

ПРЕДЕЛ ПРИМЕНИМОСТИ МОДЕЛИ ИДЕАЛЬНОГО РАСТВОРА ДЛЯ ОПИСАНИЯ ДВОЙНОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО СЛОЯ

*Вандышев Г. К.,^{*1,2} Ланкин А. В.,¹ Норман Г. Э.^{1,2,3}*

¹ОИВТ РАН, Москва, Россия, ²МФТИ, Долгопрудный, Россия,

³ВШЭ, Москва, Россия

*vandyshv.gk@phystech.edu

Важной характеристикой границы двух фаз является формирование двойного электрического слоя (ДЭС). Для описания электрокинетических свойств растворов широко распространена модель Гуи-Чапмена [1], основанная на приближении идеального раствора. В области высоких концентраций электролитов поведение свободных ионов становится сильно коррелированным и перестают работать модели, основанные на теории среднего поля. На данный момент нет аналитических теорий, которые могли описать ДЭС в этом диапазоне концентраций.

Объектом исследования являлся ДЭС на границе двух водных растворов ионов LiCl, с разной концентрацией Li⁺. Граница описывалась стенкой не проницаемой для ионов Li⁺ и проницаемой для остальных атом и ионов. В ходе работы для молекулярно-динамического моделирования (МД) использовался программный пакет LAMMPS.

В ходе работы была реализована программа для построения профилей электростатического потенциала по МД траекториям, основанная на решении уравнения Пуассона. В области высоких концентраций электролитов получена экспоненциальная асимптотика электростатического потенциала. При $N_D < 0.1$ ($n < 0.4$ М) модель совершенного раствора дает удовлетворительное описание структуры ДЭС (r_D). Также было проведено сравнение с данными по электрокапиллярным экспериментам [2]. Было показано, что выше $N_D < 0.07$ ($n > 0.7$ М) происходит отклонение в сторону большего экранирования электрода для МД и экспериментальных результатов относительно модели совершенного раствора. Это отклонение может быть объяснено увеличением ион-ионных взаимодействий из-за перекрытия гидратных оболочек в растворе LiCl.

-
1. D. L. Chapman, A contribution to the theory of electrocapillarity, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 25, 475-481 (1913).
 2. B. V. Apparao, Is there really any special influence of lithium ion on the specific adsorption of anions at the mercury aq. Solution interface?, Electrochimica Acta, 26, 657-662 (1981).