Письма в ЖЭТФ, том 121, вып. 12, с. 987 – 995 

# Бинарные, кислотно-щелочные электролиты на водной основе

*В. Шикин*[1)]

*Федеральное государственное бюджетное учреждение науки,*
*Институт физики твердого тела имени Ю. А. Осипьяна РАН, 142432 Черноголовка, Россия*

Поступила в редакцию 31 марта 2025 г.
После переработки 31 марта 2025 г.
Принята к публикации 15 мая 2025 г.

В рамках феноменологической энергостатистики на примере бинарной смеси "кислота + щелочь + + вода" обсуждаются свойства разбавленных, компенсированных "слабых" электролитов. Введено на энергетическом уровне согласованное определение понятий: 'слабые" доноры и акцепторы. Сформулирован естественный критерий донор-акцепторного согласования, возникающий из анализа табличных данных относительно констант диссоциации $K_d(T)$ и $K_a(T)$ в законах Освальда для "слабых" кислот и щелочей (определение этих констант см. ниже по тексту). Подчеркнута основополагающая роль существования и возможностей наблюдения эффекта компенсации в бинарных электролитах при определении основных энергетических параметров феноменологической статистики разбавленных "слабых" растворов.

DOI: 10.31857/S0370274X25060207, EDN: RDKMEF

Практика работы с разбавленными монорастворами слабых кислот ( щелочей) говорит о том, что в распадах молекул легирующего вещества выполняются закон Освальда. Речь идет о выражении (1) для вероятности обратимого распада $\alpha$ отдельной молекулы $AB$ на составляющие $AB \leftrightarrow (A+B)$. (см. [1–3])

$$K_{2\to 1}(T) = \frac{\alpha^2 C}{1-\alpha}, \quad \alpha^+ = \alpha^-, \tag{1}$$

где $\alpha^{\pm}(C)$ определяется отношением числа ионизованных к полному числу нейтральными молекул-доноров, $C$ – концентрация доноров в молях на литр, $K(T)$ – константа ионизации, независящая от $C$ и серьезно зависящая от температуры $T$. Естественно, для кислот и щелочей константы диссоциации имеют разные значения: $K_d(T)$ – для кислот (доноров) и $K_a(T)$ – для щелочей (акцепторов).

В бинарных растворах кислотно-щелочные составляющие активно взаимодействуют между собой (обмен зарядами между фракциями в процессе титрования, достигающий 100 % в точке эквивалентности для данного раствора; терминология [4, 5]). Последовательное описание свойств заряженного раствора в зоне эквивалентности (ее определение см ниже, формулы (5)–(7)) с использованием свойств законов (1) для доноров и акцепторов (как это предлагается в [4, 5]) проблематично.

Легирование полупроводников аналогично процедуре титрования в практике жидких растворов с конкуренцией между донорами и акцепторами (эффекты компенсации, частичной, либо полной [6, 7]). В большинстве случаев явление выглядит паразитным (заряженные доноры и акцепторы связаны с решеткой и потому неподвижны, заметно влияя в худшую сторону на проводимость легированного образца).

Что касается бинарно легированных жидкостей, заряженные примеси разных знаков остаются подвижными, влияя на поведение заряженного раствора в процессе титрования. Энергостатистика заряженных растворов [8–10], имеющая много общего со статистикой полупроводников, содержит все необходимое для регулярного описания свойств заряженных, бинарных растворов. Детали этого формализма предлагаются в данной работе.

**A.** На количественном уровне статистика бинарного электролита формируется соотношениями (2)–(5), определяющими поведение уровня Ферми $E_F$ в запрещенной зоне $E_g$ собственного полупроводника (воды) в функции от плотности доноров $N_d$, акцепторов $N_a$, температуры $T$ и других внешних параметров задачи

$$N_a^+(T) + N_+(T) = N_-(T) + N_d^-(T) \tag{2}$$

$$N_+(T) \simeq N_+^0 \exp\left[(E_F - E_g)/T\right], \qquad N_-(T) \simeq N_-^0 \exp\left[(-E_F)/T\right], \tag{3}$$

$$N_d^-(T) = \frac{N_d}{1+\exp\left(E_F - E_2\right)/T}, \tag{4}$$

$$N_a^+(T) = \frac{N_a}{1+\exp\left(E_1 - E_F\right)/T} \tag{5}$$

[1)]e-mail: shikin@issp.ac.ru

Здесь $N_+(T)$ – объемная плотность протонов $H_+$, $N_-(T)$ – объемная плотность анти-протонов (гидроксила) $OH_-$, $N_d$ – объемная плотность легирующих доноров, $N_a$ – объемная плотность легирующих акцепторов. Схема использованных энергий приведена на рис. 1. $N_+^0$ и $N_-^0$ – феноменологические кон-

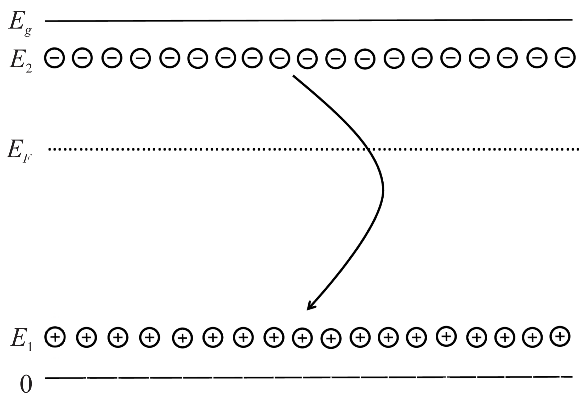


Рис. 1. (Цветной онлайн) Схема уровней в энергостатистике для разбавленных заряженных растворов с водным растворителем. Отсчет энергий от потолка валентной зоны. Стрелкой обозначен без.активационный переход протона $E_2 \leftrightarrow E_1$

станты, согласованно определяемые через константы диссоциации: $K_{aq}(T)$ из закона, называемого "Ионное произведение воды" и $K_d(T)$ в "законе Освальда" характеризующую активационные свойства процесса диссоциации в обратимых распадах вида $AB \leftrightarrow \leftrightarrow (A+B)$ – с привлечением условий сопряжения. Детали этой процедуры при наличии экспериментальных первоисточников [1, 2] содержатся в [8, 9]). При этом: $E_g \simeq 10250\,\mathrm{K}$, разность $(E_g - E_2) \simeq 2690\,\mathrm{K}$ имеет отношение к уксусу. Численные значения $N_+^0$ и $N_-^0$ в "кислотном" варианте сопряжения собраны на рис. 2.

Кислотное представление (2)–(4) из [8, 9] дополнено определением плотности заряженных акцепторов $N_a^+(T)$ (5). Эту формулу можно вводить, ориентируясь на аналогию с электрон-дырочным формализмом [6, 7]. Однако, в нашем изложении сама концепция "акцептор" нуждается в обосновании. Возникает лишний повод обнаружить ее наличие по существу.

Статистика легированных полупроводников [6, 7] содержит электрон-дырочную (а значит, и донор-акцепторную) симметрию на спектральном уровне. Феноменологическая статистика [8–10] не имеет спектральной основы. Ее уравнения (2)–(4) привязаны к электрон-дырочному формализму возможностью сопряжения статистик на уровне законов сохранения для $K_{aq}(T)$ и $K_d(T)$ из [1–3].

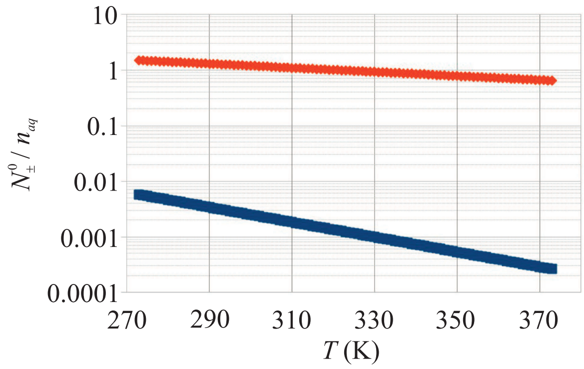


Рис. 2. (Цветной онлайн) Значения $N_+^0(T)$ (верхняя линия), $N_-^0(T)$ (нижняя линия), найденные в рамках процедуры сопряжения для уксуса с использованием констант $K_{aq}(T)$, $K_d(T)$ из [2]

Претендуя на донор-акцепторную симметрию в электролитах (речь идет о кислотно-щелочном соответствии), желательно иметь для этого более весомые аргументы.

В теории [5] и на практике [1, 2] наряду с законом Освальда для слабых кислот, используется щелочной аналог закона с участием акцепторной константы диссоциации $K_a(T)$. Возникает своя задача сопряжения, дающая возможность связать параметры $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$ с константами $K_{aq}(T)$, $K_a(T)$. И, если аналогия между статистическими свойствами полупроводников и электролитов реалистична, определения $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$ через $K_{aq}(T)$, $K_a(T)$ должны коррелировать с представленными выше результатами для $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$ через $K_{aq}(T)$, $K_d(T)$ (см. рис. 2). Соответствующая программа действий выполнена в [9] с привлечением выражения (5) для объемной плотности $N_a^+(T)$ заряженных акцепторов и подходящей реконструкцией условия (1) о локальной нейтральности. Необходимые числа взяты из характеристик аммония [2]. Результаты вычислений дают: $E_g \simeq 10250\,\mathrm{K}$, $E_1 \simeq 2700\,\mathrm{K}$. Численные значения $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$ собраны на рис. 3. Уксус и аммоний, представленные данными рис. 2, 3 для демонстрации кислотно-щелочного соответствия в разбавленных слабых электролитах, – пример, наиболее часто используемый в электрохимических дискуссиях по тематике.

В рамках постулатов энергостатистики [8–10] расчетные значения $N_+^0(T)$ и $N_-^0(T)$ на графиках рис. 2, 3 должны хорошо коррелировать между собой. На деле это не так. Разброс чисел для $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$ заметно превосходит точность определений констант диссоциации $K_d(T)$, $K_a(T)$ в таблицах из [1, 2]. Причины несоответствия разнообразны. Мала

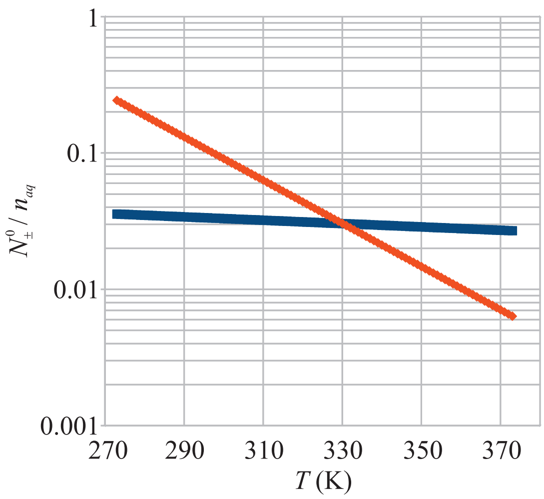


Рис. 3. (Цветной онлайн) Значения $N^0_+(T)$ (линия с большим наклоном), $N^0_-(T)$ (линия с меньшим наклоном), найденные в рамках процедуры сопряжения для аммония с использованием констант $K_{aq}(T)$, $K_a(T)$ из [1, 2]

сравнительная статистика (пока речь идет об одном сравнительном примере, рис. 2, 3; здесь говорить о статистике вообще не приходится). Нет оснований (как и в полупроводниках [6, 7]) считать энергии $E_1$, $E_2$ постоянными (независящими от температуры). Остается приближенной трактовка имеющихся экспериментальных данных и т.п. Все эти замечания, справедливо касаясь пробелов в определении численных значений пред.экспонент $N^0_+(T)$, $N^0_-(T)$ из формул (2)–(5), лишь подчеркивают разумность алгоритмов сопряжения из [8, 9], дающих возможность оценить эти числа, имея на входе сложные зависимости $K_{aq}(T)$, $K_d(T)$, $K_a(T)$ с активационными множителями, содержащими энергии $E_g$, $E_2$, $E_1$.

Что касается энергетической части информации, возникающей с использованием алгоритмов сопряжения (данные о величинах $E_1$ $E_2$, их расположении в запрещенной зоне собственного электролита и связи с понятиями "донор", "акцептор") – эти заготовки, представленные на схеме рис. 1, подтверждают свое толкование информацией о наблюдаемых свойствах бинарных кислотно-щелочных смесей.

**B.** Переходя к деталям в поведении бинарных растворов, обозначим предпосылки для дискуссии. Данные о свойствах $K_a(T)$ и $K_d(T)$ при комнатной температуре для некоторых слабых кислот и оснований собраны в табл. 1, 2. Информация получена из анализа свойств проводимости моноразбавленных растворов с доведением процедуры обработки измерений до определения констант: $K_a(T)$ и $K_d(T)$ (см. [5]). Абревиатуры: $pK_d$, $pK_a$ – традиционные для электрохимии десятичные логарифмы соответствующих величин.

Принадлежность раствора к группам из табл. 1, либо табл. 2 определяется в статистике [ 5] "на вкус" (кисло, горько), либо с привлечением набора красителей (лакмусовые пробники). Энергостатистика [8–10] уже на этом уровне должна решать вопрос о правилах, дающих возможность извлекать из информации табл. 1, 2 энергетические характеристики донорного (акцепторного) типа. В первом случае речь идет о системе (2), (3), (4). Согласно этим формулам донорный уровень $E_2$ находится вблизи дна зоны проводимости, уровень Ферми $E_F$ с ростом плотности доноров поднимается вверх ко дну зоны проводимости, кислотные протоны имеют возможность активационно с уровня $E_2$ попадать в зону проводимости, увеличивая протонную составляющую тока.

Альтернатива (щелочной раствор) для обработки данных табл. 2 нуждается в уравнениях (2), (3), (5). Здесь акцепторный уровень $E_1$ оказывается вблизи потолка валентной зоны. Ее протоны имеют шансы активационно заполнять центры с энергией $E_1$, обеспечивая рост плотности подвижных гидроксилов.

В бинарных растворах возникают новые возможности для протонных переходов между дискретными уровнями энергетической схемы рис. 1. Речь идет о безактивационном канале $E_2 \to E_1$, обозначенном на рис. 1 стрелкой. Доноры предпочитают отдавать свои протоны акцепторам, мешая выполнению их основной задачи (приемка протонов с потолка валентной зоны). Как следствие, бинарная смесь с участием легирующих кислот и щелочей демонстрирует резко немонотонное поведение проводимости $\sigma(N_d, N_a)$ бинарного раствора в функции от разности $(N_d - N_a)$ с минимумом в точке эквивалентности $(N_d = N_a)$ (эффекты кислотно-щелочного титрования, см. [4, 5]). Примеры наблюдаемого поведения $\sigma(N_d, N_a)$, собранные на рис. 4, достаточно красноречивы.

Положение точки титрования на оси абсцисс рис. 4 (точно стехиометрическое количество реагентов) интересует методики аналитической химии [4, 5]. Ее значение, называемое "конечным", определяется экспериментально: с использованием цветных индикаторов, по появлению осадка, или электрометрически. Термин "эквивалентная точка" определяется теоретически. Разницу в определениях принято называть "ошибкой титрования". Пример экспериментального определения "конечной точки" титрования представлен на рис. 5.

Статистика "Ионные равновесия" [5], имея на "вооружении" лишь формулы Освальда (1) для доно-

**Таблица 1.** Некоторые слабые одноосновные кислоты

| | | | |
|---|---|---|---|
| Иодная | $HIO_3$ | $K_d = 1.6 \times 10^{-1}$ | $pK_d = 0.79$ |
| Бисульфат-ион | $HSO_4^-$ | $1.02 \times 10^{-2}$ | 1.99 |
| Фтор.водород | HF | $6.75 \times 10^{-4}$ | 3.17 |
| Азот.водород | $HN_3$ | $1.9 \times 10^{-5}$ | 4.72 |
| Уксусная | $CH_3COOH$ | $1.75 \times 10^{-5}$ | 4.75 |

**Таблица 2.** Некоторые слабые одноосновные щелочи (основания)

| | | | |
|---|---|---|---|
| Диметиламин | $NH(CH_3)_2$ | $K_a = 1.18 \times 10^{-3}$ | $pK_a = 2.93$ |
| Метиламин | $NH_2CH_3$ | $5.25 \times 10^{-4}$ | 3.28 |
| Этиламин | $NH_2CH_2CH_3$ | $4.70 \times 10^{-4}$ | 3.33 |
| Триметиламин | $N(CH_3)_2$ | $8.10 \times 10^{-4}$ | 4.09 |
| Аммиак | $HN_3$ | $1.78 \times 10^{-5}$ | 4.75 |

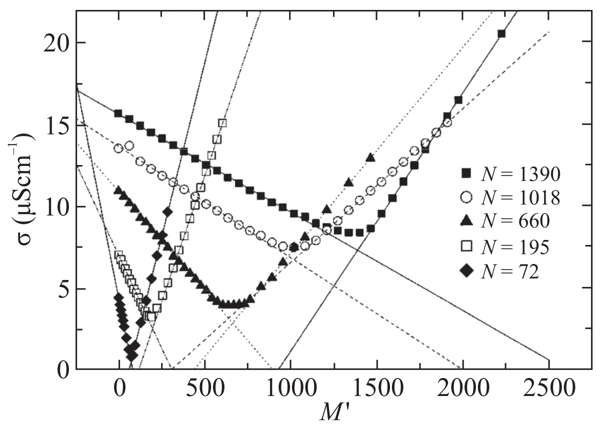


Рис. 4. $V$-образные зависимости для $\sigma(\delta N_a)$ в процессе титрования слабой кислоты сильным основанием [11])

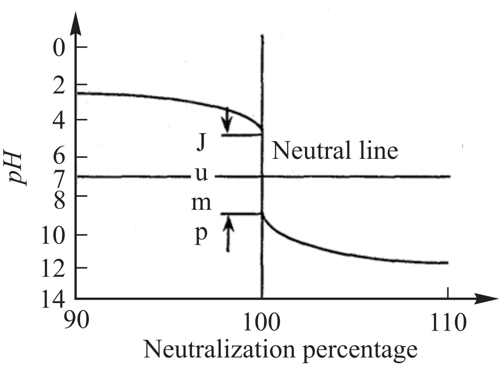


Рис. 5. $\theta$-образная зависимость в $pH$ – метрии типичного процесса титрования “слабого” раствора кислоты “сильным” основанием [4]. Для того, чтобы единообразно использовать вертикальную ось, приходится говорить о $pH \geq 7$ и $pH \leq 7$

ров и акцепторов по отдельности (линии “*1*” и “*3*” на рис. 6), содержит алгоритм, дающий возможность построить график “*2*”, проходящий через точку эквивалентности (точка перегиба на линии “*2*”, имеющая ординату $pH = 7$ и сопрягающая линии “*1*” , “*3*” между собой).

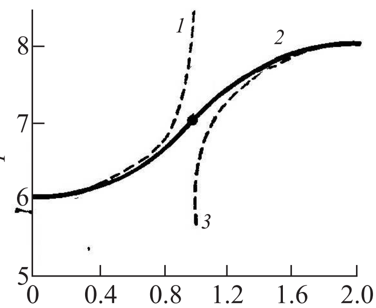


Рис. 6. $\theta$-образный график зависимости $pH_+$ бинарного электролита при варьировании разности плотностей $(N_d - N_a)$ из [5]. Линия “*1*” иллюстрирует свойства формулы Освальда (1) для доноров. Линия “*3*” иллюстрирует свойства формулы Освальда (1) для акцепторов. Точка перегиба на линии “*2*” имеет ординату $pH = 7$

Стыковка зависимостей $pH$ на рис. 5, 6 в рамках [5] весьма специфична. В ней представлены со щелочной стороны не сами слабые основания, а виртуально существующие для каждого из них “сопряженные” кислоты. Общая связь для пары “основание $\leftrightarrow$ сопряженная кислота” имеет вид

$$pK_a + pK_d^* = pK_{aq}, \quad pK_{aq} = 13.997 (T = T_c). \qquad (6)$$

Здесь $K_{aq}$ – константа диссоциации воды, $T_c$ – комнатная температура, $pK_d^*$ – логарифмическая характеристика виртуальной слабой кислоты. Так в случае аммиака имеем из (6) и табл. 2: $pK_d^* = 13.997 - 4.75 \simeq \simeq 9.247$, что и зафиксировано в подробных таблицах для констант диссоциации слабых кислот из книги

[2] под названием "ион Аммония" (с точностью до определения значений комнатной температуры $T_c$).

Термин "сопряженная" кислота в определении (6) отражает положение дел с участием растворителя (воды) в формировании понятия донорных и акцепторных добавок. Оно косвенно свидетельствует о наличии взаимосвязи между легирующими фрагментами (процесс, схематически изображенный на рис. 1 и никак не контролируемый средствами теории [5]). С ним же связана формальная возможность строить графики рис. 6 с ординатой $pH_+$, варьируемой в широких пределах по обе стороны от значения "водной" ординаты $pH_+ \simeq 7$, как это и сделано на рис. 5, 6.

Энерго.обобщение [8–10] формализма [5] вносит ясность в эту часть статистики бинарных электролитов. Квазичастицы с определенными индивидуальными характеристиками: $K_d$ и $K_a$ – не свободны в своем поведении. Согласно (2)–(5), они связаны между собой общим влиянием на положение единого уровня Ферми $E_F$ в запрещенной зоне собственного электролита (воды). Понятия об этом важном параметре бинарной статистики теория [5] не содержит вообще.

Особенно наглядно такое влияние при относительно больших значениях $N_d$ и $N_a$, когда вкладом ионов собственного электролита в общее требование (2) локальной нейтральности можно пренебречь (значения $N \geq 600$ на графиках рис. 4). Имеем

$$N_d^+ \simeq N_a^-, \quad \text{или} \quad \frac{N_d}{1+\exp\left[-(E_2-E_F)/T\right]} \simeq \simeq \frac{N_a}{1+\exp\left(E_1-E_F\right)/T}, \tag{7}$$

и если $N_d = N_a$

$$E_F \simeq (E_2+E_1)/2. \tag{8}$$

Другими словами, положение уровня $E_F$ находится в этой области ниже уровня $E_2$ и выше уровня $E_1$. Это означает, что при низких температурах, $T \ll (E_2 - E_1)$ протоны по возможности полно оседают с кислотных легирующих центров $E_2$ (к примеру, уксус) на принимающие акцепторные центры $E_1$ (к примеру, аммоний). В условиях $N_d = N_a$ с компенсацией раствор практически лишен свободных протонов, но вполне осязаемо загружен ионизированными донорами и акцепторами. Согласно (4), (5), (8)

$$N_d^+(T) = N_a^-(T) \simeq \frac{N_d}{1+\exp\left[-(E_2-E_1)/2T\right]}. \tag{9}$$

С повышением температуры часть протонов испаряется с уровней $E_1$ на центры $E_2$, нейтрализуя уксусные доноры и акцепторы аммония. Такая реакция системы протонов на изменения температуры характерна для сильных электролитов. Существующая градация: слабые, сильные – для разбавленных электролитов, присутствуя каждодневно в обиходе, не имеет до настоящего времени подходящей трактовки. Постулируя наличие 100 % диссоциации легирующей примеси в сильных электролитах, существующие руководства [1, 2, 5] соглашаются с тем, что такое имеет место не всегда. Фактором, действительно объединяющим все сильные электролиты, является инверсия (на фоне происходящего со слабыми растворами) в температурной зависимости плотности ионизированных ионов. Ее наличие наглядно иллюстрируется графиками рис. 7, 8 для температурной зависимости констант диссоциации $K_{aq}(T)$ воды (слабый электролит) и $K_{\mathrm{H2SO4}}(T)$ второй ступени серной кислоты (сильный электролит).

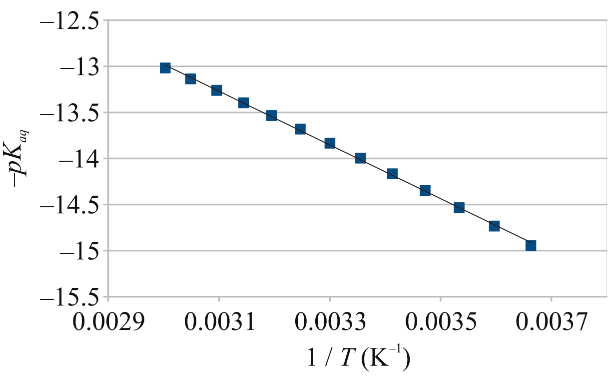


Рис. 7. (Цветной онлайн) Температурная зависимость константы диссоциации воды $K_{aq}(T)$, имеющей в данном случае статус очень слабой кислоты [1]

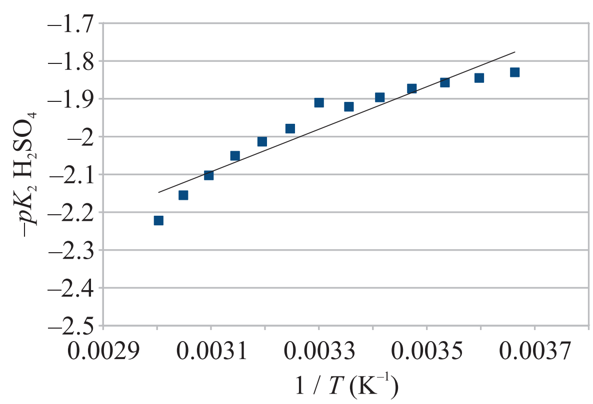


Рис. 8. (Цветной онлайн) Температурная зависимость константы диссоциации (условно) для сильной кислоты $K_{aq}(T)$ ( вторая ступень степени диссоциации для серной кислоты [2])

Такую же аномалию в температурном поведении содержат плотности $N_d^+(T)$, $N_a^-(T)$ (6)–(9), демонстрируя "сильные" стороны своего участия в процедуре титрования. Подробнее о действительно сильных электролитах в рамках формализма [8–10] будет изложено в отдельной работе.

Следует отметить, что взаимодействие донорной и акцепторной фракций в форме (8) оказывает свое влияние и на "протон + гидроксил", составляющую бинарного раствора. Как известно, традиционная статистика, предложенная авторами [5], содержит среди своих исходных постулатов нечувствительность произведения $K_{aq}(T)$ к вариациям степени легирования раствора. В то же время, сдвижка уровня Ферми $E_F$ (8) по отношению к его "нейтральному" значению $E_F^0$ (явное определение $E_F^0$, см. ниже, формула (11)), когда $N_+(T) = N_-(T)$, позволяет говорить о нарастании кислотных ($N_+(T) > N_-(T)$), либо щелочных ($N_+(T) < N_-(T)$) проявлений в свойствах бинарного раствора.

Возвращаясь к общей картине происходящего в окрестности критической точки (8)–(9), нетрудно видеть, что заряженные доноры и акцепторы вносят свой вклад в проводимость раствора (остаются подвижными). Этой деталью жидкие электролиты отличаются от кристаллических, легированных полупроводников [7, 8], где эффект компенсации также хорошо известен, являясь, в основном, паразитным (заряженные доноры и акцепторы связаны с решеткой и потому неподвижны, заметно влияя в худшую сторону лишь на проводимость легированного образца). Что касается электролитов, здесь конечная подвижность заряженных доноров и акцепторов предсказуемо сказывается на поведении $\sigma(\delta N_a)$ в окрестности ее минимумов $\sigma_{\min}$ . Обсуждение таких свойств разбавленных бинарных растворов в электрохимической литературе отсутствует вообще (точнее, автору подобные работы неизвестны), хотя эта область заслуживает специального внимания.

**C.** Основной целью содержательной работы [11], данными которой для $\sigma(\delta N_a) \simeq \sigma(M')$ на рис. 4 мы интересуемся, являются измерения проводимости $\sigma_\odot$ разбавленных водных полиэлектролитов с полистирольными коллоидами (*polystyrole spheres*) для выявления признаков $3D$ кулоновской кристаллизации в газе квазинейтральных коллоидов. Количественное освоение этой задачи актуально, начиная с работы [12]. Варьирование степени заряженности коллоидов достигается введением в раствор добавки кислотной природы (*anionic surfacant perfluoro-octante acid*). Ее объемная плотность контролируется на всех этапах измерений титрованием раствора щелочью NaOH. Часть результатов такого контроля за проводимостью легированного кислотой водного раствора при нулевой плотности коллоидов собрана на рис. 4. Для ориентировки, числа $N$ пропорциональны объемной плотности доноров, $N \propto N_d R_-^3$, числа $M'$ пропорциональны объемной плотности акцепторов, $M' \propto N_a R_+^3$.

С уменьшением $N$ графики рис. 4 демонстрируют интересные тенденции. Значения $\sigma_{\min}(N)$ на оси ординат заметно падают. А крутизна $V$-образных крыльев экстремумов резко возрастает. Ответ на первое замечание очевиден: падение плотности $N$ ведет к уменьшению величины $\sigma_{\min}(N)$. С $V$-образной крутизной – сложнее. Нужен детальный (по сравнению с (8)) анализ уравнения (2) относительно $E_F$ с учетом всех компонент, влияющих на его положение в условиях $N \to 0$.

С этой целью привлекателен случай малой плотности исходной легирующей примеси, когда в решении уравнения (1) относительно $E_F$ нельзя пренебрегать вкладами свободных протонов и гидроксилов (альтернатива решению (7)). Такой, казалось бы, экзотический предел содержит наблюдаемые следствия, отчетливо представленные на рис. 4. Речь идет о поведении наклонов зависимости $\sigma(\delta N_a)$ в окрестности критической точки ($N_d = N_a$). Пока актуален предел (7) (($N_d \sim N_a) \gg N_+(T)$), основной вклад в $\sigma(\delta N_a)$ дают заряженные части доноров (слева от критической точки), либо заряженные части акцепторов (справа от нее). Вклад собственных ионов в поведение $\sigma(\delta N_a)$ проявляет себя в сглаживании вершин углов, фиксирующих критическую точку зависимости $\sigma(\delta N_a)$ (см. детали таких закруглений $\sigma(\delta N_a)$ в минимумах на кривых с $N = 660;\ 1018;\ 1390$).

Если же $N_d \le N_+(T); (N_d \sim N_a)$, положение $E_F$ смещается к середине запрещенной зоны и начинает зависеть от плотностей $N_+(T)$, $N_-(T)$. При этом структура $\sigma(\delta N_a)$ в ее минимумах на кривых с $N = 72;\ 105$ заметно меняется, следуя, в основном, возможностям собственных ионов растворителя. Количественно за такими переходами следит (как и выше) требование локальной нейтральности (1) с упрощениями, альтернативными (7), (8). А именно: приближение (7) возможно, если $N_d \gg N_+(T)$; альтернатива появляется в условиях $N_d \le N_+^0$.

Разбиваем слагаемые из (1) на две группы

$$N_+(T) - N_-(T) = N_d^-(T) - N_a^+(T). \qquad (10)$$

В условиях $N_d \to 0$ равенство (10) сохраняет свой смысл, ибо требование: $N_+(T) \simeq N_-(T)$ – сводится к определению положения уровня Ферми $E_F^0$ в собственном электролите (воде)

$$E_F^0 = \frac{1}{2}E_g + \frac{3}{4}T\ln\frac{N_-^0}{N_+^0}. \tag{11}$$

Если дополнительно $N_d \le N_+^0$, намечается теория возмущений с параметром малости $N_d/N_+^0 \le 1$ для решения задачи о свойствах уровня Ферми $(E_F^0+\Delta E)$ в окрестности критической точки $N_a^c \neq N_d$.

Имеем

$$N_+(E_F^0+\Delta E, T) - N_-(E_F^0+\Delta E, T) =$$

$$= N_d^-(E_F^0+\Delta E, T) - N_a^+(E_F^0+\Delta E, T) \tag{12}$$

или, с учетом $N_a = (N_a^c + \Delta N_a)$

$$\frac{N_d}{1+\exp{(E_F^0 - E_2)/T}} \simeq \frac{N_a^c}{1+\exp{(E_1 - E_F^0)/T}},$$

$$E_F = (E_F^0 + \Delta E) \tag{13}$$

$$\left[\frac{\partial N_+(T)}{\partial E_F} - \frac{\partial N_-(T)}{\partial E_F}\right]\Delta E \simeq -\frac{\Delta N_a}{1+\exp{(E_1 - E_F^0)/T}},$$

$$N_a = (N_a^c + \Delta N_a). \tag{14}$$

Соотношение (13) определяет критическое значение $N_a^c$ при заданной плотности $N_d$ в условиях $N_d \le N_+^0$. Формула (14) дает представление об изменениях $\Delta E$ при варьировании $\Delta N_a$ в окрестности $N_a^c$.

Предсказание $N_a^c \neq N_d$ из (13) звучит не очень ярко, так как на графиках рис. 4 четко виды лишь положения вдоль абсциссы экстремумов проводимости, но отсутствуют ориентиры относительно чего они могут сдвигаться. Ситуация меняется при одновременных измерениях двух типов. В одном из них реализуется программа рис. 4 (меняется $N_a$ при исходном, фиксированном значении $N_d$). Вторая часть зеркально повторяет первую за одним исключением, меняются местами компоненты легирования. Компонента $N_a$ задана и фиксирована, а компонента $N_d$ варьируется в окрестности критической точки. Обращаясь снова к (13), запишем это равенство символически

$$\frac{N_d}{A} = \frac{N_a^c}{B}, \quad \text{или} \quad N_a^c = N_d\frac{A}{B}. \tag{15}$$

Предлагаемая замена $N_d \leftrightarrow N_a$ ведет к трансформации (15) $\leftrightarrow$ (16)

$$\frac{N_d^c}{A} = \frac{N_a}{B}, \quad \text{или} \quad N_d^c = N_a\frac{B}{A}. \tag{16}$$

Другими словами, при фиксированных (желательно одинаковых) значениях начальных плотностей: $N_d$, или $N_a$ – наблюдаемые сдвиги различны по отношению к метке $N_a = N_d : N_a^c \neq N_d^c$. Возникающая разница доступна измерениям.

Учитывая сказанное формулами (10)–(16), в области $N_d \le N_+^0$ возникает независимый доступ к величинам $N_+^0$, $N_-^0$, фигурирующим константами формализма [1–3], называемого нами энергостатистикой разбавленных электролитов. Численные значения этих параметров, извлеченные из табличных значений констант диссоциации: $K_{aq}(T)$, $K_d(T)$, $K_a(T)$ – представлены на рис. 2, 3. Аккуратность их определения, наверняка, может быть улучшена независимыми средствами, в частности на основе (15), (16).

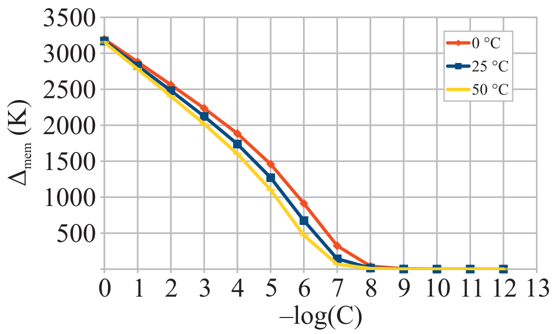


Рис. 9. (Цветной онлайн) Мембранная разность потенциалов $\Delta_{\rm mem}$ на границе "чистая вода – уксус", рассчитанная с учетом чисел рис. 2

**D.** Несколько слов о мембранных эффектах для бинарных электролитов. В этой области с известными серьезными приложениями (осмотическое давление, диализ и т. п.) энегро.статистика имеет все основания количественно пересматривать большинство задач, начиная с эффекта Гиббса–Доннана [13, 14] и далее (вклад Гиббса в мембранную деятельность с электролитами подробно комментируется в [13]). Речь идет практически о всех задачах с мембранами, представленных в одном из последних обзоров по тематике [15].

Существующая трактовка контактных явлений в электролитах (в том числе и в [15]) использует в качестве базисной формализм Льюиса, Рэндла [16]. Эти авторы предлагают сохранить в статистике заряженных растворов видимость ее идеальности, полагая что

$$\tilde{P}V = RT, \quad \zeta_i = \zeta_i^0 + T\ln a_i, \quad \tilde{P}/P = f, \quad a_i/x = \gamma_i. \tag{17}$$

Здесь величины $a_i$ называются активностями, а $f_i$ – фугутативностью, коэффициенты $\gamma_i$, $f_i$ содержат информацию о разнице между идеальным и реальным состояниями раствора, имеющего заданную концентрацию $x \ll 1$ растворенного вещества. Упрощения (17) оправданы и могут использоваться в подходящих расчетных схемах (например, сверхтекучие растворы $He^3$–$He^4$ [17]), если явный вид зависимостей $\gamma_i(x)$, $f_i(x)$ допускает согласованное определение.

В сильных электролитах определения вида (17) дополняются результатами Дебая–Хюккеля [18, 19], позволяющими связать "заряженные аналоги" $a_i \to a_i^{\pm}$ со статистическими деталями реального поведения заряженного раствора (сильным принято называть электролит, доноры (акцепторы) которого диссоциированы полностью). Основной причиной неидеальности газа заряженных примесей в растворе естественно считать кулоновское взаимодействие между зарядами и детали его экранирования. Теория [18, 19] по возможности аккуратно учитывает это обстоятельство. Как следствие, имеем

$$\ln \gamma_i \simeq -z_i^2 e^2 \kappa_i/(8\pi\epsilon T), \tag{18}$$

где $\gamma_i$ – из (17), $\kappa_i$ – соответствующая обратная длина экранирования.

Если разделяющая граница между двумя растворами с координатой $z = 0$ обратима (возможен обмен какими-либо из ионов), электрохимические потенциалы $\mu_i^{\pm}$ по обе стороны от мембраны должны быть связаны между собой

$$\mu_1^{\pm}(0) = \mu_2^{\pm}(0), \text{ или } e\varphi_1(0) + \zeta_1^{\pm}(0) = e\varphi_2(0) + \zeta_2^{\pm}(0) \tag{19}$$

$$\Delta e\varphi = e(\varphi_1 - \varphi_2) = \Delta_{\mathrm{mem}}. \tag{20}$$

Здесь $\varphi_i$ – потенциалы на берегах мембраны, $\zeta_i^{\pm}$ – химическая часть электрохимического потенциала ионных компонент электролита.

В статистике [16, 18, 19]

$$\Delta_{\mathrm{mem}} \simeq T \ln(\gamma_1/\gamma_2), \tag{21}$$

где $\gamma_i$ – из (17).

Если же речь идет об энергостатистике [8–10], имеем

$$\Delta_{mem} = E_F^{(1)} - E_F^{(2)} \tag{22}$$

с величинами $E_F^{(i)}$, следующими из уравнения локальной нейтральности (2) вместе с компонентами (3)–(5). Очевидно, для разбавленных растворов эта разность определяется не параметром $z_i^2 e^2 \kappa_i/(8\pi\epsilon T) \ll 1$, а спектральными свойствами электролита, собранными на схеме рис. 1. Для примера на рис. 9 представлена разность $(E_F^{(1)} - E_F^{(2)})$ для границы "вода–уксус".

**Заключение.** В рамках феноменологической энергостатистики [8–10] обсуждаются свойства разбавленных, бинарных, компенсированных "слабых" электролитов. С этой целью введено на энергетической основе согласованное определение "слабых" доноров и акцепторов. Сформулирован естественный критерий донор-акцепторного соответствия. В нем полагается, что численные значения функций $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$, найденные из анализа данных о свойствах констант диссоциации $K_d(T)$ и $K_a(T)$ для разных слабых кислот и щелочей должны коррелировать между собой. Уровень такого соответствия иллюстрируется графиками рис. 2, 3, содержащими информацию о величинах $N_+^0(T)$, $N_-^0(T)$, извлеченных из таблиц для $K_d(T)$ уксуса и $K_a(T)$ аммония.

Гипотеза о существовании "слабых" доноров (кислоты) и акцепторов (оснований) находит свое подтверждение в экспериментах с проводимостью бинарных кислотно-щелочных растворов в методиках с титрованием кислотных растворов щелочами (либо наоборот). Причина наблюдаемого эффекта компенсации (пассивация кислотных молекул щелочными) постулируемая традиционной электрохимией (см. [4, 5]), находит естественное объяснение на энергетическом уровне (см. схему рис. 1). Протоны с кислотных доноров, расположенных на уровне $E_2$ этой схемы (рис. 1 ) безактивационно переходят (отмечено стрелкой) на акцепторный (щелочь) уровень $E_1$. Этот процесс ярко проявляет себя немонотонным ($V$-образным) поведением проводимости кислого раствора при его титровании щелочью (см. рис. 4). Аналогичное явление хорошо известно в легированных полупроводниках, именуемых в таком случае компенсированными (см. [6, 7]).

**Финансирование работы.** Данная работа финансировалась за счет средств бюджета Института физики твердого тела Российской академии наук. Никаких дополнительных грантов на проведение или руководство данным конкретным исследованием получено не было.

**Конфликт интересов.** Автор данной работы заявляет, что у него нет конфликта интересов.

1. Г. Харнет, Б.Оуэн, *Физическая химия растворов и электролитов*, Издат. Инлит, М. (1952), 628 с.
2. R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions*, Butterworths Scientific Publications, London (1959).
3. Л. Ландау, Е. Лифшиц, *Статистическая физика*, Наука, М. (1995), 605 с.
4. Ю. Орехов, *Аналитическая химия*, Издательский Центр "Академия", М. (2012), 377 с.

5. Дж. Батлер, *Ионные равновесия*, Химия, Ленинград (1973), 446 с.
6. J. Blakemore, *Semiconductor Statistics*, Pergamon Press, Oxford, London, N.Y., Paris (1962).
7. Ч. Киттель, *Введение в физику твердого тела*, ФизМатГиз, М. (1963), 696 с.
8. А. Левченко, Л. Межов-Деглин, I. Chikina, В. Шикин, ФНТ **45**, 965 (2019).
9. I. Chikina, LTP **48**, 661 (2022).
10. В. Шикин, Письма ЖЭТФ **118**, 346 (2023).
11. D. Hessinger, M. Everd, and T. Palberg, Phys. Rev. E **61**, 5493 (2000).
12. S. Alexander, P. Chaikin, P. Grant, G. Morales, P. Pincus, and D. Hone, J. of Chem. Phys. **80**, 5776 (1984).
13. И. Пригожин, Д. Кондепуги, *Современная Термодинамика*, Мир, М. (2002), 461 с.
14. F. Donnan, Chemi **17**(10), 572 (1911).
15. T. Markovich, D. Andelman, and R. Podgornik, arXiv: 1603.09451v2 [cond-mat.soft] (2016).
16. G. Lewis and M. Randall, *Thermodynamics and the Free Energy of Chemical Substances*, McGrow – Hill Book Company, Inc. New-York and London (1923).
17. Б. Есельсон, В. Григоьев, В. Иванцов, Э. Рдавский, Д. Саникидзе, И. Снобин, *Растворы квантовых жидкостей* ($He^3$–$He^4$), Наука, М. (1973), 423 с.
18. P. Debye and E. Huckel, Phys. Z. **24**, 185 (1923).
19. P. Debye and E. Huckel, Phys. Z. **24**, 305 (1923).