

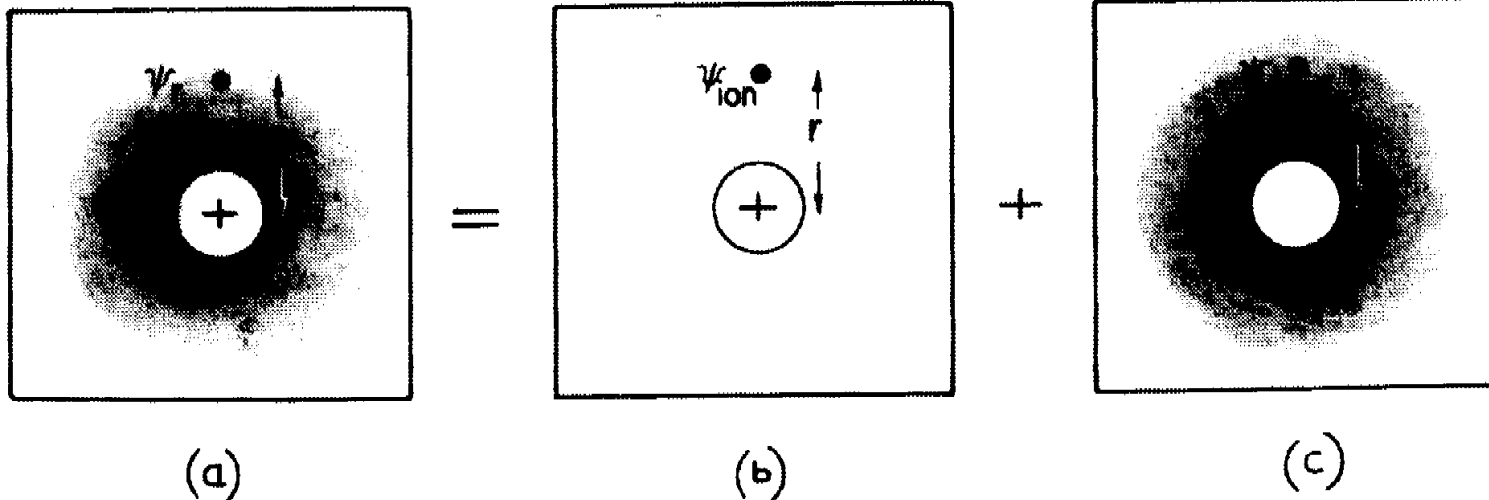


# CHM\_E\_B6 (και GCHM\_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-4  
Μάθημα 5ο

Κατά πόσο το ιονικό νέφος συνεισφέρει  
στο ηλεκτροστατικό δυναμικό  $\Psi_r$  σε  
απόσταση  $r$  από το κεντρικό ιόν;



Το δυναμικό σε απόσταση  $r$  από το κεντρικό ιόν είναι:

$$\Psi_r = \frac{z_i e_0}{\epsilon r}$$

$$\Psi_r = \Psi_{\text{ιόντος}} + \Psi_{\text{νέφους}}$$

$$\Psi_{\text{νέφους}} = \Psi_r - \Psi_{\text{ιόντος}}$$

$$\begin{aligned}\Psi_{\text{νέφους}} &= \frac{z_i e_0}{\epsilon} \frac{e^{-\kappa r}}{r} - \frac{z_i e_0}{\epsilon r} \\ &= \frac{z_i e_0}{\epsilon r} \left( e^{-\kappa r} - 1 \right)\end{aligned}$$

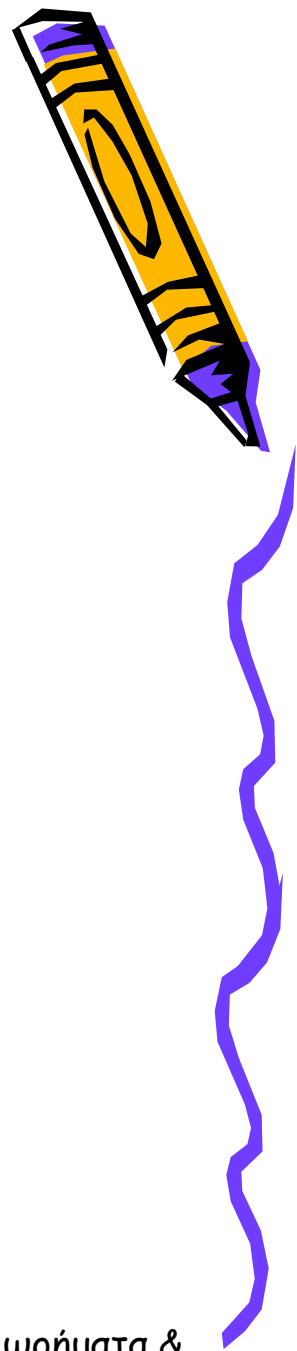
11/4/2024

Η τιμή του  $\kappa$  είναι ανάλογη του  $\sum n_i^0 z_i^2 e_0$ .  
Σε πολύ αραιά διαλύματα το άθροισμα  
αυτό είναι πολύ μικρό ώστε  $\kappa r \ll 1$ , οπότε  
 $e^{-\kappa r} - 1 \approx 1 - \kappa r - 1 \approx -\kappa r$

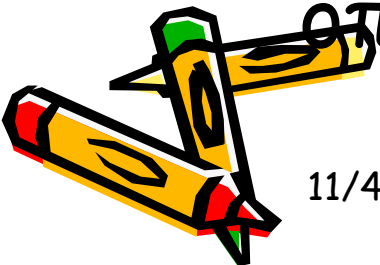
και  $\Psi_{\text{νέφους}} = -z_i e_0 / \epsilon \kappa^{-1}$

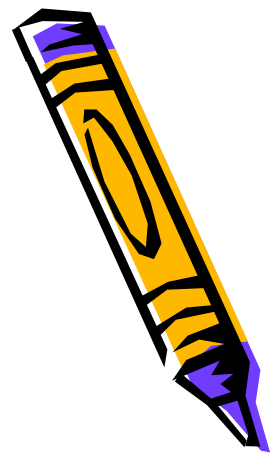
οπότε:

$$\Psi_r = z_i e_0 / \epsilon r - z_i e_0 / \epsilon \kappa^{-1}$$



- Ο δεύτερος όρος, προκύπτει από το νέφος και προκαλεί μείωση της τιμής του δυναμικού κατά ποσόν ίσο με την κατάσταση στην οποία απουσιάζει το νέφος.
- Συμφωνία με το μοντέλο σύμφωνα με το οποίο το νέφος έχει φορτίο αντίθετο με εκείνο του φορτίου του κεντρικού ιόντος. κατά συνέπεια προκαλεί μεταβολή του δυναμικού κατά έννοια αντίθετο προς αυτήν η οποία αντιστοιχεί στο κεντρικό ιόν.





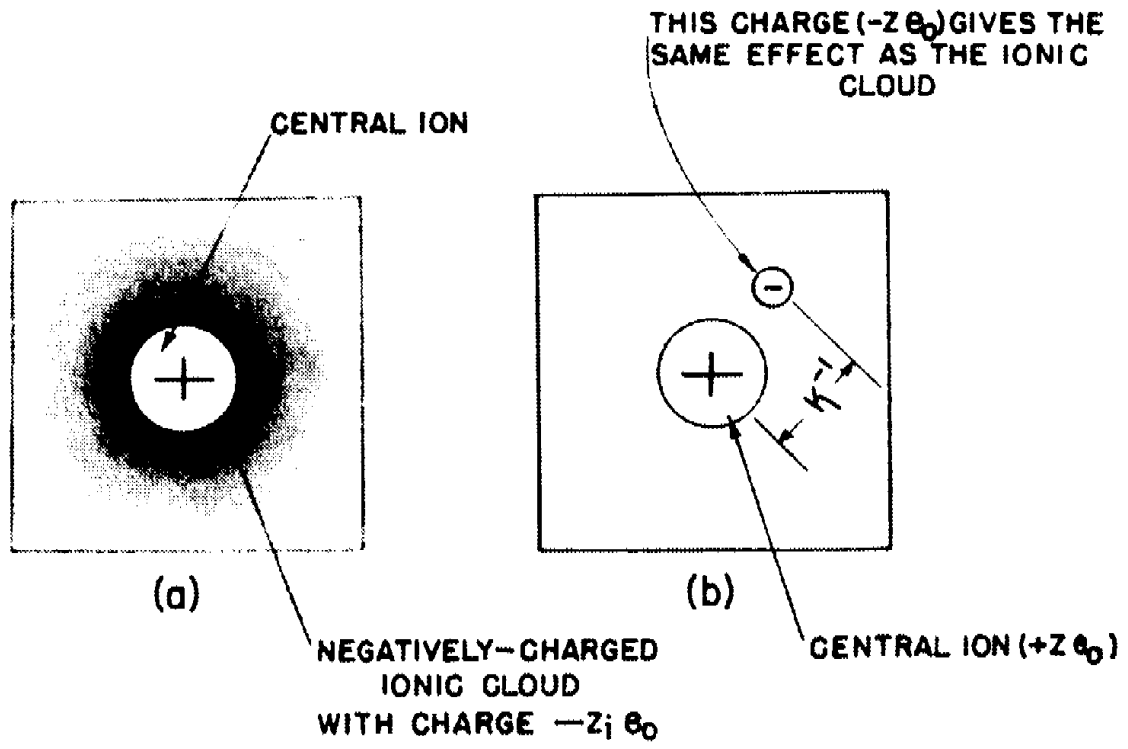
Η έκφραση:

$$\Psi_{\text{νέφους}} = -z_i e_0 / \epsilon \kappa^{-1}$$

μας δίνει μια διαφορετική θεώρηση του  $\kappa^{-1}$ .  
(ισοδύναμο με φορτίο ίσο προς το φορτίο της  
ιονικής ατμόσφαιρας σε απόσταση  $\kappa^{-1}$  από το  
κεντρικό ιόν,

Το  $\Psi_{\text{νέφους}}$  είναι ανεξάρτητο του  $r$  και κατά  
συνέπεια η συνεισφορά του νέφους στο  
δυναμικό στο σημείο που βρίσκεται το  
κεντρικό ιόν δίνεται από το σχήμα:





Poisson Equation

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

Boltzmann Equation

$$\rho_r = \sum n_i^0 z_i e_0 \exp\left(-\frac{z_i e_0 \psi_r}{kT}\right)$$

Linearized Boltzmann Equation

$$\rho_r = \sum n_i^0 z_i e_0 - \sum \frac{n_i^0 z_i^2 e_0^2 \psi_r}{kT}$$

Electroneutrality Equation

$$\sum n_i^0 z_i e_0 = 0$$

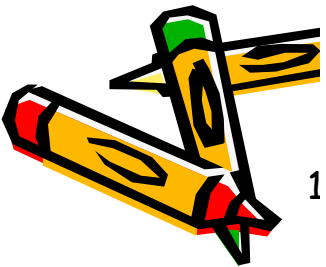
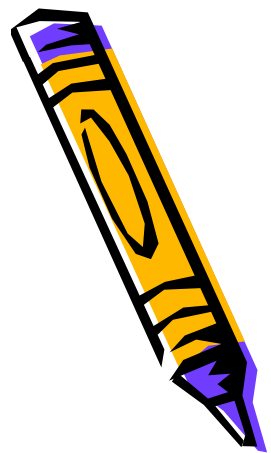
$$\rho_r = -\sum \frac{n_i z_i^2 e_0^2 \psi_r}{kT}$$

Linearized Poisson-Boltzmann Equation

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

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

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





### Linearized Poisson-Boltzmann Equations

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

solution

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

Boundary Condition I

As  $r \rightarrow \infty$ ,  $\psi_r \rightarrow 0$

$$\psi_r = \frac{Ae^{-\kappa r}}{r}$$

Boundary Condition II

As  $n_i^0 \rightarrow 0$ , i.e.,  $\kappa \rightarrow 0$

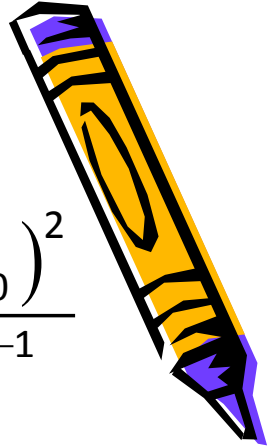
(1)  $\psi_r = \frac{A}{r}$

(2)  $\psi_r = \psi_{\text{due to point charge}}$

$$= \frac{z_i e_0}{\epsilon r}$$

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

11/4/2024


$$\Delta\mu_{i-1} = \frac{N_A z_i e_0}{2} \psi = \frac{N_A z_i e_0}{2} \left( -\frac{z_i e_0}{\epsilon \kappa^{-1}} \right) = -\frac{N_A (z_i e_0)^2}{2 \epsilon \kappa^{-1}}$$

- ❖ Δηλαδή, η θεωρία Debye-Hückel δίνει την δυνατότητα θεωρητικού υπολογισμού της μεταβολής του χημικού δυναμικού η οποία προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των ιόντων.
- ❖ Με ποιο τρόπο είναι δυνατό να γίνει ο έλεγχος των υπολογισθέντων μεγεθών; Δηλαδή με ποιο μετρήσιμο μέγεθος είναι δυνατό να συνδεθεί η έκφραση της σχέσης μεταξύ χημικού δυναμικού και ιδιοτήτων του διαλύματος; (συγκέντρωση, θερμοκρασία, φύση διαλύτη και είδος ηλεκτρολύτη;)



Λόγω της αλληλεπιδράσεως μεταξύ των ιόντων στο διάλυμα, προκύπτει μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs, η οποία ανά ιόν εκφράζεται από την αντίστοιχη μεταβολή του χημικού δυναμικού,  $\Delta\mu_{i-I}$

Τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών, αρχικά εθεωρούντο όπως και τα λοιπά των μη ηλεκτρολυτικών ουσιών, οπότε

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i$$

Στα διαλύματα αυτά  $x_i$  είναι η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη. Το  $\mu_i^0$  είναι το χημικό δυναμικό για  $x_i = 1$ , δηλαδή όταν το διάλυμα είναι μόνο ο ηλεκτρολύτης.

Σε διαλύματα μη-ηλεκτρολυτικών ουσιών, οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων της διαλελυμένης ουσίας, είναι ασθενείς (London) και συνήθως αγνοούνται. Οι αλληλεπιδράσεις όμως μεταξύ των ιόντων είναι μακράς εμβελείας, και δεν είναι δυνατό να αγνοηθούν ακόμα και για αραιά διαλύματα.



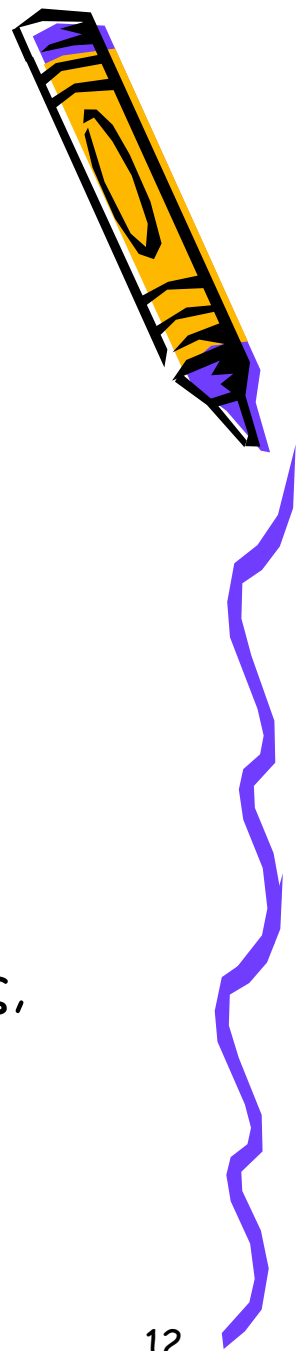
Στην περίπτωση όμως των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, λόγω των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων, πειραματικές μετρήσεις έδειξαν ότι :

$$\mu_i - \mu_i^0 \neq RT \ln x_i$$

Γενικά, αν δεν είναι γνωστό το είδος των αλληλεπιδράσεων, είναι δυνατό να γραφεί η σχέση:

$$RT \ln f_i = (\mu_i - \mu_i^0) - RT \ln x_i$$

Στην οποία ο όρος  $f_i$  ονομάζεται συντελεστής ενεργότητας, ο οποίος όταν η τιμή του γίνεται 1, το διάλυμα συμπεριφέρεται ως ιδανικό

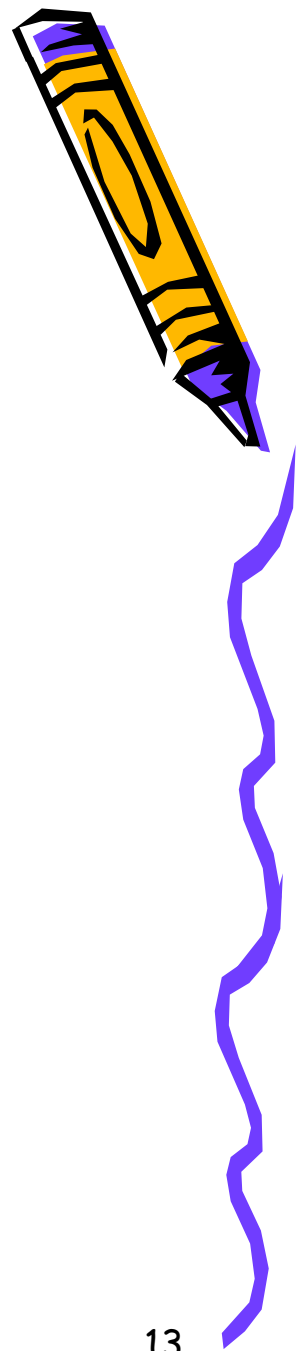


Για ιδανικά δηλαδή διαλύματα  $RT \ln f_i = 0$ , ενώ στα πραγματικά διαλύματα  $f_i \neq 1$ .

Όπως είναι φανερό λοιπόν, ο συντελεστής αυτός περιγράφει τη συμπεριφορά των ιοντικών διαλυμάτων, η οποία διαφοροποιείται από τα αντίστοιχα διαλύματα χημικών ειδών, τα οποία δεν έχουν ηλεκτρικό φορτίο.

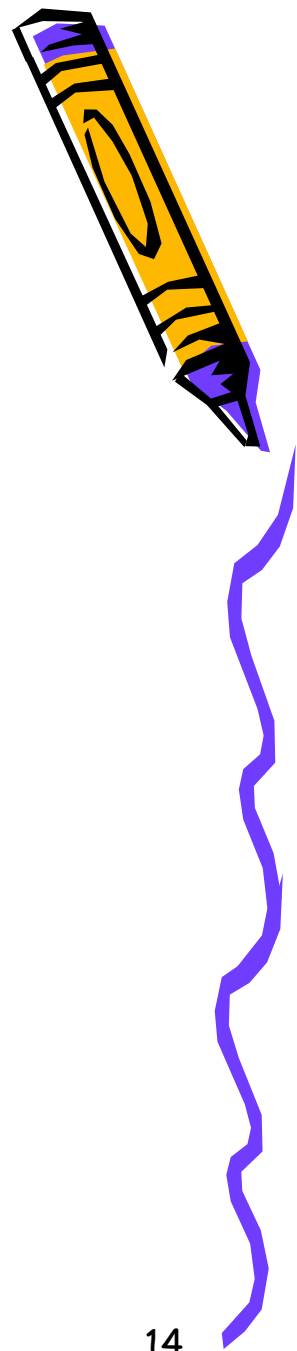
Δηλαδή, με τη βοήθεια του συντελεστή αυτού λαμβάνονται υπόψη οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων χημικών ειδών, οπότε

$$RT \ln f_i = \Delta\mu_{i-I} = - \frac{N_A (z_i e_0)^2}{2\epsilon\kappa^{-1}}$$



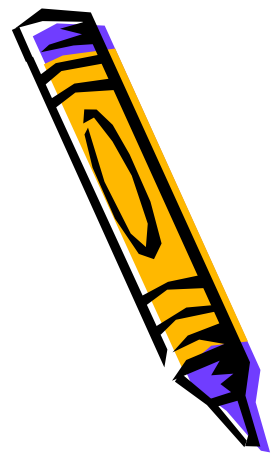
Με τον τρόπο αυτό, συσχετίζεται η έκφραση, η οποία προέκυψε από το μοντέλο Debye-Hückel για τους επιμέρους συντελεστές ενεργότητας των φορτισμένων ηλεκτρικά χημικών ειδών. Με τον τρόπο αυτό η προηγούμενη σχέση, μετασχηματίζεται στον οριακό νόμο Debye-Hückel με τον οποίο είναι δυνατό να εκφρασθεί ο πειραματικά μετρήσιμος μέσος ιοντικός συντελεστής ενεργότητας.

$$\log f_{\pm} = -A(z_+z_-)I^{1/2}$$



# Ιοντική ισχύς ηλεκτρολυτικού διαλύματος

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$





## Ο ρόλος της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη

Να υπολογισθεί η ιοντική ισχύς διαλυμάτων:

0.1M KCl και 0.1M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

**KCl**

$$\begin{aligned}\mu &= 0.5 ( [K^+] \times 1^2 + [Cl^-] \times 1^2 ) \\ &= 0.5 ( 0.1 + 0.1 ) = 0.1\end{aligned}$$

**Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

$$\begin{aligned}\mu &= 0.5 ( [Na^+] \times 1^2 + [SO_4^{2-}] \times 2^2 ) \\ &= 0.5 ( 0.2 + 0.1 \times 4 ) = 0.3\end{aligned}$$





Όπως έχει προαναφερθεί η ιοντική ισχύς ενός διαλύματος  
Είναι:  $I = 1/2 \sum c_i z_i^2$

Παρατηρούμε ότι στην παραπάνω σχέση με τη βοήθεια της οποίας υπολογίζεται η ιοντική ισχύς,  $I$  ενός διαλύματος υπεισέρχονται μόνο τα φορτισμένα χημικά είδη (ιόντα).

## Παράδειγμα Υπολογισμού Ιοντικής Ισχύος Διαλύματος

Δείγμα νερού αναλύθηκε εργαστηριακά και έχει την παρακάτω σύσταση:

$$\text{pH} = 7,3$$

$$[\text{HCO}_3^-] = 7 \times 10^{-3*}$$

$$[\text{Cl}^-] = 7 \times 10^{-3*}$$

$$[\text{SO}_4^{2-}] = 1 \times 10^{-2*}$$

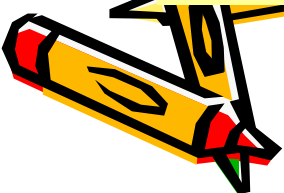
$$[\text{Fe}^{3+}] = 3 \times 10^{-6*}$$

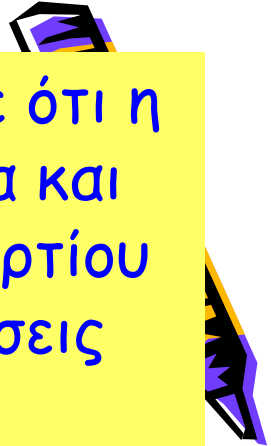
$$[\text{Ca}^{++}] = 1 \times 10^{-3*}$$

$$[\text{Mg}^{+2}] = 1 \times 10^{-3*}$$

$$[\text{Na}^+] = 3 \times 10^{-2*}$$

\*  $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$





Πριν υπολογίσουμε το  $I$  πρέπει πρώτα να ελέγξουμε ότι η χημική ανάλυση μας έχει δώσει όλα τα κύρια ανιόντα και κατιόντα. Αυτό γίνεται με τη χρήση του ισοζυγίου φορτίου για το διάλυμα. Κατ' αρχάς βρίσκουμε τις συγκεντρώσεις των  $H^+$  και  $OH^-$ :

$$[H^+] = 10^{-7,3} = 5 \times 10^{-8} \text{ M και } [OH^-] = 10^{-6,7} = 2 \times 10^{-7} \text{ M}$$

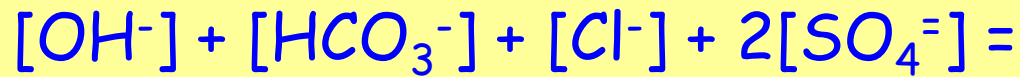
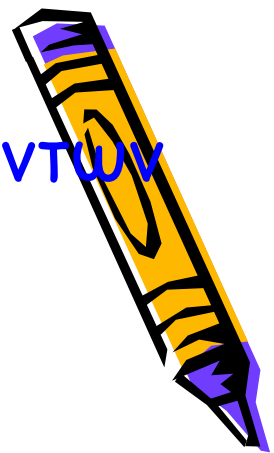
Το άθροισμα των κατιόντων ως προς το φορτίο τους είναι:

$$[H^+] + 3[Fe^{+3}] + 2[Ca^{+2}] + 2[Mg^{+2}] + [Na^+] =$$

$$5 \times 10^{-8} + 3 \times 3 \times 10^{-6} + 2 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-3} + 3 \times 10^{-2} = 3,40 \times 10^{-2} \text{ M}$$



Το αντίστοιχο άθροισμα των φορτίων των ανιόντων είναι:




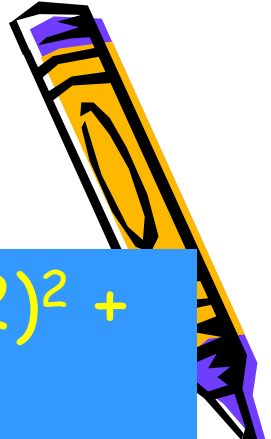
$$2 \times 10^{-7} + 7 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-3} + 2 \times 10^{-2} = 3,40 \times 10^{-2} \text{ M}$$

$$\Sigma m_+ z_+ = \Sigma m_- z_-$$

Συνθήκη ηλεκτρικής ουδετερότητας ή ισοζύγιο φορτίου

Από τα παραπάνω βλέπουμε ότι σύμφωνα με τα δεδομένα της χημικής ανάλυσης το φορτίο των κατιόντων είναι ίσο με το φορτίο των ανιόντων. Έτσι μπορούμε να υπολογίσουμε την **Ιοντική Ισχύ**,  $I$ , του διαλύματος.




$$\begin{aligned} I &= 1/2 \times \{ [H^+](+1)^2 + [Fe^{+3}](+3)^2 + [Ca^{+2}](+2)^2 + \\ &+ [Mg^{+2}](+2)^2 + [Na^+](+1)^2 + [OH^-](-1)^2 + \\ &+ [HCO_3^-](-1)^2 + [Cl^-](-1)^2 + [SO_4^{=}](-2)^2 \} = \\ &= 1/2 \times \{ 5 \times 10^{-8} + 9 \times 3 \times 10^{-6} + 4 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-3} + \\ &3 \times 10^{-2} + 2 \times 10^{-7} + 7 \times 10^{-3} + 7 \times 10^{-3} + 4 \times 10^{-2} \} = 1/ \\ &2 \times 0,092 \\ &= 0,046 \text{ M} \end{aligned}$$



Με βάση τα παραπάνω παρατηρούμε ότι τα χημικά είδη ψηλού φορτίου συνεισφέρουν περισσότερο στην ιοντική ισχύ του διαλύματος από τα αντίστοιχα χαμηλού φορτίου.

**Θετικά και αρνητικά φορτισμένα είδη συνεισφέρουν το ίδιο αφού το φορτίο υψώνεται στο τετράγωνο.**

Η **ιοντική ισχύς** διαλυμάτων μας παρέχει ένα τρόπο ταξινόμησης των διαλυμάτων που βασίζεται στο γεγονός ότι μπορούμε να καθορίσουμε με ακρίβεια την ποσότητα ενός χημικού είδους που εισάγεται και διαλύεται πλήρως στο διάλυμα.

Ο λόγος της ενεργότητας προς τη συγκέντρωση ονομάζεται **συντελεστής ενεργότητας**:



$$\text{Συντελεστής Ενεργότητας} = \frac{\text{Ενεργότητα}}{\text{Συγκέντρωση}}$$

$$\gamma = \frac{A}{C} = \frac{\{X\}}{[X]}$$

Στα αραιά διαλύματα έχουμε:  $\gamma = f(I, Z)$

Στα πυκνά διαλύματα έχουμε:  $\gamma = \varphi(\text{φύση ιόντων})$

Ετσι, στα αραιά διαλύματα όπου  $I < 0,1M$  μπορούμε να υπολογίσουμε τα  $\gamma$  θεωρητικά. Το ίδιο δεν ισχύει για τα πυκνά διαλύματα όπου τα  $\gamma$  πρέπει να καθοριστούν πειραματικά. Η σχέση μεταξύ ιοντικής ισχύος και συντελεστών ενεργότητας δίνεται με βάση ορισμένες θεωρίες.



Μετατροπή θεωρητικώς υπολογισμένων συντελεστών ενεργότητας σε ελέγξιμη μορφή

$$f_{\pm} = (f_{M^+} f_{A^-})^{1/2}$$

Γενικώτερα, για ηλεκτρολύτες, οι οποίοι διίστανται σε  $\nu_+ z_+$ ,  $\nu_- z_-$  ιόντα:

$$f_{\pm} = (f_+^{\nu_+} f_-^{\nu_-})^{1/\nu}$$

$$\nu = \nu_+ + \nu_-$$

$$\ln f_{\pm} = \frac{1}{\nu} (\nu_+ \ln f_+ + \nu_- \ln f_-)$$



Εισάγοντας τις εκφράσεις για τους  $f_+$ ,  $f_-$  που υπολογίσθηκαν από το μοντέλο Debye - Hückel:

$$\ln f_{\pm} = -\frac{1}{\nu} \left[ \frac{N_A e_0^2}{2\epsilon RT} \kappa (\nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2) \right]$$

Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας των διαλυμάτων  $\nu_+ z_+ = \nu_- z_-$

$$\begin{aligned} \nu_+ z_+^2 + \nu_- z_-^2 &= \nu_- z_- z_+ + \nu_+ z_+ z_- \\ &= z_+ z_- (\nu_+ + \nu_-) \\ &= z_+ z_- \nu \end{aligned}$$

$$\ln f_{\pm} = -\frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2\epsilon RT} \kappa$$



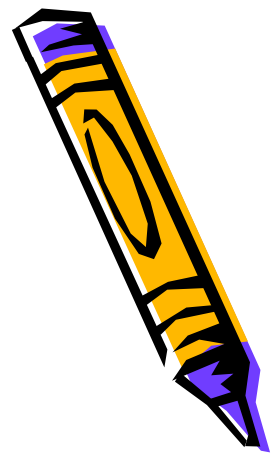


Αντικαθιστώντας δε τα:

$$\kappa = \left( \frac{4\pi}{\epsilon k T} \sum n_i^0 z_i^2 e_0^2 \right)^{1/2}$$

$$n_i^0 = \frac{c_i N_A}{1000}$$

Όπου  $c_i$  η συγκέντρωση σε moles / l



# Τιμές της σταθεράς A για το νερό σε διάφορες θερμοκρασίες

| Temperature, °C | Values of constant A |
|-----------------|----------------------|
| 0               | 0.4918               |
| 10              | 0.4989               |
| 20              | 0.5070               |
| 25              | 0.5115               |
| 30              | 0.5161               |
| 40              | 0.5262               |
| 50              | 0.5373               |
| 60              | 0.5494               |
| 80              | 0.5767               |
| 100             | 0.6086               |



$$\sum n_i^0 z_i^2 e_0^2 = \frac{N_A e_0^2}{1000} \sum c_i z_i^2$$

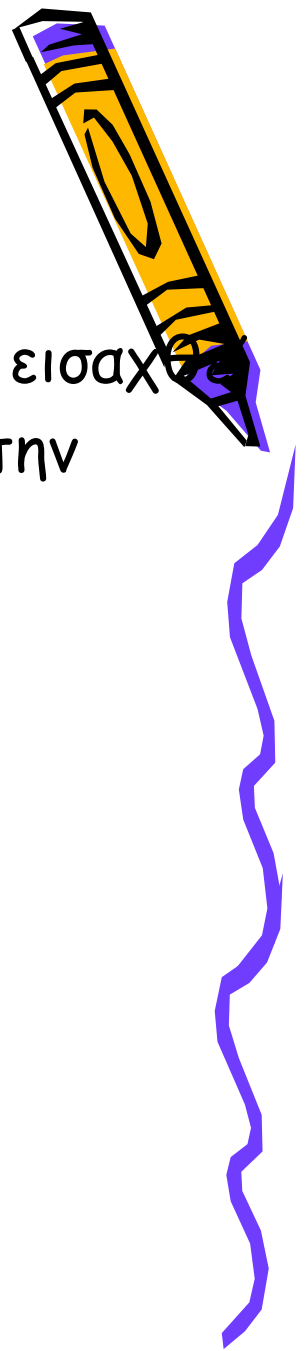
Προ της θεωρίας D-H η ποσότητα  $1/2 \sum c_i z_i^2$  είχε εισαχθεί από τον Lewis εμπειρικό ως σημαντική ποσότητα για την περιγραφή των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2$$

**Ιοντική ισχύς** (ποσοτική έκφραση για το φορτίο των ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων)

$$\kappa = \left( \frac{8\pi N_A e_0^2}{1000 \epsilon k T} \right)^{1/2} I^{1/2}$$

$$\kappa = B I^{1/2}$$



$$B = \left( \frac{8\pi N_A e_0^2}{1000 \epsilon kT} \right)^{1/2}$$

$$\ln f_{\pm} = - \frac{N_A (z_+ z_-) e_0^2}{2 \epsilon RT} B I^{1/2}$$

$$\log f_{\pm} = - \frac{1}{2.303} \frac{N_A e_0^2}{2 \epsilon RT} B (z_+ z_-) I^{1/2}$$

$$A = \frac{1}{2.303} \frac{N_A e_0^2}{2 \epsilon RT} B$$



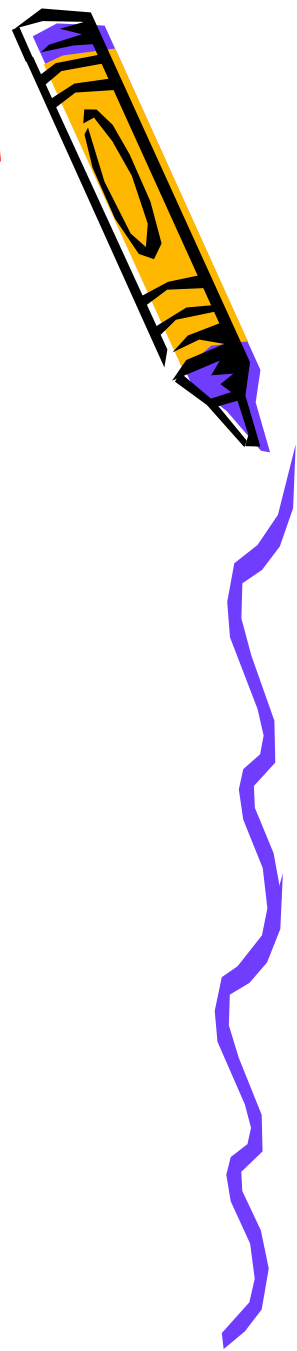
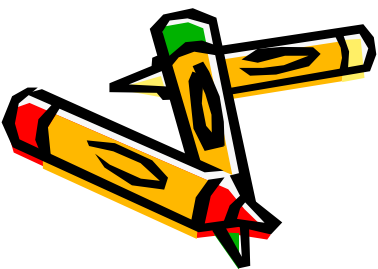
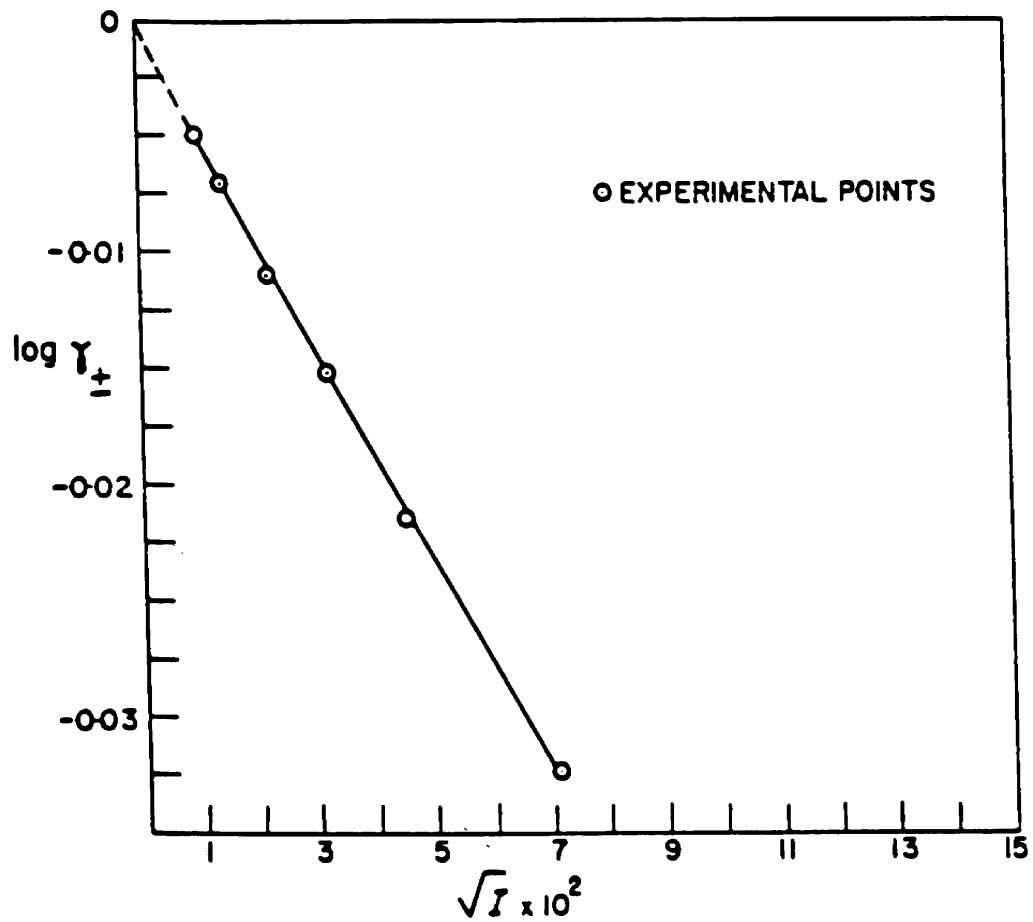
$$\log f_{\pm} = -A(z_{+}z_{-})I^{1/2}$$

Και για ηλεκτρολύτες 1:1

$$\log f_{\pm} = -Ac^{1/2}$$



Σύμφωνα με τον οριακό νόμο Debye-Hückel, προβλέπεται γραμμική εξάρτηση του μέσου ιοντικού συντελεστή ενεργότητας από την τετραγωνική ρίζα της ιοντικής ισχύος:



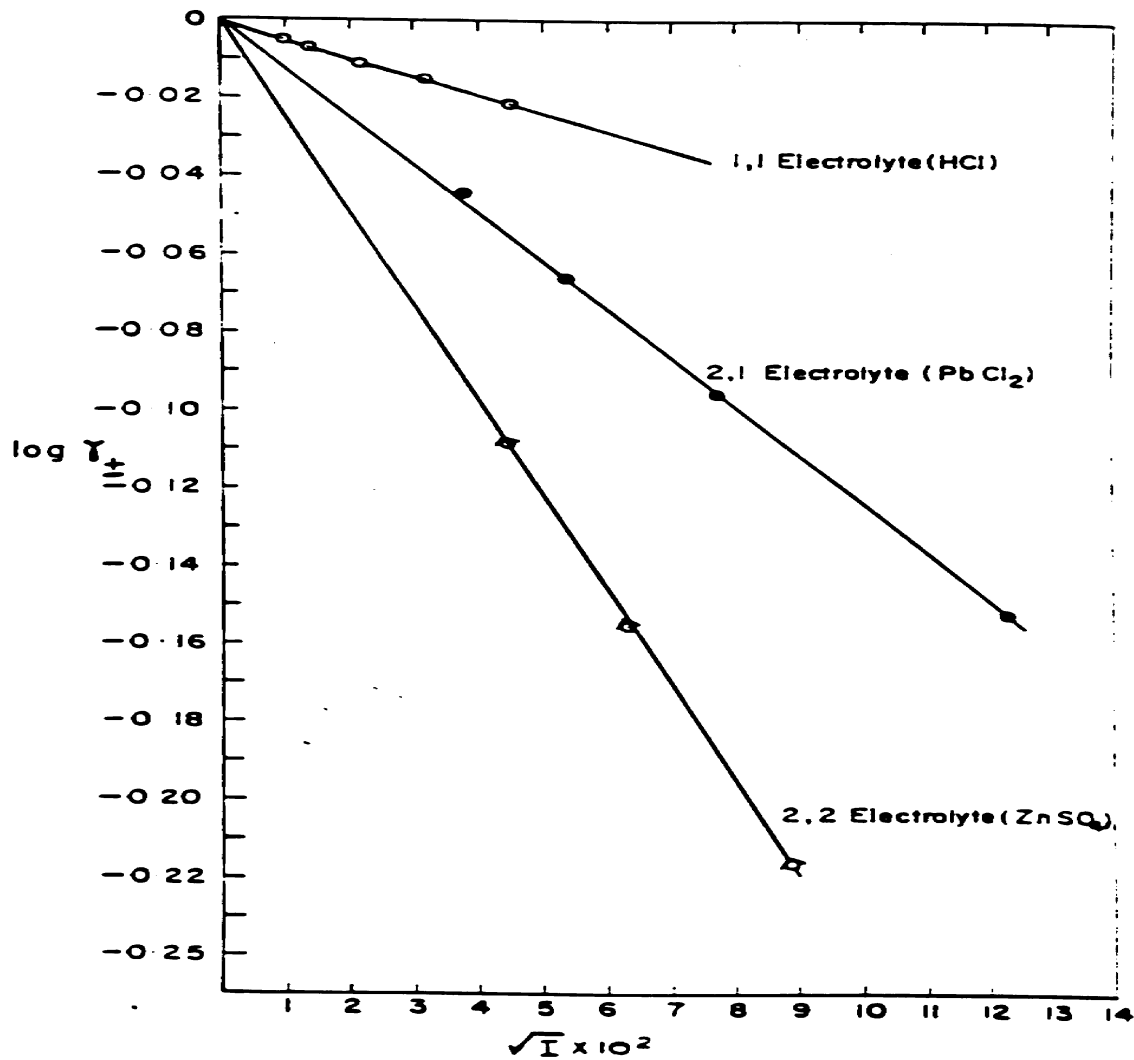
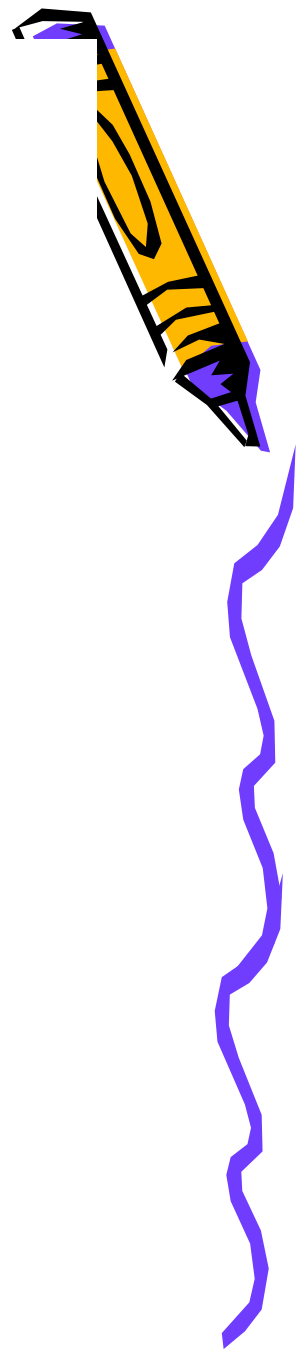
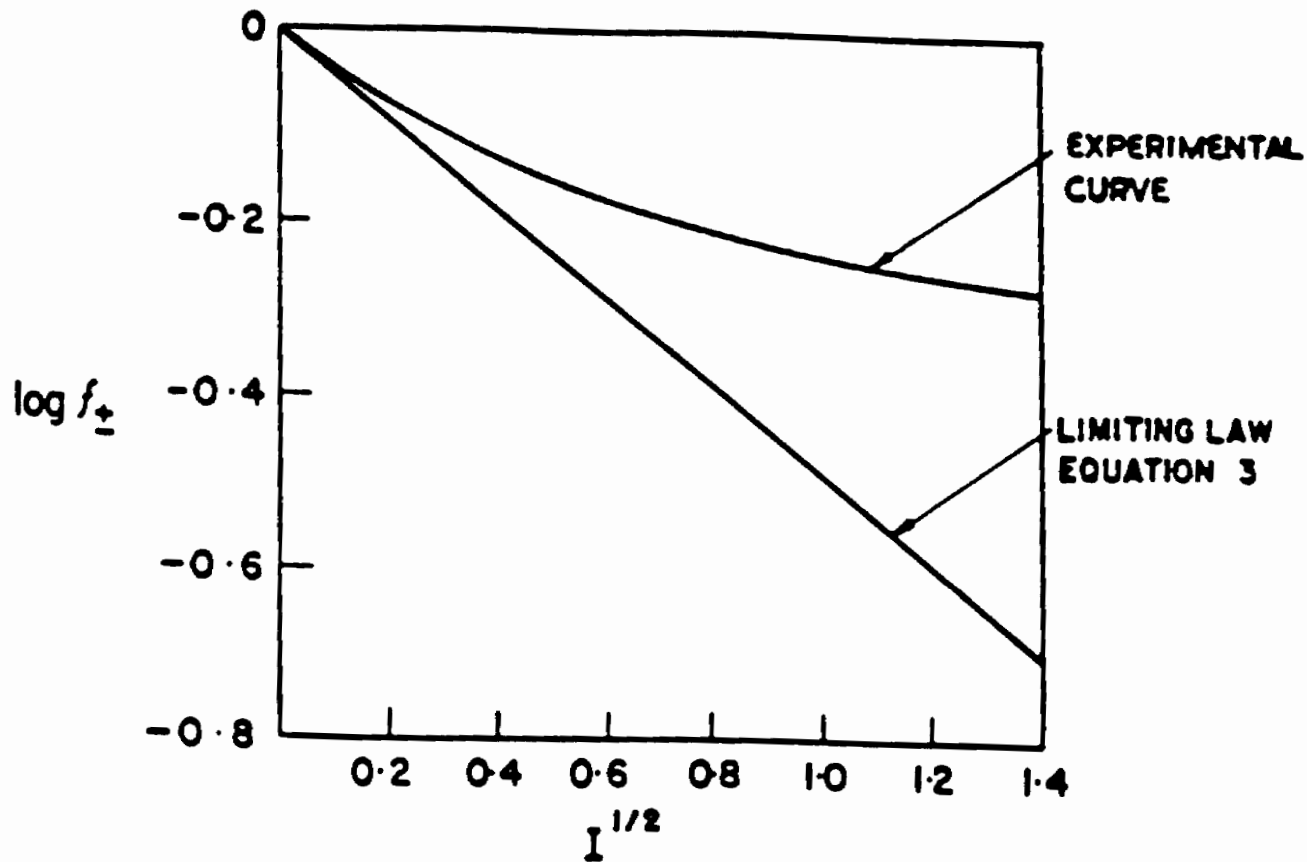


Fig. 3.20. The experimental  $\log f_{\pm}$  versus  $\sqrt{I}$  straight-line plots for different electrolytes can be grouped according to valence type.



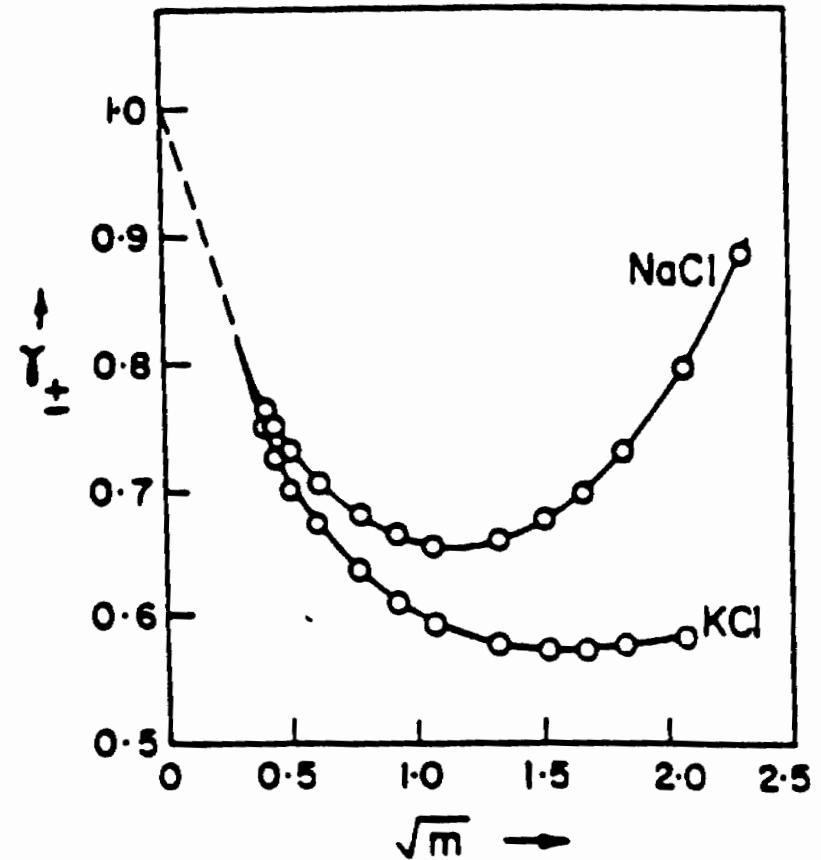


Οι πειραματικές μετρήσεις του  $\log f_{\pm}$  συναρτήσει της τετραγωνικής ρίζας της ιοντικής ισχύος, δείχνουν γραμμική εξάρτηση μόνο για χαμηλές τιμές της



# Αποκλίσεις από τις προβλέψεις της Θεωρίας Debye-Hückel

- Τόσο το NaCl όσο και το KCl παρόλο που είναι 1:1 ηλεκτρολύτες οι συντελεστές ενεργότητας στα διαλύματά τους έχουν διαφορετική συμπεριφορά με αύξηση της συγκέντρωσης:  
**Εξάρτηση  $\gamma_{\pm}$  από το είδος του ηλεκτρολύτη**



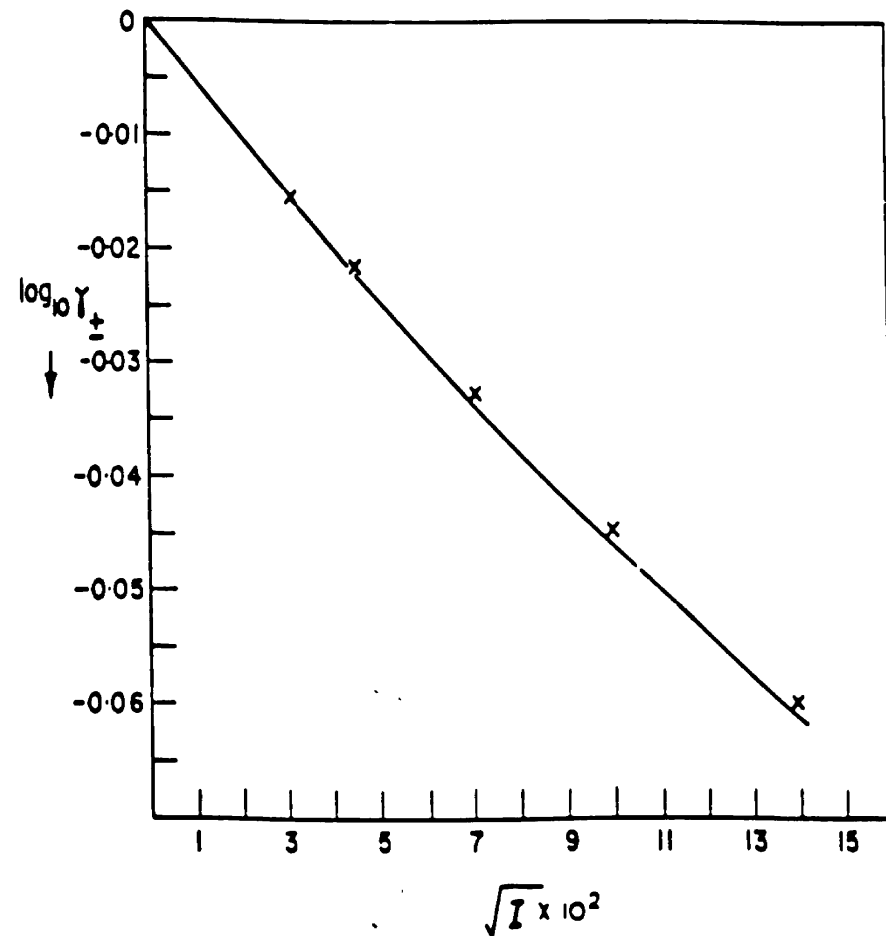
Διόρθωση για το μέγεθος των  
ιόντων, των οποίων το μέγεθος  
δεν ήταν δυνατό να  
υπολογισθεί θεωρητικά..

Προσαρμογή της παραμέτρου  
σε πειραματικά δεδομένα:

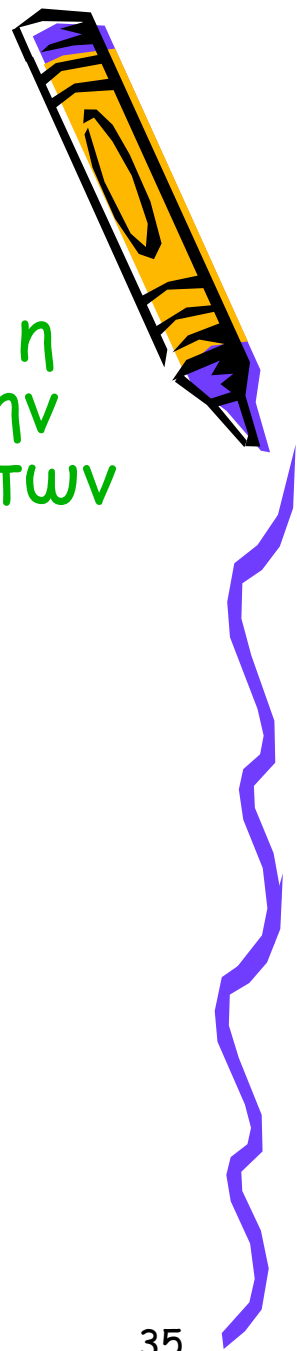
Παράμετρος μεγέθους

Σύγκριση των μέσων  
ιοντικών συντελεστών  
ενεργότητας οι οποίοι  
προσδιορίστηκαν για  
το χλωριούχο νάτριο  
με την θεωρητική  
καμπύλη  $\log f_{\pm} \rightarrow I^{1/2}$  η  
οποία ελήφθη με  
 $a=4.0\text{\AA}$

$$\log f_{\pm} = -\frac{A(z_+z_-)I^{1/2}}{1 + \kappa a}$$

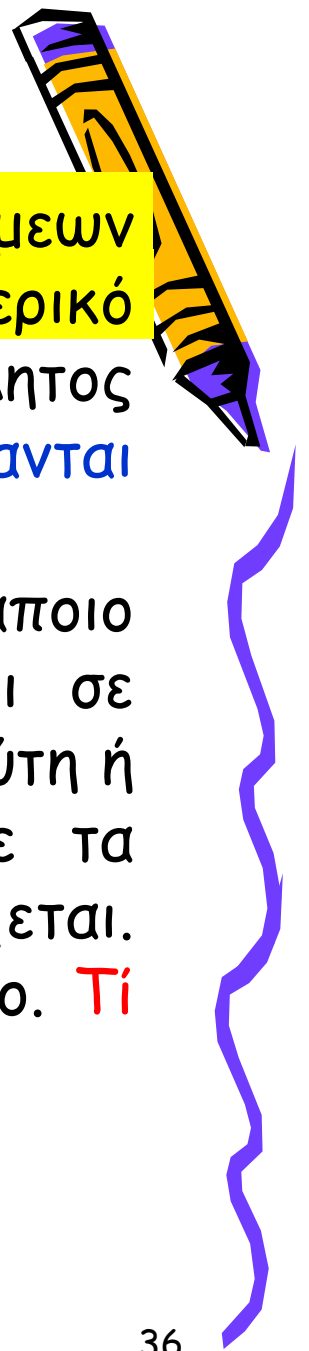


# Σύνδεση με τα προηγούμενα



- Σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα (μία φάση) η παρουσία των ιόντων έχει ως συνέπεια την δημιουργία νέφους αντιθέτου φορτίου ιόντων γύρω από κάθε ιόν
- Η ιδιαίτερη κατανομή αυτή των φορτίων «εκτείνεται» σε απόσταση  $\kappa^{-1}$  από το ιόν (θεωρούμενο ως σημειακό)-πάχος του νέφους-αντίστροφο μήκος Debye
- **Μέγιστο του φορτίου**





Σε συνθήκες ισορροπίας, ο μέσος όρος των δυνάμεων ως προς το χρόνο σε όλα τα σημεία στο εσωτερικό ενός ηλεκτρολύτη παραμένει ο αυτός και αμετάβλητος (τέλεια ισοτροπία και ομοιογένεια) και δεν υφίστανται ηλεκτρικά πεδία με προτιμώμενο προσανατολισμό.

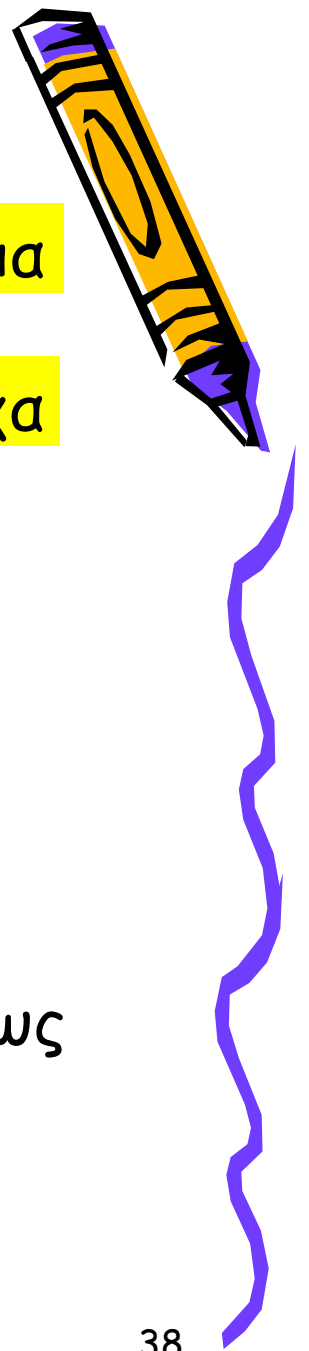
Κάθε ηλεκτρολύτης ωστόσο έχει όρια. Σε κάποιο σημείο, εφάπτεται άλλου υλικού, π.χ., έρχεται σε επαφή με την αέρια φάση πάνω από τον ηλεκτρολύτη ή με το μεταλλικό ηλεκτρόδιο ή ακόμα και με τα τοιχώματα του δοχείου εντός του οποίου περιέχεται. Σε όλες αυτές τις περιπτώσεις, υπάρχει ένα όριο. **Τί συμβαίνει σε αυτό το όριο;;**





- ❖ Οι φάσεις, εκατέρωθεν της **διαχωριστικής επιφάνειας** φορτίζονται ηλεκτρικά με ίσο και αντίθετο φορτίο, γεγονός, το οποίο οδηγεί στη **δημιουργία διαφοράς δυναμικού στη διεπιφάνεια**.
- ❖ Οι **μηχανισμοί φόρτισης** είναι διαφόρων ειδών: Αν μια από τις φάσεις είναι ηλεκτρονιακός αγωγός και η άλλη ιοντικός, στη διεπιφάνεια, λαμβάνουν χώρα **αντιδράσεις μεταφοράς φορτίου**, συνεπεία των οποίων δημιουργείται διαφορά δυναμικού.
- ❖ Εναλλακτικά, είναι δυνατό να φορτισθεί ο ηλεκτρονιακός αγωγός με **ροή ηλεκτρονίων** από μια εξωτερική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος. Ο ηλεκτρολύτης, στην άλλη πλευρά της διεπιφάνειας, αποκρίνεται με τη δημιουργία ίσου και αντίθετου φορτίου, με αποτέλεσμα τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού στη διεπιφάνεια. **Ακόμα όμως και χωρίς ροή ηλεκτρονίων δημιουργείται ηλεκτρικό φορτίο στην επιφάνεια.**





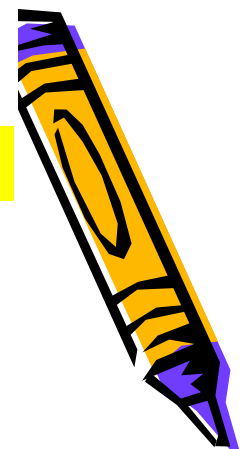
Τα **ιόντα** ηλεκτρολυτικού διαλύματος στην επιφάνεια της διεπιφάνειας με ξένο υλικό, **αντιλαμβάνονται διαφορετικές δυνάμεις σε σύγκριση με τα αντίστοιχα ιόντα στο εσωτερικό του ηλεκτρολύτη.**

Στο εσωτερικό, όπως είπαμε υφίσταται **ισοτροπία και ομοιογένεια** των δυνάμεων. **Στην επιφάνεια** αντιθέτως, λόγω της απουσίας της σφαιρικής συμμετρίας των ασκούμενων σε ένα ιόν δυνάμεις, **υφίσταται ανισοτροπία.**

Προφανώς οι δυνάμεις αυτές εξαρτώνται από το βάθος διείσδυσης των ιόντων εντός των φάσεων, ως προς τη διεπιφάνεια.



- Οι ιδιότητες των υλικών, εξαρτώνται από τα σωματίδια από τα οποία αποτελούνται και από τις μεταξύ τους ασκούμενες δυνάμεις. Επειδή δε, οι δυνάμεις αυτές είναι διαφορετικές στην μεταξύ των δύο φάσεων περιοχή (διεπιφάνεια ή διαφασική επιφάνεια- *interphase*), οι αντίστοιχες ιδιότητες θα διαφέρουν από τις αντίστοιχες των δύο φάσεων.
- Δηλαδή, οι ιδιότητες του ηλεκτρολύτη, οι οποίες χαρακτηρίζονται από ομοιογένεια και ισοτροπία, παρουσία μιας άλλης φάσεως διαταράσσονται. Η διάταξη δε των σωματιδίων (των συστατικών) της φάσης εξαρτάται από τις ασκούμενες δυνάμεις και προφανώς θα είναι διαφορετική από την αντίστοιχη στο εσωτερικό της.
- Η διάταξη των σωματιδίων στη διαφασική επιφάνεια αποτελεί ένα συμβιβασμό μεταξύ των δομικών απαιτήσεων κάθε μιας από τις δύο φάσεις. Έτσι π.χ. η παρουσία ηλεκτροδίου προϋποθέτει ότι τα ιόντα και τα μόρια του ύδατος, αποκτούν μια μέση χρονική διάταξη. Το διάλυμα από την άλλη μεριά απαιτεί μια διαφορετική διάταξη και τα σωματίδια μεταξύ των διαφορετικών απαιτήσεων, αποκτούν δομή, η οποία συμβιβάζει τις δύο απαιτήσεις και η οποία είναι χαρακτηριστικό στοιχείο της περιοχής της διαφασικής επιφάνειας.





- ❖ Από θερμοδυναμική άποψη ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα είναι μία **φάση**.
- ❖ Θα πρέπει να υπάρχει διαχωριστική επιφάνεια (όριο της φάσεως). Τα χαρακτηριστικά του ηλεκτρολυτικού διαλύματος διακόπτονται στο όριο της διαχωριστικής επιφάνειας.
- ❖ Στο όριο υπάρχει **ανισοτροπία ως προς τις δυνάμεις** που ασκούνται στα μόρια στο εσωτερικό του ηλεκτρολυτικού διαλύματος.
- ❖ Κατά αναλογία με τις αλληλεπιδράσεις ιόντος-ιόντος όπου το κεντρικό ιόν προκαλεί αναδιάταξη της κατανομής των ηλεκτρικών φορτίων **η παρουσία ενός ηλεκτροδίου στο διάλυμα θα προκαλέσει αναδιάταξη των ιόντων**.





## • Διεπιφάνεια ηλεκτροδίου - ηλεκτρολύτη: Νέες δυνάμεις

• Νέα κατανομή των διπόλων του διαλύτη και των φορτισμένων ιόντων

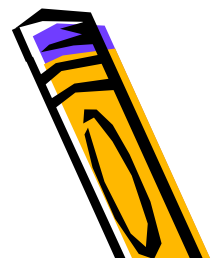
• Αντί σε ένα φύλλο μέσα στο διαλύτη να υπάρχει ηλεκτρική ουδετερότητα λόγω τυχαίας κατανομής τώρα υπάρχει καθαρό ηλεκτρικό φορτίο (σε μικροσκοπικό επίπεδο).

• Το αποτέλεσμα της παρουσίας της διεπιφάνειας είναι η κατάργηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας

• **Μεταλλικό ηλεκτρόδιο-ηλεκτρολύτης:** Τα ευκίνητα ηλεκτρόνια του μεταλλικού δεσμού επηρεάζονται από το ηλεκτρικό πεδίο



# Ένα ηλεκτρόδιο, είναι το αντίστοιχο ενός γιγαντιαίου κεντρικού ιόντος

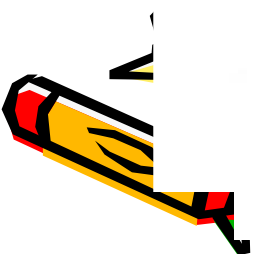



Κατ' αναλογία προς τη διαταραχή την οποία δημιουργεί η παρουσία ενός ιόντος στο νερό, του οποίου τα δίπολα βρίσκονται σε τυχαίο προσανατολισμό, η παρουσία ενός ηλεκτροδίου στο νερό, έχει ως συνέπεια την αναδιάταξη των σωματιδίων (μόρια, ιόντα) στη γειτονία του, κατά τρόπο ώστε να αποκτηθεί μια δομή εξισορροπημένη.



Περιοχή διαφασικής επιφάνειας

Εσωτερικό του διαλύματος





# Και οι δύο πλευρές της διαφασικής επιφάνειας αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο: Η Ηλεκτρική Διπλή Στιβάδα ή η Διπλή Ιοντοστιβάδα

Εφόσον η φάση του ηλεκτρολύτη, από το ένα μέρος της διαφασικής περιοχής φορτίζεται ηλεκτρικά (περίσσεια ηλεκτρικού φορτίου), στη διεπιφάνεια, εφαρμόζεται ένα ηλεκτρικό πεδίο, το οποίο «αντιλαμβάνονται» όλα τα σωματίδια τα οποία είναι φορτισμένα.

Ωστόσο, και η άλλη φάση (το ηλεκτρόδιο) αποτελείται από φορτισμένα σωματίδια. Τα φορτία δε της φάσης αυτής «αποκρίνονται» στο πεδίο, το οποίο δημιουργείται λόγω της φόρτισης στην επιφάνεια του ηλεκτρολύτη, με τρόπο, ο οποίος εξαρτάται από το κατά πόσο η φάση αυτή είναι αγωγός, ημιαγωγός ή μονωτής. Σε κάθε περίπτωση, υπάρχει απόκριση!



# Περιοχή διαφασικής επιφάνειας



(b)

