1. Να αποδείξετε ότι, για πολύ υψηλές τιμές του δυναμικού, ϕ_0, το δυναμικό της διπλοστιβάδας σε μεγάλη απόσταση από την επιφάνεια, ελαττώνεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\phi = \frac{4RT}{zF} e^{-\kappa x}$$

Λύση

Απ' ευθείας ολοκλήρωση της:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\left(\frac{8RTc}{\varepsilon_0 \varepsilon}\right)^{\frac{1}{2}} \sinh \frac{zF\varphi_0}{2RT}$$

Δίνει:

$$\kappa x = \ln \frac{[\exp(\frac{zF\varphi}{2RT})+1][\exp(\frac{zF\varphi_0}{2RT})-1]}{[\exp(\frac{zF\varphi}{2RT})-1][\exp(\frac{zF\varphi_0}{2RT})+1]}$$

Για πολύ μεγάλες τιμές του ϕ_0 $\exp\left(\frac{zF\phi_0}{2RT}\right) >> 1$ με αποτέλεσμα, ο τελευταίος όρος τόσο του αριθμητή όσο και του παρονομαστή απλοποιούνται. Σε πολύ μεγάλες αποστάσεις $\phi \rightarrow 0$ και $\exp\left(\frac{zF\phi_0}{2RT}\right) \rightarrow 1$. Ο πρώτος όρος στον αριθμητή γίνεται ίσος με περίπου 2 , ενώ ο αντίστοιχος όρος στον παρονομαστή, υπολογίζεται από το αντίστοιχο ανάπτυγμα σε σειρά: $e^y - 1 = 1 + y - 1 = y$, οπότε:

$$\kappa x = \ln\left(\frac{2}{\frac{zF\phi}{2RT}}\right)$$

Παίρνοντας την εκθετική συνάρτηση και με τις κατάλληλες πράξεις προκύπτει η ζητούμενη σχέση. Το ζητούμενο εξάγεται εύκολα και από τη σχέση (διαφάνεια 20, μάθημα 4):

$$\tanh(\frac{zF\varphi}{4RT}) = \tanh(\frac{zF\varphi_0}{4RT})e^{-\kappa x}$$

Με τη βοήθεια των δύο οριακών καταστάσεων:

$$\lim_{\phi \to 0} \tanh\left(\frac{zF\phi}{4RT}\right) = \frac{zF\phi}{4RT}$$

$$\kappa\alpha\iota$$

$$\lim_{\phi_0 \to \infty} \tanh\left(\frac{zF\phi}{4RT}\right) = 1$$

2. Υπολογίστε την τιμή της δραστικής (effective) διηλεκτρικής σταθεράς, ε', στη στιβάδα Stern όταν η χωρητικότητα της διπλοστιβάδας είναι 30μF cm^{-2} και η απόσταση μεταξύ του φορτίου της επιφάνειας και του επιπέδου Stern (απ' όπου δηλαδή αρχίζει η διπλοστιβάδα) είναι 4Å.

Λύση

Η χωρητικότητα του πυκνωτή, ορίζεται ως ο λόγος του φορτίου σε κάθε πλάκα του πυκνωτή δια της μεταξύ των πλακών αποστάσεως. Η χωρητικότητα η οποία αντιστοιχεί στη στιβάδα Stern είναι:

$$\frac{\sigma}{\phi_0 - \phi_\delta}$$

Όπου σ, το φορτίο σε χ=0 (επιφανειακό φορτίο). Σύμφωνα με την ηλεκτροστατική θεωρία, η χωρητικότητα ανά μονάδα επιφανείας για ένα πυκνωτή με πάχος δ (απόσταση μεταξύ πλακών) και σχετική διηλεκτρική σταθερά, ε', είναι:

$$C_{eff} = \frac{\varepsilon^{'}\varepsilon_0}{\delta}$$

Οπότε

$$\varepsilon^{'} = \frac{C_{eff} \times \delta}{\varepsilon_0} = \frac{(30 \times 10^{-6} Fcm^{-2})\left(4 \times 10^{-8} cm\right)}{\left(8.85 \times 10^{-12} Fm^{-1}\right)\left(10^{-2} mcm^{-1}\right)} = 13.5$$

3. Δώστε μια πρόχειρη γραφική παράσταση της χωρητικότητας της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ενός φορτισμένου σωματιδίου αιωρήματος κολλοειδών σωματιδίων συναρτήσει της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη:
   (α) Στο σημείο μηδενικού φορτίου
   (β) Για τιμή δυναμικού επιφάνειας 200 mV.

   Λύση

   Ισχύουν οι παρακάτω σχέσεις:

   Θεωρία Gouy:

$$C_{diff} = \varepsilon\varepsilon_0 \kappa \cosh\left(\frac{zF\phi_0}{2RT}\right)$$

$$\kappa = \left(\frac{2z^2F^2c}{\varepsilon\varepsilon_0 RT}\right)^{1/2}$$

   Θεωρία Stern:

$$C_{Stern} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon}{\delta}$$

   Και η ολική χωρητικότητα θα είναι:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_{stern}} + \frac{1}{C_{diff}}$$

   Οι αντίστοιχες καμπύλες θα είναι:

   1. Στο ΣΜΦ, $\sigma_0=0$, $\cosh(zF\phi_0/RT)=1$, οπότε:

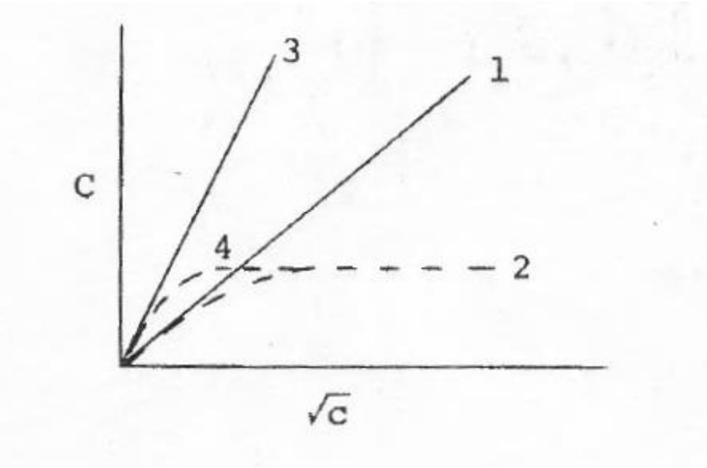
   $C=C_{diff}= B_1C^{1/2}$

2. Εδώ, $C=C_{tot}$ και για χαμηλές συγκεντρώσεις $C_{tot}=C_{diff,\ pzc}$ και για υψηλές συγκεντρώσεις $C_{tot}=C_{Stern}$
3. $\phi_0 \neq 0$, $\cosh(zF\phi_0/RT)>1$, οπότε

$C=C_{diff}= B_2C^{1/2}$ με $B_2>B_1$

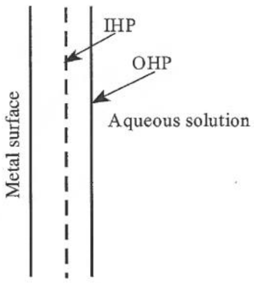
4. Όπως και στην περίπτωση 2

Το διάγραμμα για τις 4 περιπτώσεις θα είναι:



Επειδή $\cosh(zF\phi_0/RT)=27$ για $z=1$ και $\phi_0=200mV$, η κλίση της γραμμής 3 είναι 27πλάσια της κλίσης της 1.

4. Σε περίπτωση όπου υπάρχει φορτίο στο IHP και αν στις δύο περιοχές υπάρχουν χωρητικότητες οι οποίες δίνονται από τις:



$$K_1 = \frac{\sigma_0}{\psi_0 - \psi_i} \quad \text{και} \quad K_2 = -\frac{\sigma_d}{\psi_i - \psi_d}$$

Η ολική χωρητικότητα θα είναι:

$$\frac{1}{C_T} = \frac{1}{K_1} - \left(\frac{1}{K_2} + \frac{1}{C_d}\right)\frac{d\sigma_d}{d\sigma_0}$$

Υπό την προϋπόθεση ότι η K_2 είναι ανεξάρτητη του σ_0.

Αποδείξτε ότι αν σ_i είναι μικρό, θα ισχύει ότι:

$$\frac{1}{C_T} \approx \frac{1}{K_1} + \frac{1}{K_2} + \frac{1}{C_d}$$

5. Αποδείξτε ότι η ολοκληρωμένη και η διαφορική χωρητικότητα της διπλοστιβάδας συνδέονται με την εξίσωση:

$$C = K + E\left(\frac{\partial K}{\partial E}\right)_\mu$$

και συνεπώς ότι είναι ίσες στο ηλεκτροτριχοειδές μέγιστο (ecm)

(*υπόδειξη*: Εξ ορισμού $K=\sigma_0/(E-E_{ecm}]$)

Λύση

$$\frac{\sigma_0}{\psi_0-\psi_d}=\frac{-\sigma_d}{\psi_0-\psi_d}$$ και $$K_1=\frac{\sigma_0}{\psi_0-\psi_i}$$, $$K_2=-\frac{\sigma_d}{\psi_i-\psi_d}$$

$$\frac{1}{C_T}=\frac{d\psi_0}{d\sigma_0}$$ και $$\psi_0=\frac{\sigma_0}{K_1}+\psi_i=\frac{\sigma_0}{K_1}-\frac{\sigma_d}{K_2}+\psi_d$$

$$\therefore\frac{1}{C_T}=\frac{1}{K_1}-\frac{1}{K_2}\frac{d\sigma_d}{d\sigma_0}+\frac{d\psi_d}{d\sigma_0}=\frac{1}{K_1}-\left[\frac{1}{K_2}-\frac{d\psi_d}{d\sigma_0}\frac{d\sigma_0}{d\sigma_d}\right]\frac{d\sigma_d}{d\sigma_0}$$
$$=\frac{1}{K_1}-\left[\frac{1}{K_2}+\frac{1}{C_d}\right]\frac{d\sigma_d}{d\sigma_0}$$

Για μικρό σ_i, σ_d~σ_0 και $d\sigma_d/d\sigma_0$ =-1, οπότε:

$$\frac{1}{C_T}=\frac{1}{K_1}+\frac{1}{K_2}+\frac{1}{C_d}$$