

МОСКОВСКИЙ ФИЗИКО-ТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ВОПРОС ПО ВЫБОРУ

# Неидеальные растворы с точки зрения электростатики

выполнили студенты группы Б06-104 и Б06-009 ФБМФ

Холоднов Денис и Подвальный Артём

Долгопрудный, 2022 г.

# 1 Введение

Под идеальным раствором понимается поликомпонентная система в жидкой фазе, в которой не учитывается взаимодействие частиц растворенного компонента между собой. Однако, в реальности такое достигается только при очень малых концентрациях растворенного вещества.

В данной работе мы рассмотрим неидеальные растворы с точки зрения электростатики. То есть пренебрежем на сей раз всеми не электростатическими взаимодействиями в растворе. Построенная теория поможет описать электрический потенциал в растворе, а также явления, которые могут происходить в растворах в присутствии электродов. В частности будет рассмотрен в общих чертах двойной электрический слой вблизи электрода и на основании этих данных возможно будет построить более точное описание токов в неограниченных средах.

## 2 Приближения

В рамках дальнейших моделей будем использовать ряд приближений.

- Растворитель является непрерывной средой с постоянной диэлектрической проницаемостью.
- Неидеальность раствора обусловлена исключительно электростатическими взаимодействиями.
- Ионы представляются сферами с постоянными радиусами и симметричным распределением заряда.
- Выполняется распределение Больцмана.

## 3 Уравнения теории Дебая-Хюккеля

Теория создана для описания взаимодействий ионных атмосфер ионов в неидеальном растворе. Из данной теории можно получить зависимость электропотенциала от расстояния до иона.

Условие электронейтральности раствора:

$$\sum q_i n_{i0} = 0 \quad (1)$$

где  $q_i$  - заряд ионов  $i$ -го типа,  $n_{i0}$  - их концентрация в глубине раствора. Распределение Больцмана для концентрации:

$$n_i = n_{i0} \exp - \frac{z_i e \phi}{k_b T} \quad (2)$$

по сути представляет собой связь концентрации ионов  $i$ -го типа в точке раствора и электрического потенциала в этой точке.

Теорема Гаусса в дифференциальной форме (система СИ):

$$\operatorname{div}(\mathbf{E}) = \frac{\rho}{\epsilon \epsilon_0} \quad (3)$$

Теперь если учесть, что напряженность электрического поля  $\mathbf{E}$  можно выразить через электрический потенциал, как  $\mathbf{E} = -\nabla \phi$ , а плотность заряда  $\rho = \sum z_i e n_i$  и подставить в теорему Гаусса (3) с учетом (2), получаем некоторую модификацию уравнения Пуассона:

$$\nabla^2 \phi = - \frac{\sum z_i e n_{i0} \exp - \frac{z_i e \phi}{k_b T}}{\epsilon \epsilon_0} \quad (4)$$

Данное уравнение несет большую ценность для описания некоторых процессов, которые будут рассмотрены в следующих пунктах, так что далее будет использовать его без вывода.

Уравнение (4) можно преобразовать, если учесть, что  $e\phi \ll k_b T$ , потому что тогда можно разложить экспоненту и получить:

$$\nabla^2 \phi = - \frac{\sum z_i e n_{i0} \left(1 - \frac{z_i e \phi}{k_b T}\right)}{\epsilon \epsilon_0}$$

Теперь если учесть (1), то окончательно получим:

$$\nabla^2 \phi = \frac{e^2 \sum n_{i0} z_i^2}{\epsilon \epsilon_0 k_b T} \phi = \kappa^2 \phi \quad (5)$$

где  $\kappa$  - обратный радиус ионной атмосферы. Таким образом, получено дифференциальное уравнение второго порядка для  $\phi$ . Решение данного уравнения можно отдельно привести для случаев, если  $r > R$  и для  $r < R$ , где  $R$ -характерный радиус ионов. В первом случае получаем зависимость вида:

$$\phi = \frac{A}{r} \exp(-\kappa r)$$

во втором же:

$$\phi = B + \frac{C}{r}$$

Величины  $A, B$  и  $C$  являются константами.  $A$  определяется свойствами растворителями и внешними условиями.  $B$  - радиусами ионов и размерами ионных атмосфер.  $C$  - зарядом иона. В частности для воды при комнатной температуре  $A = 1,17 M^{-1}$ . Для не слишком больших ионов  $B = 1$ , для точечных  $B = 0$ .  $C = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0}$ .

## 4 Двойной электрический слой

Представим раствор электролита, в который были внесены электроды. Отдельного рассмотрения заслуживает ситуация на поверхности электродов. Дело в том, что на их поверхность происходит неспецифическая адсорбция ионов: ионны, гидратированные молекулами воды, образуют, так называемый, двойной электрический слой ионов.

В ДЭС выделяют две части - плотный слой и диффузный слой. В плотный слой включаются ионы, непосредственно адсорбированные на поверхности электрода, в диффузном же слое наблюдается неравномерное распределение ионов и в частности некоторый градиент электрического потенциала.

Выражение зависимости потенциала в диффузном слое от расстояния до электрода предлагает Модель Гуи-Чапмена. Его вывод крайне схож с выводом выражения (5) для потенциала в растворе электролита и в конечном итоге очень на него похоже.

Снова необходимо использовать модификацию уравнения Пуассона (4), полученную ранее, а также краевые условия. В частности примем  $\phi(0) = \phi_0, \phi(\infty) = 0, \frac{d\phi}{dx}\big|_0 = -\frac{q_s}{\epsilon \epsilon_0}$ , где  $q_s$  - поверхностный заряд (из теоремы Гаусса),  $\frac{d\phi}{dx}\big|_\infty = 0$ . Заметим теперь, что если выражение (4) домножить на  $\frac{\partial \phi}{\partial x}$ , то получим:

$$\frac{\partial \phi}{\partial x} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{1}{2} \frac{d}{dx} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{d}{dx} \frac{k_b T}{\epsilon \epsilon_0} \Sigma n_{i0} \exp -\frac{z_i e \phi}{k_b T}$$

И если его проинтегрировать, то получится уравнение Грэма, которое является самым общим случаем описания диффузионного потенциала:

$$\frac{1}{2} \left( \frac{\partial \phi}{\partial x} \right)^2 = \frac{k_b T}{\epsilon \epsilon_0} \Sigma n_{i0} \left[ \exp \left( -\frac{z_i e \phi}{k_b T} - 1 \right) \right] \quad (6)$$

Как и в случае получения выражения (5), уравнение (6) можно модифицировать, если разложить экспоненту что возможно для малых потенциалов. Тогда в конечном итоге получится выражение для потенциала:

$$\phi(x) = \phi_0 \exp(-\kappa x) \quad (7)$$

здесь величина  $\kappa$  несет тот же смысл, что и в уравнении (5), в частности, в выражении (7) - обратная толщина диффузной части ДЭС.

## 5 Электрическая емкость двойного Электри- ческого слоя

Впрочем и само уравнение (6) несет смысловую нагрузку, ведь по сути из теоремы Гаусса мы имеем (в том числе было задано как граничное условие), что  $\frac{d\phi}{dx} = -\frac{q_s}{\epsilon \epsilon_0}$ . Тогда подстановкой в уравнение (6) и некоторыми несложными преобразованиями экспоненты, получим выражение для поверхностного заряда (на поверхности электрода):

$$q_s = \sqrt{8\epsilon \epsilon_0 n_0 k_b T} \operatorname{sh} \left( \frac{ze\phi}{2k_b T} \right) \quad (8)$$

Теперь если рассмотреть производную  $\frac{dq_s}{d\phi}$ , то фактически мы получим значение для емкости диффузной части двойного электрического слоя. В таком случае, из уравнения (8) имеем:

$$C_d = \sqrt{2\epsilon \epsilon_0 n_0 k_b T} \operatorname{ch} \left( \frac{ze\phi}{2k_b T} \right) \frac{ze}{k_b T} \quad (9)$$

Емкость же плотной части ДЭС будет определяться исключительно его толщиной, так как фактически в плотной части "плотно сидят" адсорбированные молекулы:

$$C_p = \frac{\epsilon \epsilon_0}{d} \quad (10)$$

Таким образом, если говорить о суммарной ёмкости ДЭС, то её можно рассматривать, как емкость двух последовательно соединенных конденсаторов с емкостями  $C_p$  и  $C_d$ , тогда, используя (9) и (10), получаем:

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_p} + \frac{1}{C_d} = \frac{C_d + C_p}{C_d C_p} \quad (11)$$

## 6 Использование теории

Полученные результаты могут быть использованы для более точного описания токов в неограниченных средах. В частности, прослеживается аналогия растворов электролитов с конденсаторами (получено выражение для емкости), потенциал в растворе распределен не линейно (получена зависимость). Кроме того, теория неидеальных растворов может

иметь большое значение для изучения биохимии клетки, в частности особенный интерес будет представляться для мембранного транспорта. Важны полученные результаты для описания электрохимических явлений.