = O(k^{-2})$ и, следовательно, степень полинома, стоящего в числителе, по крайней мере, на две единицы меньше степени полинома, стоящего в знаменателе, что и обеспечивает нужное поведение $\widetilde{\Omega}(k)$ на бесконечности.

Из выражения (16) видно, что $\Delta_1$ обращается в нуль при $k = \pm i\kappa\sqrt{a}$. Нули у (16) могут возникнуть и из-за второго множителя, который можно рассматривать как кубический многочлен относительно $k^2$. Можно показать, что при всех допустимых концентрациях ионов корни такого кубического уравнения являются отрицательными.

Таким образом, все особые точки выражения (15), являющиеся простыми полюсами, расположены на мнимой оси. Введем теперь комплексную переменную $z$, такую, что Re $z$=$k$, и рассмотрим интеграл в комплексной плоскости по замкнутому контуру, состоящему из отрезка действительной оси $[-R,R]$ и полуокружности $C_R$ радиуса $R$ с центром в начале координат, внутри которого находятся особые точки функции (15), расположенные в верхней полуплоскости.

Как известно, такой интеграл определяется вычетами $r_n$ подынтегральной функции в этих особых точках, т. е.

$$\oint dzz\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(z)\exp(izr) = \int_{-R}^{R} dkk\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(ikr) +$$

$$+\int_{C_R} dzz\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(z)\exp(izr) = 2\pi i\sum_{n=1}^{4} r_n\,. \qquad (18)$$

Значение интеграла не изменится при любой деформации контура, лишь бы особые точки всегда оставались внутри него. Поэтому перейдем в (18) к пределу $R \to \infty$. Интеграл по полуокружности $C_R$ при этом обратится в нуль в силу леммы Жордана и, следовательно,

$$\int_{-\infty}^{\infty} dkk\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(k)\exp(ikr) = 2\pi i\sum_{n=1}^{4} r_n =$$

$$= 2\pi i\sum_{n=1}^{4}\lim_{z\to iz_n} z\widetilde{\Omega}_{\mu\nu}(z)\exp(izr)(z - iz_n)\ , \quad (19)$$

где все значения $z_n$ действительны и положительны.

Из (19) следует, что все вычеты пропорциональны $\exp(-z_n r)$, и поэтому оригиналы потенциалов средних сил, как это следует из (13), будут содержать множители $\exp(-z_n r)/r$, вследствие чего корреляционные функции (5) окажутся короткодействующими: кулоновское взаимодействие, фигурировавшее в (4), после сделанных преобразований оказалось представленным в экранированном виде.

Равенства (15) в действительности являются нелинейными уравнениями для величин $\Omega$. Они решались численно. Все ионы считались твердыми сферами диаметром $\sigma = 4\,\mathring{A}$. Поскольку потенциал взаимодействия между частицами является суммой короткодействующей и кулоновской частей, входящая в (1) производная в силу выбранной модели твердых сфер содержит в качестве слагаемого дельта-функцию $\delta(r-1)$ (расстояние выражено в единицах $\sigma$), снимающую интегрирование, в результате чего соответствующий вклад в давление определяется так называемыми контактными значениями радиальных функций $g_{\mu\lambda}(1)$.

Вклад от кулоновской составляющей находится численным интегрированием. Расчеты проводились при $T = 300^{\circ}$ K и $\varepsilon = 80$ и их результаты отражены на рисунке.

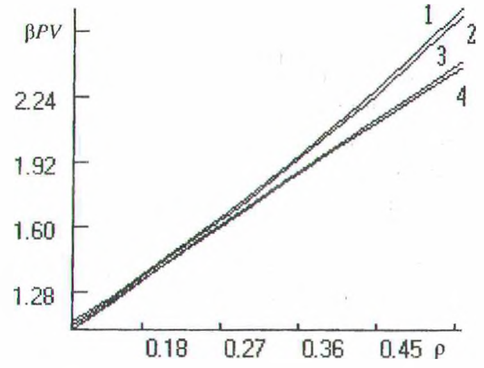


Рисунок: 1 – $n$ = 0.01; 2 – $n$ = 0.1; 3 – $n$ = 0.3; 4 – $n$ = 0.33

Здесь представлена зависимость фактора сжимаемости от безразмерной плотности $\rho = N\sigma^3/V$ при различных значениях концентрации двухвалентных ионов. Форма кривых находится в удовлетворительном согласии с экспериментальными данными (см. [5]).

## Литература

1. Белов В.В. Структурные свойства трехкомпонентной модели сильного электролита // Труды БГТУ. Сер. VI. Физ.-мат. науки и информ. – 2003. – Вып. XII. – С. 53–57.

2. Хилл Т. Статистическая механика. – М.: ИЛ,1960. – 485 с.

3. Белов В.В. Новые интегральные уравнения для систем с кулоновским взаимодействием // ДАН БССР, 1988. – Т. 32, № 10.– С. 899–902.

4. Обен Ж.-П., Экланд И. Прикладной нелинейный анализ. – М.: Мир, 1988. – 510 с.

5. Юхновский И.Р., Головко М.Ф. Статистическая теория классических равновесных систем. – Киев: НАУКОВА ДУМКА, 1980. – 372 с.