CHM_E_B6 (και GCHM_C661)
Αιωρήματα & Γαλακτώματα

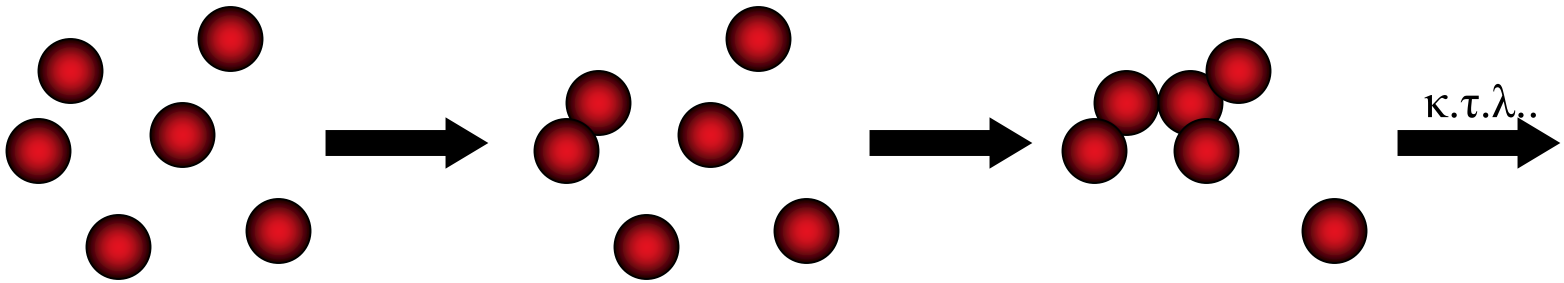
Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-4
Μάθημα 4ο

Χαρακτηριστικό γνώρισμα των λυοφοβικών κολλοειδών

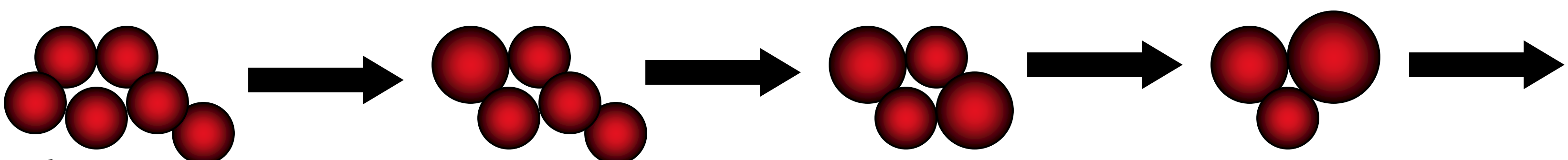
- Αστάθεια: χαρακτηριστική ιδιότητα βάσει της οποίας τα λυοφοβικά κολλοειδή διακρίνονται από άλλα συστήματα (όπως τα συνήθη διαλύματα).
- Συσσωμάτωση (aggregation) τα σωματίδια σχηματίζουν πλειάδες οι οποίες με το χρόνο, αυξάνουν σε μέγεθος πέραν των ορίων των κολλοειδών.
- Η διεργασία αυτή μπορεί να οδηγήσει σε συγχώνευση η οποία μπορεί να οδηγήσει και σε μακροσκοπικό διαχωρισμό φάσεων.
- Η διασπορά οφείλεται σε απωστικές δυνάμεις (κυρίως ηλεκτροστατικές λόγω της παρουσίας ιόντων)

Η αστάθεια των λυοφοβικών κολλοειδών

Συσσωμάτωση:

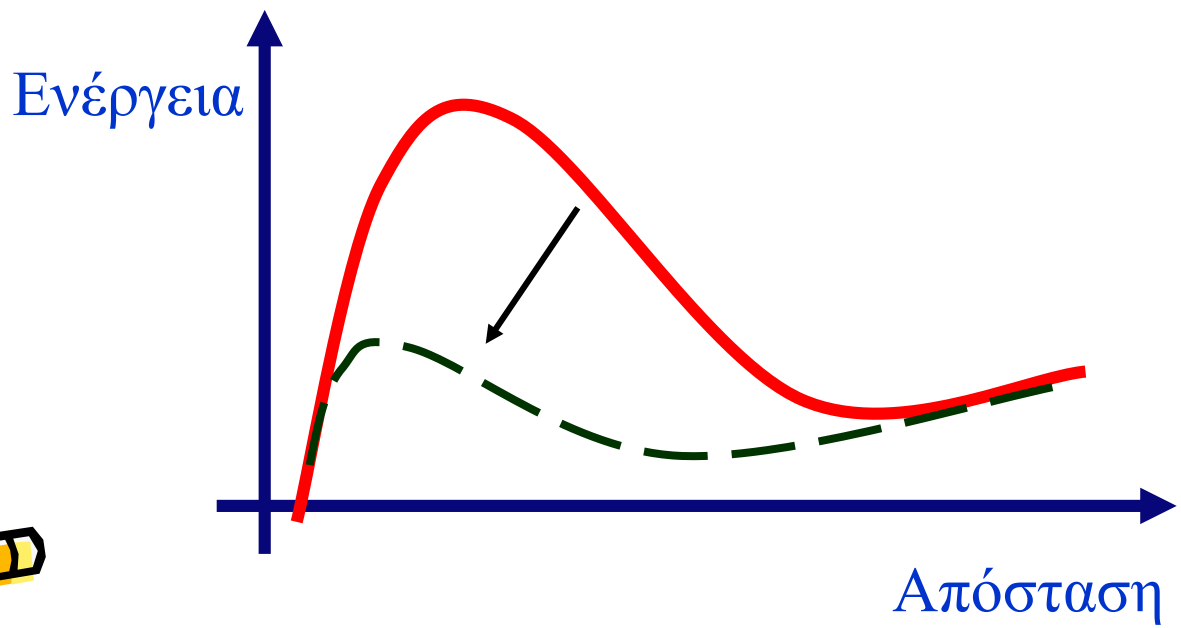


Συγχώνευση:



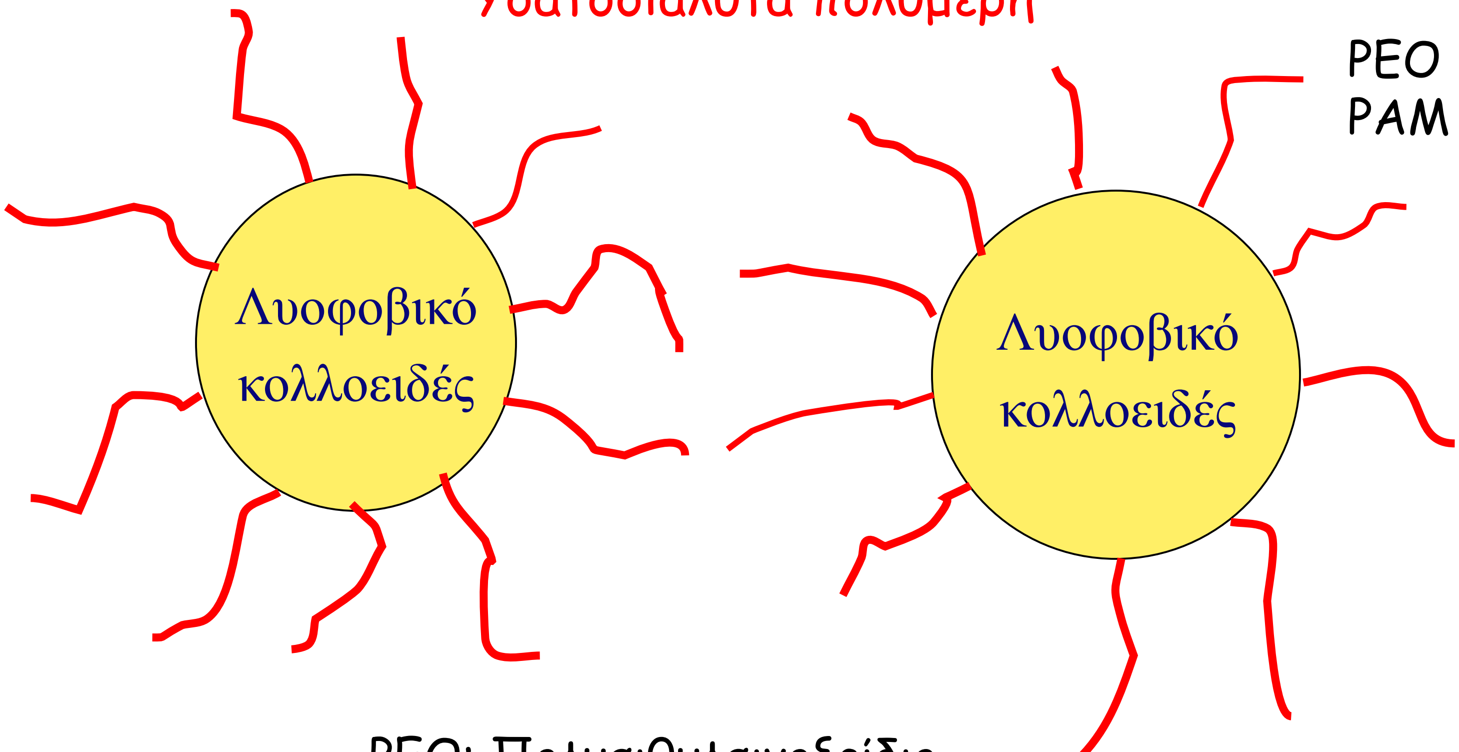
Τι Επηρεάζει την σταθερότητα

- Ηλεκτρολύτες στο διάλυμα
- Προσρόφηση αντιθέτων ιόντων πολυμερών, τασιενεργών



Φράγμα Δομικό-Μηχανικό

Υδατοδιαλυτά πολυμερή



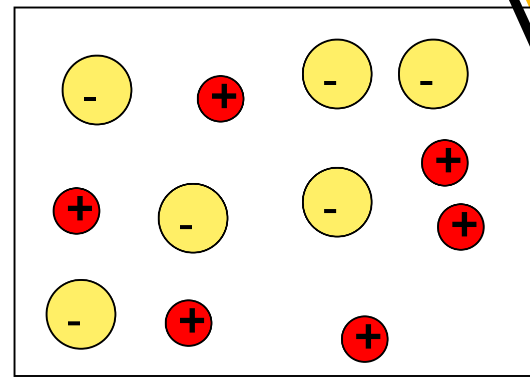
PEO: Πολυαιθυλαινοξείδιο
PAM: Πολυακρυλαμίδιο

- Κατά κύριο όμως λόγο, η σταθεροποίηση των αιωρημάτων κολλοειδών σωματιδίων οφείλεται στις δυνάμεις μακράς εμβελείας
- Ηλεκτροστατικές δυνάμεις
- Πως αναπτύσσονται οι δυνάμεις αυτές και ποιες οι συνέπειες στην σταθερότητα των αιωρημάτων;
- Αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα: Η αρχή
- Επέκταση: Τα κολλοειδή σωματίδια (πολλά ιόντα σε ένα)

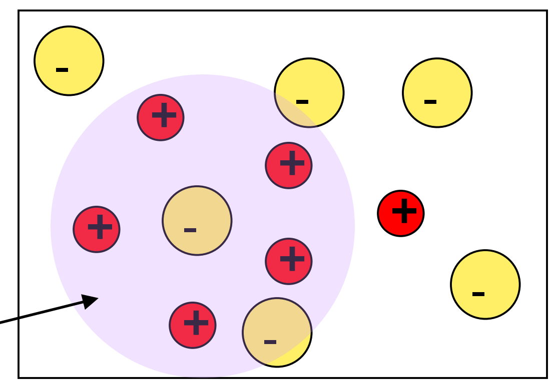
Ιδανικά vs. Πραγματικά Ηλεκτρολυτικά Διαλύματα

- Ιδανικό διάλυμα: *Απουσία* αλληλεπιδράσεων ανιόντων-κατιόντων

- Πραγματικά διαλύματα: Ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις.
  - Ιόντα αντιθέτου φορτίου βρίσκονται πλησιέστερα



Ιδανικό



Σκιασμένη περιοχή: κλωβός ενυδάτωσης

Πραγματικό

Ποσοτικοποίηση Αλληλεπιδράσεων ιόντος – ιόντος

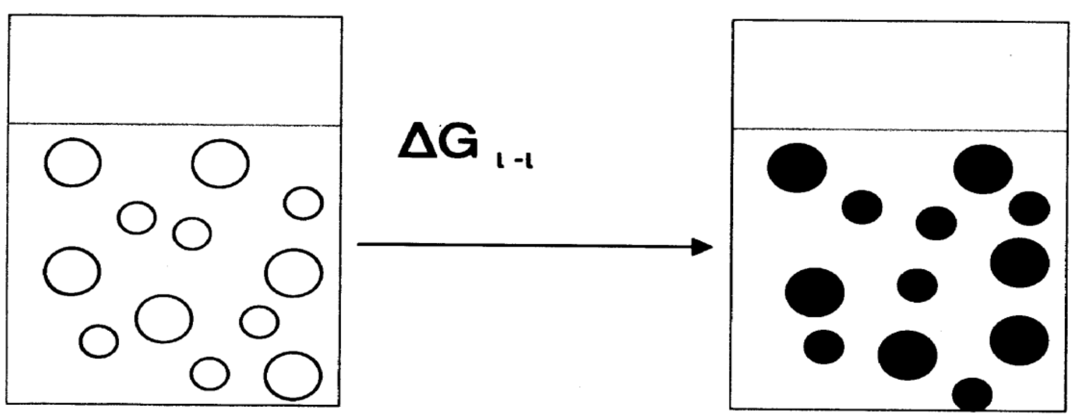
Αρχική Κατάσταση

Δέν υφίστανται αλληλεπιδράσεις ιόντος - ιόντος

$\xrightarrow{\Delta G_{i\text{-}i}}$

Τελική Κατάσταση

Υφίστανται αλληλεπιδράσεις ιόντος- ιόντος



Ποσοτικοποίηση αλληλεπιδράσεων ιόντος-ιόντος

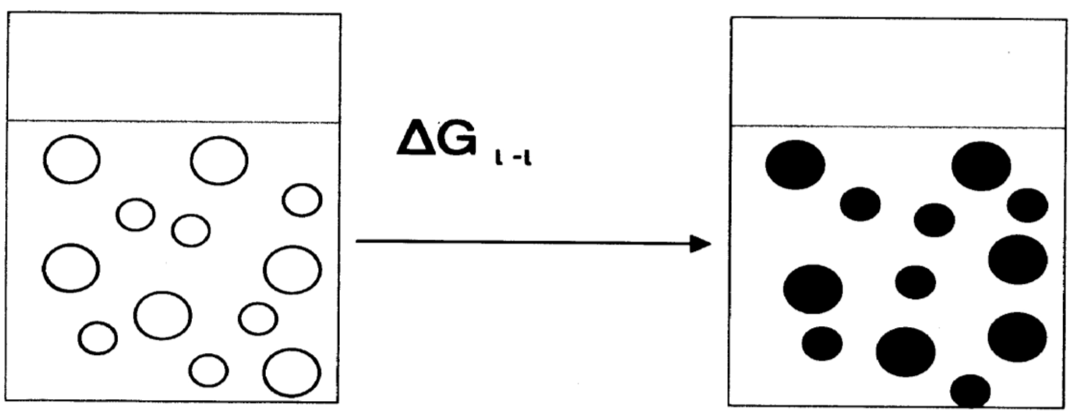
Αρχική Κατάσταση

Δέν υφίστανται αλληλεπιδράσεις ιόντος - ιόντος

$\xrightarrow{\Delta G_{i\text{-}i}}$

Τελική Κατάσταση

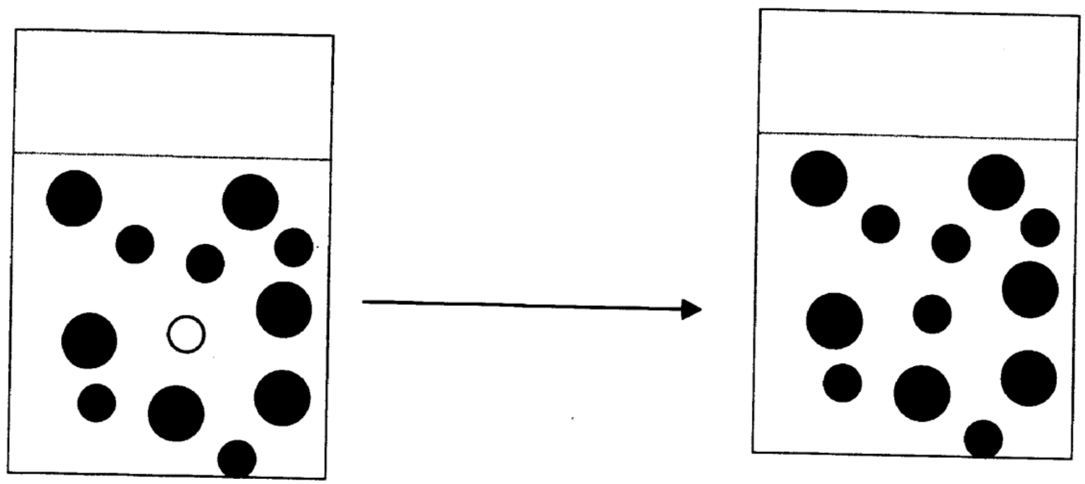
Υφίστανται αλληλεπιδράσεις ιόντος- ιόντος



$\Delta\mu_{i\text{-}I}$: Η μερική ελεύθερη ενέργεια η οποία οφείλεται σε ένα μόνο ιόν

$$\Delta\mu_{i\text{-}I} = N_A W$$

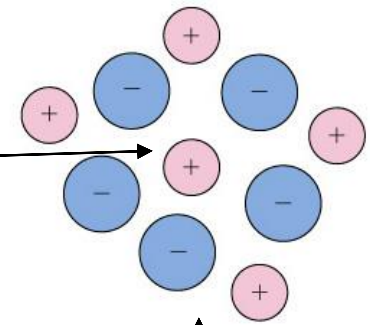
W:έργο φόρτισης του ιόντος αναφοράς (ακτίνα r_i) από φορτίο 0 στο τελικό του φορτίο $z_i e_0$



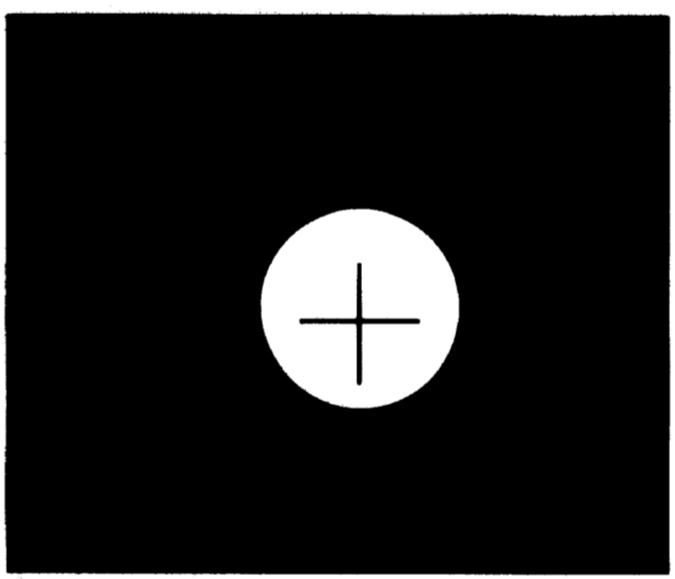
$$W = \frac{(z_i e_0)^2}{2\varepsilon r_i} = \frac{z_i e_0}{2}\frac{z_i e_0}{\varepsilon r_i}$$

$$\Delta\mu_{i-I} = N_A W = \frac{N_A z_i e_0}{2}\psi$$

Ιόν αναφοράς



Όλα τα υπόλοιπα ιόντα
Θεωρούνται ως ένα
συνεχές μέσον,
διηλεκτρικής σταθεράς, ε



Προκειμένου λοιπόν να υπολογίσουμε την μεταβολή του χημικού δυναμικού λόγω των αλληλεπιδράσεων του ιόντος i με το υπόλοιπο ιοντικό διάλυμα θα πρέπει να υπολογισθεί το ηλεκτροστατικό δυναμικό το οποίο δημιουργείται στο ιόν αναφοράς από τα λοιπά ιόντα στο διάλυμα.

Για το σκοπό αυτό απαιτείται η γνώση της μέσης (χρονικής κατανομής των ιόντων συναρτήσει της αποστάσεως από το ιόν αναφοράς.

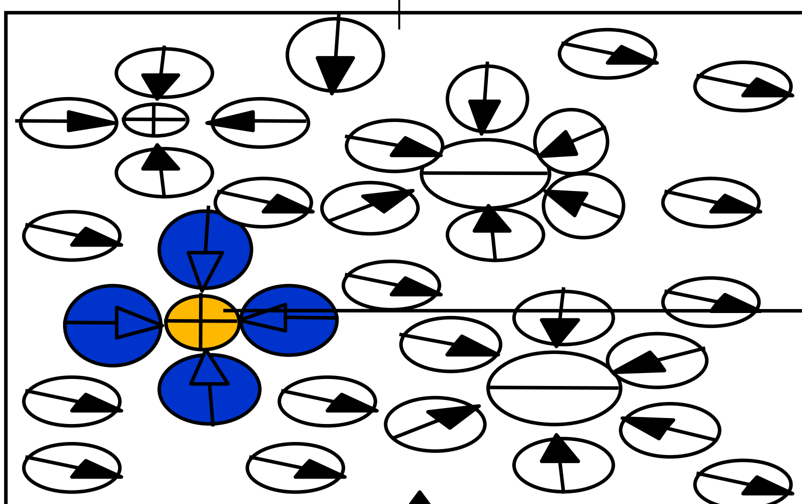
·   Χρήση Θεμελιωδών κανόνων ηλεκτροστατικής (**προσθετικότητα δυναμικού**: το δυναμικό σε ένα σημείο που οφείλεται στην παρουσία πολλών φορτίων είναι το άθροισμα των δυναμικών που οφείλονται σε καθένα από τα φορτία αυτά).

Μετάθεση του προβλήματος υπολογισμού του Δμi-I στο πρόβλημα υπολογισμού της κατανομής των ιόντων γύρω από ένα ιόν αναφοράς σε μία μέση χρονική στιγμή.

Συμβολή Debye-Hückel: Διατύπωση ενός απλούστερου μοντέλου για την περιγραφή της μέσης χρονικής κατανομής των ιόντων σε πολύ αραιά διαλύματα ηλεκτρολυτών. Με βάση την κατανομή αυτή υπολόγισαν το δυναμικό στην επιφάνεια των ιόντων λόγω της παρουσίας των υπολοίπων.

Το μοντέλο Debye Hückel

Υπόθεση:



Τα μόρια του διαλύτη δημιουργούν μέσο με διηλεκτρική σταθερά, ε

Ιόν αναφοράς

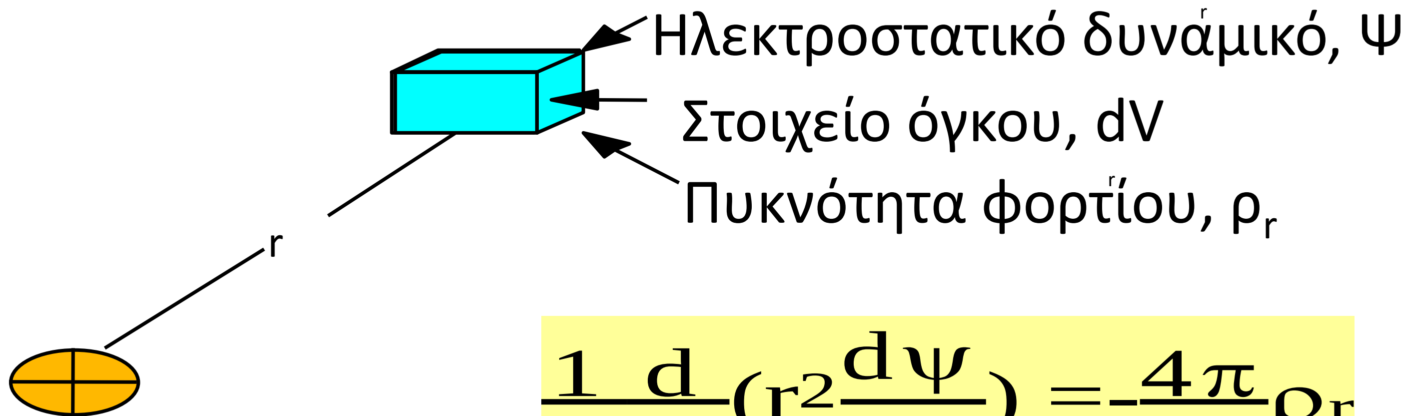
Περίσσεια φορτίου, ρ_r

Διάλυμα ηλεκτρολύτη

Τα ιόντα του περιβάλλοντος δημιουργούν

Μοντέλο Debye Hückel

Αναγωγή του προβλήματος σύμφωνα με το μοντέλο Debye-Hückel, στο μαθηματικώς απλούστερο πρόβλημα της εύρεσης του τρόπου μεταβολής της περίσσειας πυκνότητας φορτίου με την απόσταση, r, από το κεντρικό ιόν



$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_r$$

Εξίσωση Poisson

Για n_1 ιόντα τύπου 1, n_2 2...n_i i σε όγκο dV με φορτία αντίστοιχα z_1e_0, z_2e_0,..z_ie_0

$$\rho_r = n_1z_1e_0 + n_2z_2e_0 + \ldots + n_iz_ie_0$$

$$= \Sigma n_iz_ie_0$$

$$n_i = n_i^0 \exp(-U/kT)$$

U: Δυναμικό μέσης δύναμης

- $U=0$: Απουσία δυνάμεων αλληλεπίδρασης, $n_i = n_i^0$
- $U < 0$, Ελκτικές δυνάμεις, $n_i > n_i^0$
- $U > 0$, Απωστικές δυνάμεις, , $n_i < n_i^0$
- Προσέγγιση: Δεχόμεθα ότι όλες οι αλληλεπιδράσεις είναι τύπου Coulomb
- $U = z_i e_0 \Psi_r$
- $n_i = n_i^0 e^{-z_i e_0 \Psi_r / kT}$

$$\rho_r = \quad \Sigma n_i z_i e_0 = \Sigma n_i^0 z_i e_0 e^{-z_i e_0 \Psi_r / kT}$$

• $z_i e_0 \Psi_r << kT$

• $e^{-zie0\Psi r/kT} = 1 - z_i e_0 \Psi_r/kT + 1/2(z_i e_0 \Psi_r/kT)^2 + \ldots$

Παραλείποντας τους όρους πλήν των 2 πρώτων:

$$\rho_r = \Sigma n_i^0 z_i e_0 (1 - z_i e_0 \Psi_r/kT)$$

$$= \Sigma n_i^0 z_i e_0 - \Sigma n_i z_i^2 e_0^2 \Psi_r/kT$$

$\Sigma n_i^0 z_i e_0 = 0$ (φορτίο διαλύματος)

$$\rho_r = - \Sigma n_i^0 z_i^2 e_0^2 \Psi_r/kT$$

Η τοπική "ανισορροπία" φορτίου οφείλεται στην ισχυρότερη έλξη και άρα μεγαλύτερη συγκέντρωση αρνητικών φορτίων στην γειτονία του κεντρικού θετικού ιόντος, ρ_0.

Ο πρώτος όρος $\Sigma n_i^o z_i e_o$ είναι το φορτίο του ηλεκτρολυτικού διαλύματος (=0).

$\neq$

Οι τοπικές ανισοκατανομές φορτίου των γειτονικών ιόντων αντισταθμίζονται (περίσσεια αρνητικών φορτίων γύρω από ένα κατιόν με την περίσσεια θετικών φορτίων γύρω από ένα ανιόν) Αρα:

$$\Sigma n_i^o z_i e_0 = 0$$

επομένως

$$\rho_r = -\sum_i \frac{n_i^o z_i^2 e_o^2 \psi_r}{kT}$$

Εχουμε:

$$\rho_r = -\frac{\varepsilon}{4\pi}\left[\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right)\right]$$

εξίσωση Poisson

και

$$\rho_r = -\sum_i \frac{n_i^o z_i^2 e_0^2 \psi_r}{kT}$$

γραμμική εξίσωση Poisson

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right)=\left(\frac{4\pi}{\varepsilon kT}\sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2\right)\psi_r$$

Στην παρένθεση: σταθερός όρος κ^2

$$\kappa^2=\frac{4\pi}{\varepsilon kT}\sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2$$

Ετσι η ***γραμμική εξίσωση Poisson*** γίνεται:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right)=\kappa^2\psi_r$$

Βοηθητική μεταβλητή:

$$\psi_r = \frac{\mu}{r}$$

οπότε:

$$\frac{d\psi_r}{dr} = \frac{d}{dr}\frac{\mu}{r} = -\frac{\mu}{r^2} + \frac{1}{r}\frac{d\mu}{dr}$$

και

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi_r}{dr}\right) = \frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(-\mu + r\frac{d\mu}{dr}\right)$$

$$= \frac{1}{r^2}\left(-\frac{d\mu}{dr} + r\frac{d^2\mu}{dr^2} + \frac{d\mu}{dr}\right) = \frac{1}{r}\frac{d^2\mu}{dr^2}$$

Η διαφορική λοιπόν εξίσωση γίνεται:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2\mu}{dr^2} = \kappa^2 \frac{\mu}{r}$$

$$\frac{d^2\mu}{dr^2} = \kappa^2\mu$$

$$\frac{d}{dr}e^{\pm\kappa r} = \pm e^{\pm\kappa r}$$

και

$$\frac{d^2}{dr^2}e^{\pm\kappa r} = \kappa^2 e^{\pm\kappa r}$$

Ετσι, η γενική λύση της γραμμικής εξίσωσης P-B είναι:

$$\mu = Ae^{-\kappa r} + Be^{\kappa r}$$

$$\Psi_r = A\frac{e^{-\kappa r}}{r} + B\frac{e^{\kappa r}}{r}$$

Υπολογισμός σταθεράς Β

Για αποστάσεις σχετικά μεγάλες από το κεντρικό ιόν ($r \to \infty$) κυριαρχούν οι θερμικές δυνάμεις. Το ηλεκτροστατικό δυναμικό μηδενίζεται:

$$r \longrightarrow \infty \;\Rightarrow\; \psi_r \to 0$$

Για να ικανοποιείται η συνθήκη αυτή, θα πρέπει B=0. Αρα:

$$\psi_r = A\frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Για τον υπολογισμό της σταθεράς ολοκλήρωσης *A*

Υπόθεση:
- . Το διάλυμα είναι αραιό
- . Τα ιόντα βρίσκονται σε μεγάλες αποστάσεις μεταξύ τους και άρα δεν υφίστανται δυνάμεις μεταξύ τους.
- . Το κεντρικό ιόν υποτίθεται ότι είναι σημειακό φορτίο.

Αρα: Το δυναμικό κοντά στο κεντρικό ιόν θα δίνεται από το ηλεκτροστατικό δυναμικό.

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{\varepsilon r}$$

Για το υποθετικό διάλυμα συγκεντρώσεως → 0 δηλαδή $n_i^o \to 0$, $\kappa \to 0$

οπότε και $e^{-\kappa r} \to 1$ και:

$$\psi_r = \frac{A}{r} = \frac{z_i e_0}{\varepsilon r}$$

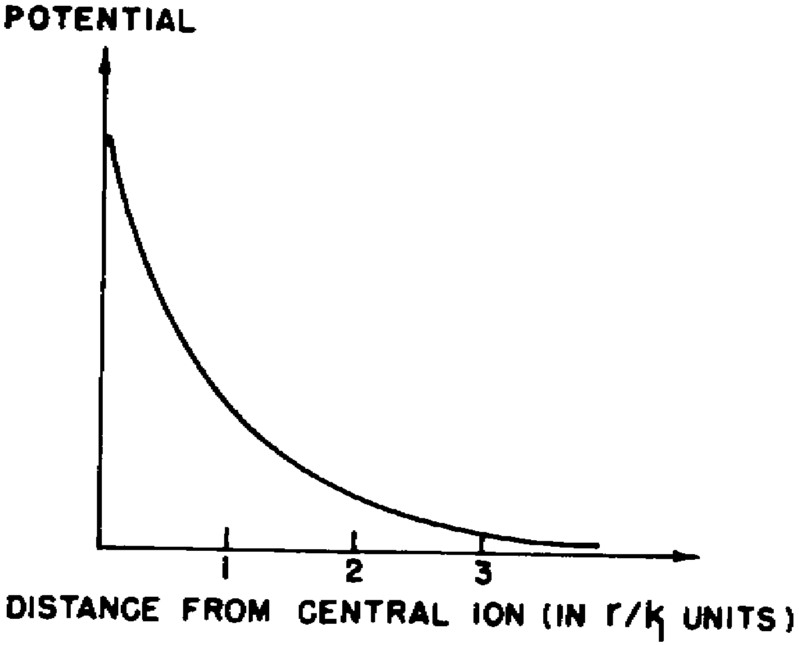
Είναι συνεπώς:

$$A = \frac{z_i e_0}{\varepsilon}$$

Και αντικαθιστώντας την τιμή της σταθεράς ολοκληρώσεως *A* στην λύση της διαφορικής εξισώσεως, έχουμε:

$$\psi_r = \frac{z_i e_0}{\varepsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$

Λύση της γραμμικής P-B



•γραφική παράσταση της μεταβολής του ηλεκτροστατικού δυναμικού Ψ, συναρτήσει της αποστάσεως από το κεντρικό ιόν εκφρασμένης σε μονάδες r/κ

Το ιοντικό νέφος γύρω από το κεντρικό ιόν

- Η εξίσωση Poisson συνδέει το δυναμικό σε απόσταση r από το κεντρικό ιόν με την πυκνότητα φορτίου στην απόσταση αυτή:

$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\psi}{dr}\right) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho_r$$

- Η δε γραμμική εξίσωση P-B:

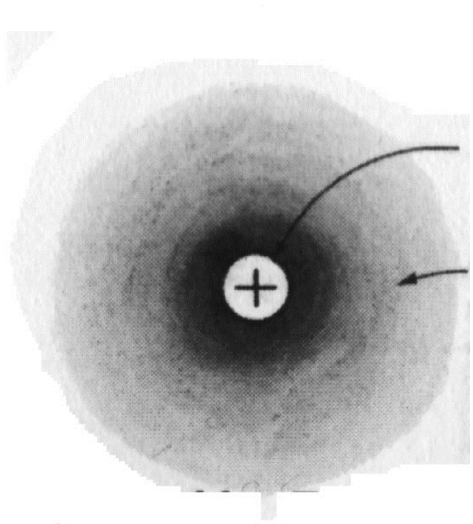
$$\frac{1}{r^2}\frac{d}{dr}\left(r^2\frac{d\Psi}{dr}\right) = \kappa^2\Psi_r$$

Από την γενική και την γραμμικοποιημένη εξισώσεις Poisson προκύπτει η ακόλουθη γραμμική σχέση μεταξύ πυκνότητας φορτίου και δυναμικού:

$$\rho_r = -(\varepsilon/4\pi)\kappa^2\Psi_r$$

Και με την χρησιμοποίηση της λύσης της γραμμικοποιημένης εξισώσεως Poisson προκύπτει η σχέση η οποία περιγράφει την κατανομή των φορτίων γύρω από ένα φορτισμένο ιόν:

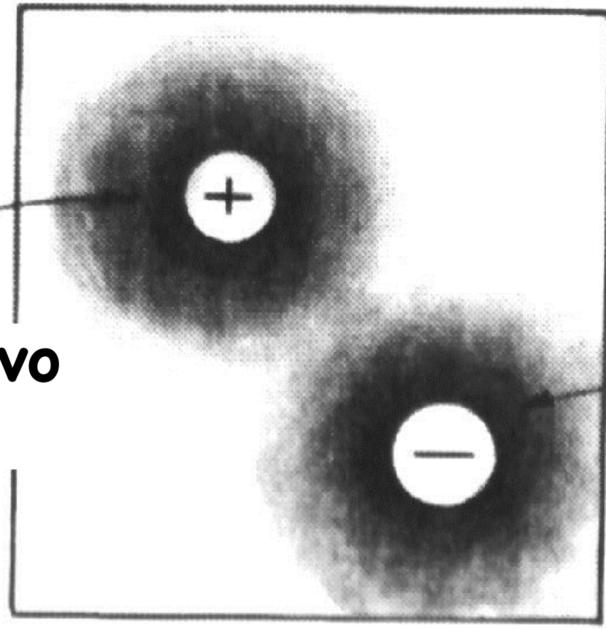
$$\rho_r = -\frac{z_i e_0}{4\pi}\kappa^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r}$$



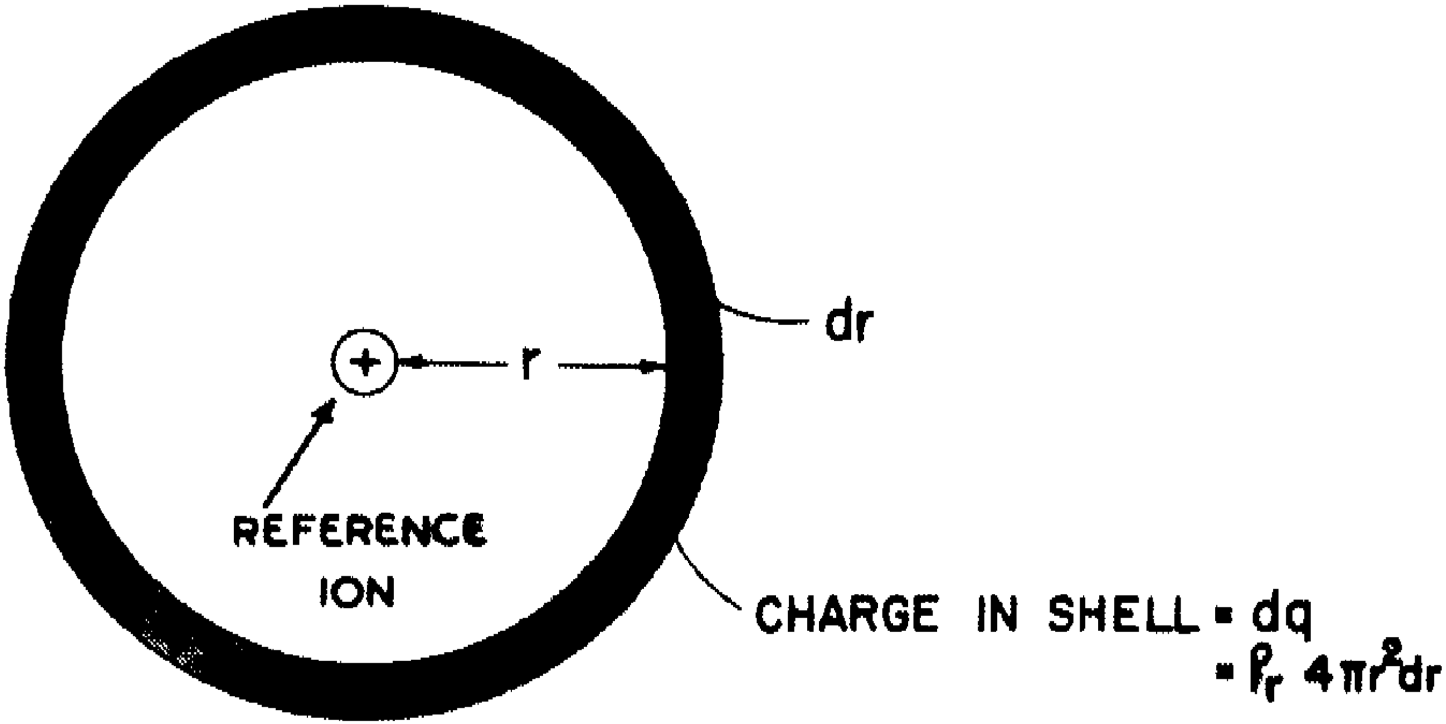
Κεντρικό ιόν θετικά φορτισμένο

Το κεντρικό ιόν περιβάλλεται από νέφος ίσου και αντίθετου προς αυτό φορτίου

Απεικόνιση της κατανομής της περίσσειας πυκνότητας φορτίου γύρω από το κεντρικό ιόν ως νέφους ή ιονικής ατμόσφαιρας η οποία είναι ηλεκτρικά φορτισμένη



Τα θετικά φορτισμένα ιόντα έχουν αρνητικά φορτισμένο ιοντικό νέφος και τανάπαλιν



$$dq = \rho_r 4\pi r^2 dr$$

$$q_{\nu\acute{\varepsilon}\varphi o \upsilon \varsigma} = \int_{r=0}^{r=\infty} dq = \int_{r=0}^{r=\infty} \rho_r 4\pi r^2 dr$$

Και με αντικατάσταση του ρ_r έχουμε:

$$q_{\nu\acute{\varepsilon}\varphi o \upsilon \varsigma} = -\int_{r=0}^{r=\infty} \frac{z_i e_0}{4\pi}\kappa^2 \frac{e^{-\kappa r}}{r} 4\pi r^2 dr$$

$$= - z_i e_0 \int_{r=0}^{r=\infty} e^{-\kappa r}(\kappa r) d(\kappa r) = -z_i e_0$$

Δηλαδή το φορτίο του ιοντικού νέφους είναι ίσο και αντίθετο προς εκείνο του ιόντος αναφοράς

- Πως όμως κατανέμεται το φορτίο αυτό γύρω από το κεντρικό ιόν;´

$$dq = -z_i e_0 e^{-\kappa r} \kappa^2 dr$$

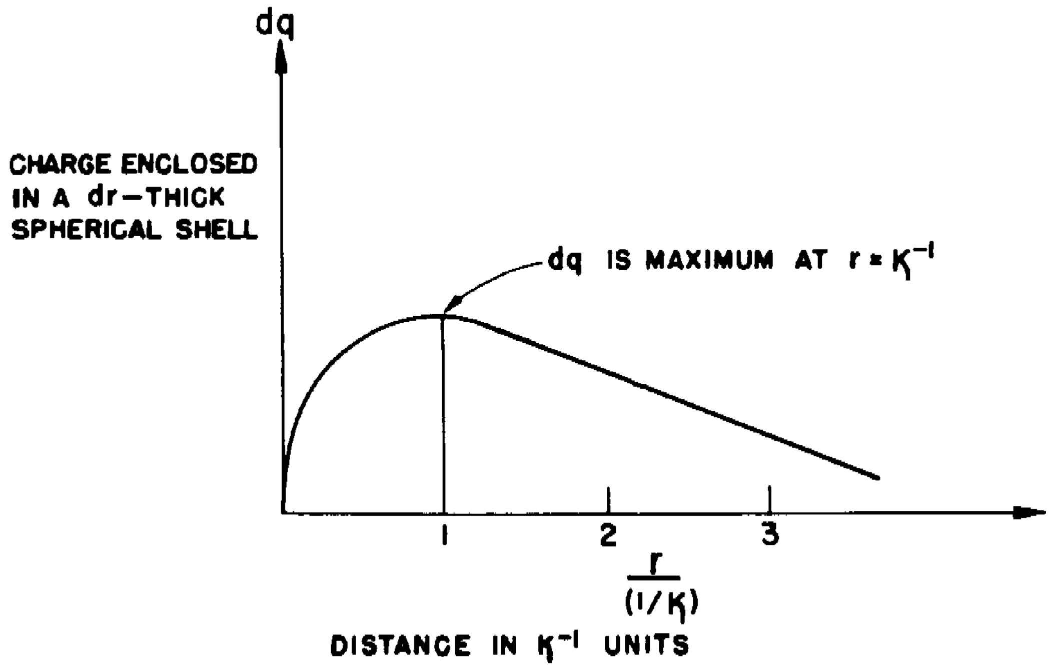
- Ο εκθετικός όρος τείνει να μειώσει το dq και ο τετραγωνικός να το αυξήσει. Άρα υπάρχει μέγιστο.

- Συνθήκη μεγίστου: **dq / dr = 0**

$$
\begin{aligned}
0 &= \frac{dq}{dr} \\
&= \frac{d}{dr}\left[-z_i e_0 \kappa^2 \left(e^{-\kappa r} r\right)\right] \\
&= -z_i e_0 \kappa^2 \left(e^{-\kappa r} - r\kappa e^{-\kappa r}\right)
\end{aligned}
$$

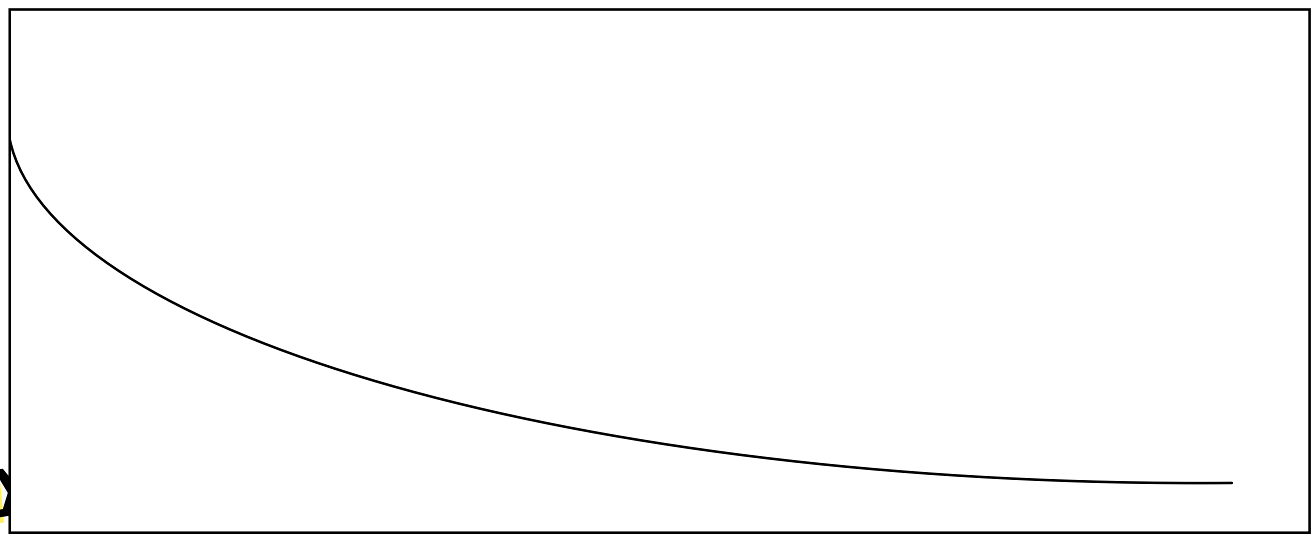
Και επειδή το $z_i e_0 \kappa^2$ είναι ορισμένο (δηλ. $\neq 0$), για να ισχύει η τελευταία εξίσωση θα πρέπει:

$$0 = e^{-\kappa r} - r\kappa e^{-\kappa r} \quad \text{ή} \quad r = \kappa^{-1}$$



$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\varepsilon k T}{4\pi} \frac{1}{\sum_i n_i^0 z_i^2 e_0^2} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Για αραιά διαλύματα ($n_i^0 \rightarrow 0$) το νέφος τείνει να απλώνεται



Μήκος Debye

$$\kappa = \left(\frac{2n^{*}z^{2}e^{2}}{\varepsilon\varepsilon_{o}kT}\right)^{\frac{1}{2}} \qquad \kappa = \left(\frac{2C_{onc}N_{A}z^{2}e^{2}}{\varepsilon\varepsilon_{o}kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\kappa = \left(\frac{2\left(\frac{moles}{L}\right)\left(\frac{6.02x10^{23}}{mole}\right)\left(\frac{1L}{10^{3}cm^{3}}\right)\left(\cancel{\frac{100cm}{m}}\right)^{2}(charge)^{2}\left(\frac{1.60218x10^{-19}\,C}{charge}\right)^{2}}{\left(78.49_{25^{o}C}\,unitless\right)\left(\frac{8.85419x10^{-12}\,C^{2}}{N\cdot m^{2}}\right)\left(\frac{m}{100cm}\right)\left(\frac{Nm}{J}\right)\left(\frac{1.38065x10^{-23}\,J}{K}\right)298K}\right)^{\frac{1}{2}}$$

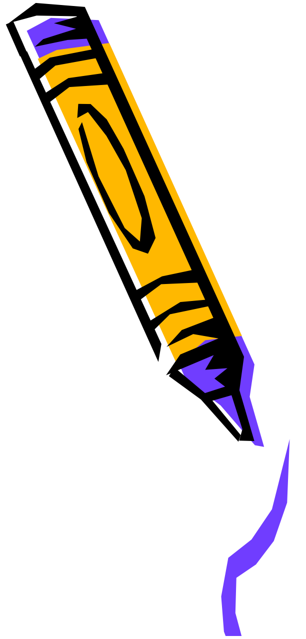
=1/cm

$$\kappa = \left(\frac{2\left(\frac{\#}{cm^{2}}\right)\left(1.60218x10^{-19}\right)^{2}}{\left(78.49_{25^{o}C}\right)\left(1.38065x10^{-23}\right)298}\right)^{\frac{1}{2}}\left(\left(\frac{mole}{6.022x10^{23}\,ions}\right)\left(-\right)\right)$$

$$\kappa = z(3.29x10^{7})(C^{*})^{1/2}$$

Μονάδες 1/cm

Μήκος Debye



$$\kappa = zF\left(\frac{2n^{*}z^{2}e^{2}}{\varepsilon\varepsilon_{o}kT}\right)^{\frac{1}{2}}$$

$$\kappa = z(3.29x10^{7})(C^{*})^{1/2}$$

Μονάδες 1/cm

Table 2: Extent of the Debye length as a function of electrolyte	
C(M)	1/κ (👎)
1	3
0.1	9.6
0.01	30.4
0.001	96.2
0.0001	304

Πάχος ιοντικής ατμόσφαιρας (Å) για διάφορες συγκεντρώσεις διάφορων ηλεκτρολυτών

c molesl^{-1}	Τύπος Ηλεκτρολύτη			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10^{-4}	304	176	152	124
10^{-3}	96	55.5	48.1	39.3
10^{-2}	30.4	17.6	15.2	12.4
10^{-1}	9.6	5.5	4.8	3.9