

Экранирующие свойства чистой воды и ее разбавленных растворов

В. Шикин¹⁾

Институт физики твердого тела РАН, 142432 Черноголовка, Россия

Поступила в редакцию 6 апреля 2023 г.

После переработки 31 июля 2023 г.

Принята к публикации 1 августа 2023 г.

Предлагается описание экранирующих свойств воды и ее разбавленных растворов в рамках статистики, трактующей поведение слабо проводящей жидкости в рамках теории обратимых химических реакций с общим названием “Ионные равновесия”. Ее модификация дает возможность качественно правильно объяснять наблюдаемые детали в поведении экранирующих свойств разбавленных водных растворов, включая предельный случай чистой воды.

DOI: 10.31857/S123456782317007X, EDN: jzwscpe

Чистая вода (*aqua*) – типичный амфотерный электролит с известной равновесной характеристикой $K_{aq}(T)$, называемой “ионное произведение воды” (амфотерность электролита в электрохимии означает принадлежность растворителя к разряду собственных в статистике полупроводников). Согласно данным известной монографии [1]

$$\log_{10} K_{aq} = \frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 * T, \quad (1)$$

$$A_1 = 4471.33 \text{ K}, \quad A_2 = -6.0846, \quad A_3 = +0.017053.$$

Определение $\log_{10} K_{aq}$ (1) входит эталонной частью в pH – классификацию водных растворов слабых кислот и щелочей. Аккуратность в определении констант A_i из (1) свидетельствует об уверенности авторов [1] в согласованности разных методик, используемых для их оценки.

Экспериментально показано (см., к примеру, [2, 3]), что вода, заполняющая объем плоского конденсатора с блокирующими электродами способна полностью экранировать внешнее электрическое поле в широком интервале управляющей разности потенциалов $0 < V \leq V_{crit}$ на электродах конденсатора. Здесь V_{crit} – критический порог, отвечающий появлению пробойных явлений на границе металл–электролит. Примеры поведения полного заряда $Q(t)$ аккумуляционного слоя, возникающего на одной из таких поверхностей, собраны на рис. 1 (см. [2, 3]). Цикл измерений состоит из двух частей. В момент времени $t = 0$ на управляющие электроды “1”, “2” плоского конденсатора, заполненного электролитом (водой), подается фиксированная разность

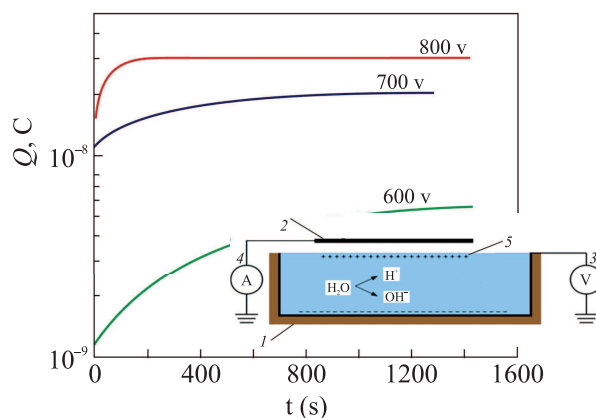


Рис. 1. (Цветной онлайн) Поведение $Q(t)$ в плоской ячейке с водой. Управляющий электрод “2” разделен с электролитом в ванне тонкой диэлектрической прослойкой (ячейка с “запертыми электродами”). Разность потенциалов на электродах “1”, “2” пробегает значения: 600, 700, 800 В. На вставке: 1 – металлическая кювета с водой; 2 – верхний металлический электрод, образующий вместе с металлом “1” плоский конденсатор; 3 – вольтметр, фиксирующий наличие разности потенциалов V между пластинами конденсатора; 4 – прибор (кулонометр), фиксирующий через данные относительно $Q(t)$ электростатические изменения аккумуляционного происхождения в объеме конденсатора; 5 – схематическое положение аккумуляционного слоя вдоль границы металл–электролит

потенциалов V (прибор “3”). Появление возмущения в объеме конденсатора ведет к разделению зарядов в электролите с образованием аккумуляционного слоя на границе металл “2” – электролит (электрод “2” находится в омическом контакте с ванной). Электростатическая перестройка в объеме конденсатора сопровождается притоком зарядов $Q(t)$ извне, про-

¹⁾e-mail: shikin@issp.ac.ru

порциональным степени экранирования возмущения V аккумуляционными полями, что и фиксируется прибором A за номером “4”. Выход кривых $Q(t)$ на плато, независимые от времени, отвечает полной экранировке внешнего поля собственными зарядами электролита.

В критических условиях $|V| \geq V_{\text{crit}}$ этот заряд перестает стремиться к насыщению, начиная квазилинейно расти со временем (пробойные явления, см. [3]). Сами значения V_{crit} определяются равновесными характеристиками электролита, включая статические значения его диэлектрической постоянной. Для условий рис. 1 $V_{\text{crit}} \leq 900$ В.

Описание экранирующих свойств воды как собственного электролита предлагается в данной заметке. При этом информации (1) недостаточно для количественных заключений о масштабах явления. Нужна мотивированная статистика, определяющая поведение $aqua$ -ионов во внешнем электрическом поле.

А. Для начала естественно обсудить имеющиеся расчеты экранирующих свойств симметричного (1 : 1) электролита, ближайшего по кулоновским свойствам чистой воде. В рамках формализма имени Льюиса, Рэндла, Дебая, Хюккеля [4, 5] (детали см. к примеру, в руководствах [1, 6–10]) речь идет о совместном решении уравнения Пуассона с определением электрохимического потенциала $\mu_{\pm}$ в форме

$$\mu_{\pm} = e_{\pm}\varphi + T \ln A_{\pm}, \quad (2)$$

где $A_{\pm}$ – так называемые активности объемных плотностей $N_{\pm}^d$ -ионов, возникающих от распадов ($AB \leftrightarrow A_+ + B_-$) легирующей примеси заданной плотности N_d . Теория Дебая, Хюккеля [5] дает возможность найти явный вид функций $A_{\pm}$, если речь идет об электролите в классических условиях $\langle V_c \rangle \leq T$, и распады доноров AB реализуются на 100 %. Здесь $\langle V_c \rangle$ – средняя кулоновская энергия взаимодействия между ионами, либо во внешнем поле, T – температура.

С учетом (2) для ячейки рис. 1, оформленной в виде плоского конденсатора, заполненного (1 : 1) электролитом, речь идет о системе определений

$$\Delta\varphi = -\frac{4\pi e^2}{\epsilon} \sum_a z_a N_a, \quad \varphi(z=0) = V, \quad \varphi(z \gg \lambda_D) \rightarrow 0, \quad (3)$$

$$N_a(z) = N_{a0} \exp(-z_a e \varphi). \quad (4)$$

Здесь ϵ – диэлектрическая постоянная растворителя (воды), z_a – величина и знак заряда данного типа, N_{a0} – объемная плотность компонент (1 : 1) электролита, отвечающая их значениям вдали от управляющих электродов, там где потенциал $\varphi(z) \rightarrow 0$.

Определение дебаевской длины λ_D , использованное в этом условии, содержится в формулах (5).

Как следствие в линейном по $e\varphi/T \leq 1$ приближении

$$\Delta\varphi = \kappa_D^2 \varphi, \quad \kappa_D^2 = \frac{4\pi e^2}{\epsilon T} \sum_a N_{a0} z_a^2, \quad e \sum_a z_a N_{a0} = 0, \quad (5)$$

где κ_D – обратная дебаевская длина λ_D . В определениях (5) использованы соотношения (3), (4), неравенство $e\varphi/T \leq 1$ и требование общей нейтральности газа $e \sum_a z_a N_{a0} = 0$.

Согласно (5), в формировании длины λ_D участвуют не только константы N_{a0} , но и требования (2), (4) (управление свойствами фракций $N_a(z)$ в рамках статистики Больцмана). Плотности протонов N_+ и гидроксидов OH_- , возникающие в растворе за счет обратимой реакции $H_2O \leftrightarrow (H_+ + OH_-)$, такой статистике не подчиняются. В самом деле, закон (1) в терминах N_+ и N_- дает представление о свойствах произведения фракций протонов N_+ и гидроксидов OH_- : $K_{aq}(T) \propto (N_+ \times N_-)$. Другими словами, в любом водном растворе их произведение есть величина постоянная, независимо от степени легирования раствора “слабыми” примесями (слабыми кислотами, либо щелочами) объемной плотности N_d . В то же время, каждая из составляющих заряженного раствора испытывает влияние N_d легирования (см. ниже формулы (6), (7)): $N_+ \rightarrow N_+(T, N_d)$ и $N_- \rightarrow N_-(T, N_d)$. Как следствие, химическая часть $\zeta_{\pm}$ электрохимического потенциала протонов H_+ и гидроксидов OH_- не есть простая функция $\zeta_{\pm} \propto \ln N_{\pm}$, как это полагается в (2), (4). Кроме того, общим правилом для легирующей фракции раствора является сохранение полного количества N примесных частиц

$$N = \int N_d(\mathbf{r}) d^3\mathbf{r} = \text{const.}$$

Составляющие N_+ и гидроксидов OH_- такими свойствами не обладают.

Резюмируя, механизм (2)–(5) имеет лишь качественное отношение к интересующему нас определению длин экранирования $\lambda_0^{\pm}$ в чистой воде. Участие собственных ионов в экранировке внешних полей согласованно трактуется формулами теории обратимых химических реакций с общим названием “Ионные равновесия”. Эта статистика, фигурирующая во многих руководствах по тематике, начиная с Гиббса, наиболее полно представлена в книге Батлера [9]. Ее модификация, намеченная в [3, 11] и позволяющая ввести в обиход понятие энергии Ферми в запрещенной зоне воды, использует глубокую аналогию про-

исходящего в разбавленных электролитах со статистикой легированных полупроводников [12].

В. В слабо проводящих средах выполняется ряд универсальных термодинамических соотношений, имеющих место в разбавленных заряженных растворах и кристаллических полупроводниках одновременно. Существование эмпирической базы для сопряжения оказывается достаточным в построении феноменологической статистики разбавленных заряженных растворов (энергостатистики). Речь идет о так называемых константах диссоциации в теории обратимых химических реакций для растворов разного состава [1, 6, 7, 9, 14, 15]. В частности, нас интересует ионное произведение воды с константой диссоциации $K_{aq}(T)$ (1) и закон Освальда с константой диссоциации $K_d(T)$. Обе константы: $K_{aq}(T)$ и $K_d(T)$ – доступны измерениям с хорошей точностью (см. [1, 6, 7, 9]) и в обсуждаемой феноменологии считаются известными. На этой почве можно предложить систему определений в описании свойств разбавленных электролитов, коррелирующих с основными формулами электрон-дырочной статистики для кристаллических полупроводников. Использование отмеченного взаимосоответствия с участием констант $K_{aq}(T)$ и $K_d(T)$ и составляет основу процедуры сопряжения (детали см. [3, 11] и Приложение).

Согласно [3, 11], разбавленный раствор уксусной кислоты (пример, удобный для иллюстраций общих закономерностей) обладает свойствами слабо легированного полупроводника n -типа. Схема энергетических уровней представлена на рис. 2. Все энергии отсчитываются от потолка валентной зоны. Протоны H_+ условно заполняют нижнюю часть зоны проводимости, гидроксилы именуемые антипротонами OH_- , заполняют верхнюю часть валентной зоны. Уксусная кислота, легирующая воду избыточными протонами, играет роль донорной добавки. Числа на схеме берутся из экспериментальных данных. Для воды ширина запрещенной зоны $E_g \simeq 10250$ К. Положение донорного уровня обозначено на рис. 2 через E_2 . “Разность” $E_d = (E_g - E_2) \simeq 2690$ К. Акцепторы на уровне E_1 в задаче о свойствах разбавленного раствора слабой кислоты отсутствуют.

Поведение уровня Ферми E_F в запрещенной зоне E_g собственного электролита (воды) для разбавленного водного раствора следует из решения трансцендентного уравнения (6) относительно E_F , возникающего из требования локальной нейтральности в объеме слабо легированного электролита

$$N_+ = N_- + N_d^-, \quad (6)$$

$$N_+ \simeq N_+^0 \exp[(E_F - E_g)/T], \quad (7)$$

$$N_- \simeq N_-^0 \exp[(-E_F)/T],$$

$$N_d^- = \frac{N_d}{1 + \exp(E_F - E_2)/T}. \quad (8)$$

Здесь, как и выше, N_+ – объемная плотность протонов H_+ , N_- – объемная плотность анти-протонов (гидроксила) OH_- , N_d – объемная плотность легирующей примеси), N_+^0 и N_-^0 – феноменологические константы, требующие определения. В этой процедуре принимают участие упомянутые выше условия сопряжения.

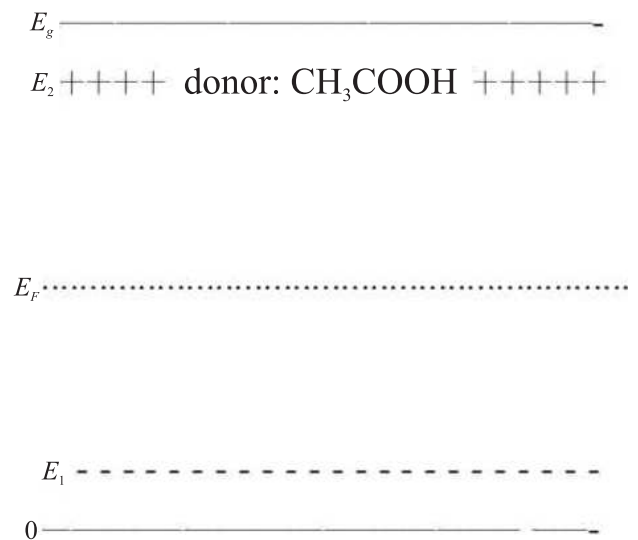


Рис. 2. Энергетический спектр воды. E_1 , E_F , E_2 , E_g – уровень акцептора, положение уровня Ферми, уровень донора, ширина запрещенной зоны – соответственно. Все энергии отсчитаны от потолка валентной зоны

Пользуясь намеченным в [3, 11] алгоритмом и данными [1, 6] относительно констант $K_{aq}(T)$, $K_d(T)$, находим численные значения плотностей N_+^0 и N_-^0 для пары вода–уксус. Соответствующая программа действий детализирована в Приложении и ведет к результатам, собранным на рис. 3. В статистике [3, 11] так же, как и в [12, 13], эти данные должны быть универсальными, возникающими из обработки информации [1, 6] для любых пар: вода–слабая кислота.

С. Располагая формулами (6)–(8), возвращаемся к определению длин экранирования $\lambda_0^\pm$ для чистой воды. С этой целью надо заменить больцмановское условие стационарности (3) общими требованиями на потоки $j_{\pm}^{aq}$, значения которых в равновесии должны быть нулевыми на всей оси OZ

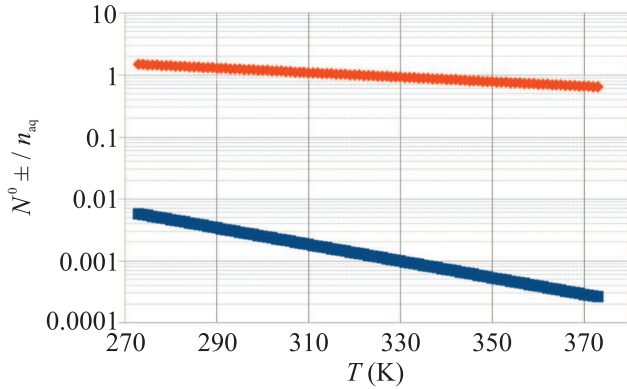


Рис. 3. (Цветной онлайн) Информация относительно численных значений плотностей $N_+^0(T)$ (красная линия) и $N_-^0(T)$ (синяя линия), отнесенные к плотности воды n_{aq} для пары вода–уксус

$$j_{\pm}^{aq}(z) = 0, \quad \text{или,} \quad e_{\pm} N_{\pm}^{aq}(z) \varphi(z) + \frac{\partial E_F}{\partial N_{\pm}^{aq}} \frac{\partial N_{\pm}^{aq}}{\partial z} = 0, \quad (9)$$

где производные $\partial E_F / \partial N_{\pm}^{aq}$ вычисляются с помощью формул (7). Кроме того, надо иметь в виду, что при заданном внешнем поле потоки $j_{\pm}^{aq}$ направлены в разные стороны.

Как следствие, линеаризованное по φ уравнение Пуассона сводится к виду (как и в формулах (5)),

$$\frac{d^2 \varphi}{dz^2} \simeq +\varphi / \lambda_{aq}^2, \quad \lambda_{aq}^{-2} = \frac{4\pi e^2}{\epsilon_{aq} T} (N_+ \times N_-)^{1/2},$$

$$N_+ \times N_- = N_+^0 \times N_-^0 \exp(-E_g/T). \quad (10)$$

Здесь учтено, что $\lambda_0^+ = \lambda_0^- = \lambda_0^{aq}$; численные значения N_+^0 и N_-^0 представлены на рис. 3.

Резюмируя, длина $\lambda_0^{\pm}$ из (10) не зависит от N_d . Длина λ_D из (5), напротив, чувствительна к плотности доноров: $\lambda_D \propto N_d^{-1/2}$. Эта разница вполне осязаема и заслуживает специального внимания с учетом информации, собранной ниже при обсуждении формул (17)–(23). Здесь же отметим, что в газовых условиях

$$N_d \lambda_{aq}^3 \ll 1, \quad (11)$$

для легированных полупроводящих сред (кристаллических и жидких) характерно специальное “гранулированное” состояние. Каждый из доноров (акцепторов) в этой ситуации ионизирован практически на 100 % (свойства закона Освальда). Но перемещаясь с локальных уровней схемы рис. 2 в зону проводимости, донорные свободные заряды остаются локализованными в экранирующих шубах каждого из заряженных центров N_d , не пополняя фракции подвижных ионов [16].

Формально отдельная гранула имеет “дебаевскую” структуру (подробнее см. формулы (19), (20))

$$\varphi_a(r) = e \frac{\exp(-\kappa_{aq} r)}{r}, \quad (12)$$

с величиной $Z = 1$ и $\lambda_{aq} \equiv \kappa_{aq}^{-1}$ из (10) взамен κ_D (5), (19).

Другие примеры, иллюстрирующие свойства “гранулированного” состояния легированных полупроводящих сред, собраны ниже.

Д. Показателен эффект Вагнера, Онсагера, Самараса [17, 18] о наблюдаемом (см. к примеру [14]) влиянии конечной плотности легирующей примеси в электролите на поверхностное натяжение границы жидкость–пар. Основные формулы этой теории суть

$$F_{\text{вос}}^{\odot}(z) \simeq F_{\epsilon}(z) \exp(-2z/\lambda_{aq}),$$

$$F_{\epsilon}(z) = -\frac{Q^2(\epsilon_1 - \epsilon_2)}{4\epsilon_1(\epsilon_1 + \epsilon_2)z^2}. \quad (13)$$

Величина ϵ_1 отвечает среде, в которой находится пробный заряд, знак $(\epsilon_1 - \epsilon_2) > 0$ отвечает отталкиванию ($F_{\epsilon}(z) > 0$), λ_0 из (10). Сами авторы [17, 18] использовали в показателе экспоненты длину λ_D , нарушая стройность рассуждений при $N_d \rightarrow 0$. Согласно (13) каждый из заряженных доноров полностью экранирован в объеме электролита (вдали от границы раздела), утверждение, прекрасно коррелирующее с информацией (12).

Задача о легировании удачно сопрягается со статистикой *DLVO*-коллоидных растворов [19, 20]. Разница в структурах кластеров сводится к замене борновского радиуса a_b донора на затравочный радиус $R_0 \geq a_b$ заряженного ядра *DLVO*-коллоида. При этом газовое требование (11) преобразуется в неравенство (14)

$$N_{\odot}(R_0 + \lambda_0)^3 < 1, \quad N_{\odot} \equiv N_d. \quad (14)$$

Здесь $N_{\odot}$ – равновесная плотность *DLVO*-коллоидов в объеме полиэлектролита.

Формула (14) качественно универсальна, допускающая варьирование радиуса ядра от атомных размеров кластера, когда затравка R_0 имеет масштаб атомного, до типичных размеров *DLVO*-коллоидов [19, 20] с размерами $R_0 \geq \lambda_0$. Ясно, что, как и в (11), требование (14) может содержать экранирующей составляющей лишь длину $\lambda_0 \equiv \lambda_0^{aq}$.

Зададимся вопросом об осмотическом давлении $\Pi(N_{\odot})$ в газовой среде с параметрами (14). Практика работы с *DLVO* коллоидными средами позволяет трактовать ее свойства в терминах, присущих

слабо неидеальным газам. 3Д уравнение состояния, определяющее зависимость осмотического давления $\Pi_{\text{bulk}}(\phi)$ в газе коллоидных сфер от безразмерной концентрации ϕ , имеет вид [21–23]

$$\frac{\Pi_{\text{bulk}}(\phi)V_{\odot}}{T\phi} = \frac{1 + \phi_* + \phi_*^2 - \phi_*^3}{(1 - \phi_*)^3} \quad (15)$$

$$\phi = N_{\odot}V_{\odot}, \quad \phi_* = \phi(1 + \lambda_0/R_0)^3, \quad V_{\odot} = 4\pi R_0^3/3. \quad (15a)$$

Здесь $\phi = N_{\odot}V_{\odot}$ – безразмерная, однородная плотность коллоидов, $V_{\odot}$ – объем отдельного коллоида, ϕ_* – эффективная *volume fraction* с учетом экранирующей шубы, покрывающей ядро DLVO-коллоида (в определении уровня легирования $N_{\odot} \equiv N_d$, определение ϕ коррелирует с (11), (14)).

Очевидно, уравнение состояния (15) слабо неидеально в меру $\phi \leq 1$, непрерывно “скатываясь” к идеалу в пределе $\phi \ll 1$. Этот результат подчеркивает вторичность взаимодействия между экранированными донорами (коллоидами) в формировании конечных продуктов диссоциации. В нашем случае формула (15) говорит о том, что с ростом плотности в область $\phi = N_{\odot}V_{\odot} \leq 1$ осмотическое давление $\Pi(N_{\odot})$ растет. Эксперимент [24, 25] по рассеянию рентгеновских лучей на разбавленных коллоидных растворах подтверждает предсказания (15).

В условиях (14) DLVO-коллоиды, оставаясь интегрально нейтральными, линейно (пока $\phi \ll 1$) меняют объемную проводимость $\sigma(\phi)$ коллоидного раствора

$$\frac{\sigma(\phi)}{\sigma_0} = 1 + \frac{3(\sigma_{\odot}/\sigma_0 - 1)\phi}{\sigma_{\odot}/\sigma_0 + 2 - (\sigma_{\odot}/\sigma_0 - 1)\phi}, \quad (16)$$

где $\sigma_{\odot}$ – эффективная проводимость включения, σ_0 – проводимость жидкой матрицы, ϕ – безразмерная плотность (*volum fraction*) коллоидной суспензии,

Предсказания (16), восходящие к результатам Максвелла [26], убедительно проявляют себя в транспортных экспериментах [27–30].

Е. Нарастивая плотность $N_{\odot}$, переходим в область

$$N_{\odot}(R_0 + \lambda_0)^3 \geq 1, \quad (17)$$

альтернативную (14). При этом газовая трактовка (15) свойств заряженного раствора теряет точность. Дебаевские шубы соседних ионов начинают перекрываться между собой, и надо работать в рамках статистики Дебая, Хюккеля [5, 14].

Корреляционная часть E_{cor} энергии кулоновски взаимодействующего газа имеет вид

$$E_{\text{cor}} = \frac{V}{2} \sum_a e z_a n_{ao} \varphi_a. \quad (18)$$

Здесь z_a – кратность заряда, n_{ao} – равновесная плотность данного сорта зарядов (не обязательно ионов), φ_a – потенциал поля, действующего на заряд a -го сорта со стороны остальных зарядов, V – объем системы.

Для расчета потенциалов φ_a используется схема рассуждений [5, 14], дающая возможность свести локальное значение потенциала $\varphi_a(r)$ с центром на заряде $e z_a$ к выражению, следующему из уравнения (5)

$$\begin{aligned} \varphi_a(r) &= e z_a \frac{\exp(-\kappa_D r)}{r}, \\ \kappa_D^2 &= \frac{4\pi e^2}{T} \sum_a n_{ao} z_a^2, \\ \sum_a e z_a n_{ao} &= 0, \end{aligned} \quad (19)$$

где, как и в (5), κ_D – обратная дебаевская длина.

Разлагая потенциал $\varphi_a(r)$ (19) в ряд при малых $\kappa_D r$, найдем

$$\varphi_a(r) \simeq \frac{e z_a}{r} - e z_a \kappa_D + \dots \quad \varphi_a = -e z_a \kappa_D \quad (20)$$

Опущенные члены обращаются в нуль при $r \rightarrow 0$. Первое слагаемое есть потенциал собственного иона. Второй же член имеет смысл потенциала, создаваемого окружающими ионами в точке нахождения данного иона. Другими словами, определение φ_a из (18) имеет смысл: $\varphi_a = -e z_a \kappa$.

Как следствие, энергия E_{cor} принимает вид

$$E_{\text{cor}} = \frac{V}{2} \kappa_D r e^2 \sum_a z_a^2 n_{ao} \quad (21)$$

или с использованием $N_a = n_{ao}V$, где V – объем, занимаемый ансамблем частиц N_a ,

$$E_{\text{cor}} = -e^2 \sqrt{\frac{\pi}{TV}} \left(\sum_a n_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (22)$$

Пересчет результата (22) на давление P дает (см. [14])

$$P = \frac{NT}{V} - \frac{e^3}{3V^{3/2}} \sqrt{\frac{\pi}{T}} \left(\sum_a n_a z_a^2 \right)^{3/2}. \quad (23)$$

Корреляционная поправка кулоновского происхождения к идеальному давлению оказывается отрицательной.

Результаты (22), (23) подтверждены в свое время более продвинутыми исследованиями [31], что

позволяет говорить о реальном “водоразделе” между свойствами очень разбавленных (“гранулированных”) и разбавленных электролитов. В первом случае речь идет о персональной экранировке собственными ионами воды каждого из легирующих доноров (либо ядер *DLVO*-образований) в ситуации, обеспечивающей выполнение неравенства (14). В этих условиях разбавленный раствор статистически демонстрирует свойства слабо неидеального газа имени Ван-дер-Ваальса с уравнением состояния в форме (15) и длиной экранировки λ_0^{aq} (10). Дебаевская длина экранирования $\lambda_D \propto n_d^{-1/2}$ (5), (19) в этой области превосходит значения λ_0^{aq} и не участвует (как и вся статистика Дебая, Хюккеля [5]) в определении свойств “гранулированного” газа. Разложения вида (20) имеют смысл в условиях $R_0 \leq \lambda_D$. Это говорит о том, что статистика Дебая, Хюккеля [5] вообще не пригодна для *DLVO*-коллоидов с $R_0 \geq \lambda_D$.

Альтернатива возникает в условиях

$$\lambda_D \mapsto \lambda_0^{aq}, \quad (24)$$

когда, уменьшаясь со стороны малых n_d , длина λ_D приближается к значению λ_0^{aq} , и экранирующие оболочки гранулированных коллоидов начинают перекрываться между собой. Разложение (20) имеет смысл в условиях $R_0 \leq \lambda_D$. Для “боровских” доноров, дебаевский газ остается идеальным, если корреляционная поправка (21), (22) мала на фоне идеальной составляющей. Это требование обычно трактуется с использованием параметра Γ (см. определения (3), использованные выше)

$$\Gamma \simeq \tilde{V}_c/T \leq 1, \quad \tilde{V}_c \simeq e^2/\epsilon r_s \quad (25)$$

где r_s среднее расстояние между кулоновскими центрами. В нашем случае неравенство (25) сводится к форме

$$n_d \lambda_D^3 \leq 1, \quad (26)$$

где λ_D^3 – дебаевская длина из (5), (19). С учетом $\lambda_D \propto n_d^{-1/2}$ неравенство (26) служит ограничением снизу на плотность n_d . В области $n_d \rightarrow 0$ экранировка мелких доноров реализуется (согласно (12)) с помощью длины λ_0^{aq} . А неравенство (26) преобразуется в требование (11).

Дебаевский газ Ван-дер-Ваальса с уравнением состояния в форме (23) альтернативен своими свойствами газу (15), (15а), подчеркивая разницу между очень разбавленными в условиях (14) и просто разбавленными, если имеет место ситуация (17), слабыми заряженными растворами.

Продолжая тему корреляций, обратимся к работе [32] с общим названием “Экранировка электрического поля в воде” и гипотезой о возможном усложнении

процесса диссоциации молекул H_2O в чистой воде. Согласно этой работе, вода в жидком состоянии сохраняет структурные корреляции, широко представленные во льду. Как следствие, в распадах молекул воды присутствуют не две, а четыре заряженные компоненты: гидроксоний H_3O^+ с зарядом $+0.62e$, гидроксил OH^- с зарядом $-0.62e$ и, дополнительно, корреляционные осколки со своей энергией активации. Среди них: дефекты D с зарядом $+0.38e$ и дефекты L с зарядом $-0.38e$. Усложнение процесса диссоциации заметно влияет (по мнению авторов [32]) на эффективную длину экранирования и корректирует в нужную сторону значение статической диэлектрической постоянной ϵ_{aq} чистой воды. Как известно, микрорасчет ϵ_{aq} дает для воды при комнатном значении $\epsilon_{aq} \simeq 50$, вместо наблюдаемой $\epsilon_{aq} \simeq 80$ (см., к примеру, [33]).

Но если D, L -фрагментация собственных ионов отражается на свойствах ϵ_{aq} , она же должна влиять и на температурную зависимость коррелятора $K_{aq}(T)$. Однако, в существующей форме закономерность (1) однозначно говорит об отсутствии D, L -усложнений в распадах $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow (\text{H}^+ + \text{OH}^-)$. Обработка данных (1) с использованием языка (6)–(8) обнаруживает лишь один канал распада молекул H_2O на заряженные фрагменты с энергией активации $E_g \simeq 10250 \text{ K}$, играющую роль ширины запрещенной зоны собственного электролита (детали см. Приложение с экспериментальной поддержкой параметрами для уксуса и конечными результатами, собранными на рис. 2, 3, 1А). Никаких уточнений в структуре коррелятора $K_{aq}(T)$ (1) литература по тематике за последние полвека не содержит (точнее, автору они неизвестны).

Г. Совокупность данных рис. 1 интересна не только асимптотиками $Q(t \rightarrow \infty)$ для разных значений V управляющего напряжения на электродах конденсатора. Электрохимическая литература полна сообщениями о релаксационных явлениях вида $Q(t)$, сопровождающих кинетику образования аккумуляционных слоев в схемах вида рис. 1 с участием электролитических конденсаторов. В подробной обзорной работе [34] с ретроспективой вплоть до начала 1900-х обсуждается современное положение дел с релаксационными явлениями в ячейках с “запертыми концами” вида рис. 1 (в основном, численными средствами). Из вопросов по существу эта деятельность берется ответить на вопрос, почему характерные релаксационные времена τ_{relax} для $Q(t)$ -кинетики водных электролитов заметно длиннее стандартного времени релаксации $\tau_{\text{Maxw}} \sim \sigma_{aq}^{-1}$. Напомним, что для воды при комнатном $\sigma_{aq}^{-1} \leq 10^{-3} \text{ с}$. Здесь же по-

лезно указать масштабы характерного, вращательного времени Дебая $\tau_{deb} \leq 10^{-8}$ с в физике полярных, жидких диэлектриков. В то же время типичные времена для $Q(t)$ на рис. 1 имеют масштаб $\tau_{relax} \sim (10^2 - 10^3)$ с. Часть задач из [34], исследованных, в основном, численными средствами, решена аналитически в работах [35–38].

Относительно недавно наметился повышенный интерес к поведению *DLVO*-коллоидов вблизи границы металл–электролит (см., к примеру, [39]). Привлечение к трактовке возникающих здесь результатов идей Вагнера, Онсагера, Самараса [17, 18] реализовано в работе [40].

Резюме. Предложено согласованное определение экранирующей длины λ_{aq} (10) для воды и ее разбавленных растворов с использованием статистики, трактующей поведение слабо проводящей жидкости как собственного полупроводника. В рамках формализма введено понятие об очень разбавленных (гранулированных) заряженных растворах без перекрытия в условиях (14) экранирующих “шуб” соседних заряженных доноров. Показано, что с нарушением требования (14) осмотическое давление $\Pi_{bulk}(\phi)$ меняет свои свойства с закономерности (15) на альтернативу (23), демонстрируя смену знака производной $\partial \Pi_{bulk}(\phi)/\partial \phi$. Такие детали в поведении осмотического давления доступны (и заслуживают) экспериментальной проверки. В последнее время резко возрос интерес к задачам с участием *DLVO*-коллоидов вблизи границы металл–электролит (см., к примеру, публикацию [39]). Использование в этой области результатов Вагнера, Онсагера, Самараса [17, 18] составляет содержание работы [40].

Автор благодарен Б. Тимофееву за обсуждение результатов работы и участие в расчетах вместе с оформлением графиков.

Приложение. Формулы сопряжения для раствора уксуса в воде

Поведение уровня Ферми E_F в запрещенной зоне E_g собственного полупроводника (воды) следует из решения трансцендентного уравнения (6) основного текста относительно E_F с привлечением требования локальной нейтральности в объеме легированного электролита (его дубль (A.1) приведен в Приложении для удобства)

$$N_+ = N_- + N_d^- \quad (A.1)$$

Здесь плотности N_+ , N_- определены формулами (7) основного текста, N_d^- – из (8), N_d – объемная плотность легирующей примеси, N_+^0 и N_-^0 – феноменологические константы, требующие определения.

К этой процедуре привлекаются упомянутые выше условия сопряжения.

Первое из них связано с произведением $(N_+ * N_-)$ (см. определения (7) основного текста). Это соотношение оказывается независимым от параметра E_F (общее свойство, имеющее место и в электрон-дырочной статистике [13])

$$N_+ \times N_- = N_+^0 N_-^0 \exp(-E_g/T). \quad (A.2)$$

Эта формула роднит ее своей структурой с определением константы $K_{aq}(T)$ в так называемом “ионном произведении воды” (см. [1, 6])

$$K_{aq} = \alpha_{aq}^2 (\text{моль/л})^2, \quad (A.3)$$

где α_{aq} – степень диссоциации молекул воды в распаде $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_+ + \text{OH}_-$.

Константа диссоциации K_{aq} тщательно измерена разными средствами (см. [1, 6]). В интересующем нас виде она представлена выражением (1) основного текста и (A.4) (для удобства)

$$\log_{10} K_{aq} = \frac{A_1}{T} + A_2 + A_3 * T, \quad (A.4)$$

$$A_1 = 4471.33 \text{ K}, \quad A_2 = -6.0846, \quad A_3 = +0.017053$$

из содержательной книги [1].

Реализуя намеченную программу, сопрягаем (A.2) и (A.4)

$$K_{aq}(T) \leftrightarrow N_+^* N_-^* \exp(-E_g/T), \quad N_+^* = \gamma N_+^0, \quad (A.5)$$

$$N_-^* = \gamma N_-^0, \quad \gamma = 1000/R,$$

рассчитывая на продвижение в определении констант N_+^0 и N_-^0 . При этом надо помнить о разных системах единиц, бытующих в определениях $K_{aq}(T)$ (A.4) (речь идет о единицах (моль/л)) и $N_+ \times N_-$ (A.2) (в определениях (6), (7) основного текста подразумевается система *CGSE*). Фактор γ в обозначениях N_+^* и N_-^* учитывает это обстоятельство. R – число Авогадро.

Желая согласованно использовать эмпирическую формулу (A.4), обезразмерим связь (A.5), вводя вспомогательную плотность n_*

$$n_* = (\text{один моль})/\text{л}, \quad (A.6)$$

так что

$$\tilde{K}_{aq}(T) = N_+^* N_-^* \exp(-E_g/T)/n_*^2, \quad (A.7)$$

$$\tilde{K}_{aq}(T) = K_{aq}(T)/n_*^2,$$

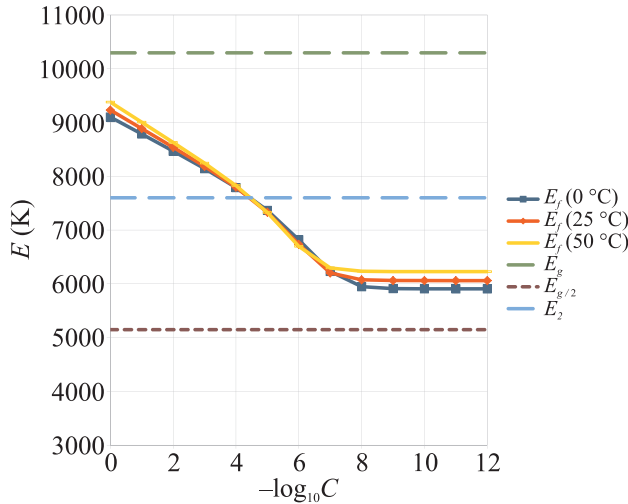


Рис. 1А. (Цветной онлайн) Энергия Ферми E_F (ордината в градусах Кельвина) для раствора уксуса в воде в функции от плотности доноров, т.е. примеси уксуса при разных температурах (темно-синий цвет – $T = 0^\circ\text{C}$; красный цвет – $T = 25^\circ\text{C}$; желтый цвет – $T = 505^\circ\text{C}$). В полупроводниках перемещения уровня Ферми по запрещенной зоне стимулируются вариациями температуры (см. [12]). В разбавленных растворах такие возможности лимитированы. Зато ничем не ограничены манипуляции с концентрацией доноров (уксуса), что и предпринято для иллюстрации свойства E_F . Из других обозначений, согласованных со схемой рис. 2: зеленый пунктир – положение дна зоны проводимости E_g ; коричневый пунктир отвечает середине запрещенной зоне, т.е. уровню $E_g/2$; голубой пунктир – положение уровня E_2 для уксуса в запрещенной зоне воды

и обе части (A.7) безразмерны.

Сравнение левой и правой сторон (A.7) с учетом (A.4) говорит о том, что константа A_1 из (A.4) имеет смысл энергетической щели в определении воды как собственного электролита,

$$2.3 \times A_1 = E_g^{aq} \simeq 10248 \text{ K}. \quad (\text{A.8})$$

Остатки формулы (A.7) связывают известные числа A_2 , A_3 с произведением $(N_+^* N_-^*)$.

$$-2.3(A_2 + A_3 T) = \ln \left[\frac{N_+^* N_-^*}{n_*^2} \right]. \quad (\text{A.9})$$

Как и ожидалось, первое из сопряжений, (A.7) определяет значение важного активационного параметра E_g^{aq} и связывает между собой величины эффективных значений N_+^* и N_-^* с числами A_2 , A_3 из определения (A.4) ионного произведения воды $K_{aq}(T)$.

Вторая связь между константами (N_-, N_+) и (K_{aq}, K_d) возникает асимптотически в зоне действия

приближения Освальда для статистики полупроводников n -типа и термодинамики разбавленных электролитов. С одной стороны, в области $N_d^- \gg H_+$ имеем из формул (6)–(8) основного текста (по аналогии с [13])

$$N_+ \simeq (2N_d N_+^0)^{1/2} \exp(-E_d/2T) \quad (\text{A.10})$$

с $E_d = (E_g - E_2)$.

С другой стороны, закон Освальда для разбавленных электролитов в форме [1, 6–9]

$$K_d = \frac{\alpha_d^2 C_d}{(1 - \alpha_d)},$$

где $[C_d]$ = моль/л, в пределе $\alpha_d = N_+/N_d \ll 1$ сводится к

$$\alpha_d^+ \simeq C_d^{-1/2} K_d^{1/2}. \quad (\text{A.11})$$

С целью дальнейшего использования (A.11) константа K_d снабжена индексом d .

Интересующее нас второе сопряжение, содержащее параметры (N_+^0, N_-^0) и (K_{aq}, K_d) , возникает сравнением формул (A.10), (A.11)

$$\left(\frac{2N_+^*}{N_d^*} \right)^{1/2} \exp(-E_d/2T) = C_d^{-1/2} K_d^{1/2},$$

$$N_d^* = \gamma N_d = C_d, \quad (\text{A.12})$$

или

$$(2N_+^*)^{1/2} \exp(-E_d/2T) = K_d^{1/2}. \quad (\text{A.12a})$$

Правильность избранного для сопряжения пути подчеркивается выпадением из (A.12a) параметра C_d . Кроме того, имеем в виду, что для водных растворов роль заряда, выбрасываемого с донора в зону проводимости играет положительная частица – протон.

Дальнейшее связано с эмпирическим представлением $K_d(T)$ [1]

$$-\log_{10} \tilde{K}_d(T) = +\frac{A_1^d}{T} + A_2^d + A_3^d T,$$

$$\tilde{K}_d(T) = K_d(T)/n_*, \quad (\text{A.13})$$

$$A_1 = 1170.48 \text{ K}, \quad A_2 = -3.1649, \quad A_3 = 0.013399. \quad (\text{A.13a})$$

Здесь где n_* – из (A.6), числа A_1^d , A_2^d , A_3^d , полученные в [1] для водного, разбавленного раствора уксуса.

Возводя обе части (A.12) в квадрат и пользуясь (A.13), находим для A_1^d связь

$$E_d^+ = 2.3 * A_1^d \simeq 2692 \text{ K} \quad (\text{A.14})$$

Остаток

$$\ln\left(\frac{2N_+^*}{n_*}\right) = -2.3(A_2^d + A_3^d T) \quad (\text{A.15})$$

дополнительно сопрягает N_+^* , N_-^* с числами $A_2^d + A_3^d$, в чем и хотелось убедиться.

Численные значения констант N_+^0 , N_-^0 , следующие из (A.9), (A.15), представлены на графиках рис. 3 основного текста. Энергия Ферми E_F из (6) с учетом данных для N_+^* , N_-^* “уксусного” происхождения (см. графики рис. 3), представлена на рис. 4.

1. R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
2. A. Levchenko, A. Likhter, D. Khramov, V. Gryaznova, and V. Shikin, *Low. Temp. Phys.* **41**, 590 (2015).
3. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, I. Chikina, В. Шикин *Физика низких температур* **45**, 965 (2019).
4. G. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGraw-Hill, N.Y., London (1923).
5. P. Debye and E. Huckel, *Phys. Z.* **24**, 185 (1923).
6. Г. Харнет, Б. Оуэн, *Физическая химия растворов и электролитов*, Издат. Инлит, М. (1952), 628 с.
7. С. Глестон, *Введение в электрохимию*, Иностранная Литература, М. (1951), 756 ср.
8. Р. Кубо, *Термодинамика*, Мир, М. (1970), 304 с.
9. Дж. Батлер, *Ионные равновесия*, Химия, Ленинград (1973), 446 с.
10. А. Ротинян, К. Тихонов, И. Шошина, *Теоретическая электрохимия*, Химия, Л. (1981), 423 с.
11. I. Chikina, *Low. Temp. Phys.* **48**, 661 (2022).
12. J. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, Pergamon Press, Oxford, London, N.Y., Paris (1962).
13. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, Физ-МатГиз, М. (1963), 696 с.
14. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*, Физматлит, М. (1995), 605 с.
15. И. Пригожин, Д. Кондепуди, *Современная термодинамика*, Мир, М. (2002), 462 с.
16. В. Шикин, *ЖЭТФ* **123**, 859 (2016).
17. С. Wagner, *Phys. Z.* **25**, 474 (1924).
18. L. Onsager and N. Samaras, *J. Chem. Phys.* **2**, 528 (1934).
19. B. Deryagin and L. Landau, *ZhETF* **11**, 802 (1941).
20. E. Verwey and J. Overbeek, *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids: The Interaction of Sol Particles Having an Electric Double Layers*, Elsevier, Amsterdam (1948).
21. N. Caranhan and K. Starling, *J. Chem. Phys.* **51**, 635 (1969).
22. E. Cousin, E. Dubois, and V. Cabuil, *Phys. Rev. E: Stat. Nonlinear Soft Matter Phys.* **68**, 021405 (2003).
23. E. Wanderman, A. Cebers, E. Dubois, G. Meriguet, A. Robert, and R. Penzynski, *Soft Matter* **9**, 11480 (2013).
24. R. Cabreira Gomes, A. Ferriera da Silva, W. Kouyate, G. Demouchy, G. Meriguet, R. Aquino, E. Dubois, S. Nakamae, M. Roger, J. Depeyort, and R. Perzynski, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, 16402 (2018).
25. K. Bhattacharya, M. Sarcar, T. Salez, S. Nakamae, G. Demouchy, and F. Cousin, *Chemengineering* **4**, 5 (2020).
26. J. Maxwell, *A Treatise of Electricity and Magnetism*, 3rd ed., Oxford University Press, London, UK (1892), v. 1, part II.
27. I. Lucas, S. Durand-Vidal, O. Bernard, V. Dahirel, E. Dubois, and J. Defreche, *Mol. Phys.* **112**, 1463 (2014).
28. T. Salez, B. Huang, M. Rietjens, M. Bonetti, C. Wiertel-Gasquet, M. Roger, and Cl. Filomeno, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, 9409 (2017).
29. I. Chikina, V. Shikin, and A. Varlamov, *Entropy* **22**, 225 (2020).
30. E. Sani, M. Martina, T. Salez, S. Nakamae, E. Dubois, and V. Peyre, *Nanomateriales* **11**, 1031 (2021).
31. А. Введенков, А. Ларкин, *ЖЭТФ* **36**, 1133 (1959).
32. М. Рыжкин, И. Рыжкин, А. Клюев, *Письма в ЖЭТФ* **110**, 112 (2019).
33. J.-P. Hansen and I. McDonald, *Theory of Simple Liquids*, third edition, Academic Press, Elsevier (2005).
34. Z. Martin, Z. Bazant, K. Thornton, and A. Ajdari, *Phys. Rev. E* **70**, 021506 (2004).
35. I. Chikina, S. Nazin, and V. Shikin, *Europhys. Lett.* **80**, 26003 (2007).
36. I. Chikina, S. Nazin, and V. Shikin, *Physica B* **460**, 129 (2015).
37. I. Chikina and V. Shikin, *Low Temp. Phys.* **46**, 1108 (2020).
38. I. Chikina, B. Timofeev, and V. Shikin, *Low Temp. Phys.* **47**, 611 (2021).
39. F. Nadal, F. Argoul, P. Hanusse, B. Pouligny, and A. Ajdari, *Phys. Rev. E* **65**, 061409 (2002).
40. I. Chikina, S. Nakamae, V. Shikin, and A. Varlamov, *Colloids Interfaces* **6**, 25 (2022).