

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



Εαρινό εξάμηνο Ακ.  
Έτους 2025-26

Μάθημα 10<sup>ο</sup>

# Εφαρμογές δυναμικού ζ

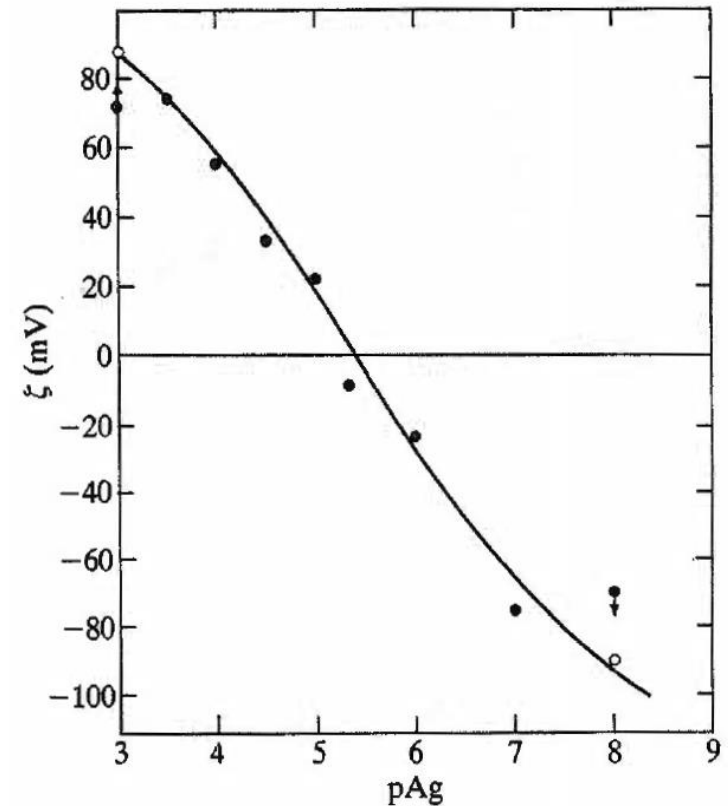
Ο κύριος λόγος για τον προσδιορισμό του δυναμικού ζ ήταν για να αποκτήσουμε μια ένδειξη του μεγέθους του δυναμικού στην αρχή της διάχυτης διπλοστιβάδας γύρω από το σωματίδιο.

Αυτό μπορεί στη συνέχεια να χρησιμοποιηθεί για την εκτίμηση της επίδρασης του φορτίου του σωματιδίου σε εφαρμογές όπως η συμπεριφορά συσσωμάτωσης, η ροή, η καθίζηση και η διήθηση.

Υπάρχουν άλλα, πιο άμεσα, αποτελέσματα, τα οποία είναι δυνατό να εξαχθούν απευθείας από τις τιμές ζ

# Δυναμικό - ζ επιφανειών ιωδιούχου αργύρου

Το δυναμικό ζ του ιωδιούχου αργύρου σε διάλυμα 0,001 M KNO<sub>3</sub> φαίνεται στο Σχήμα μαζί με τη θεωρητική καμπύλη για το δυναμικό της διάχυτης στιβάδας,  $\psi_d$ , που βασίζεται σε ένα απλό μοντέλο της επιφάνειας AgI (Hunter 1981). Οι τιμές ζ υπολογίστηκαν από την εξίσωση του Henry λαμβάνοντας υπόψη το μέγεθος των σωματιδίων (Osseo-Asare et al. 1978). Η τιμή του γινομένου  $\kappa a = 1$  σε αυτή την περίπτωση και η διόρθωση του Henry στην εξίσωση Smoluchowski υποδεικνύει ότι το ζ δυναμικό δίνεται από

$$\zeta(\text{mV}) = 20,4 \times U_E$$


Δυναμικό ζ του ιωδιούχου αργύρου σε 0,001 M KNO<sub>3</sub>,  $\kappa a = 1$  και  $T = 293$  K. Οι γεμάτοι κύκλοι έχουν υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τη διόρθωση του Henry. Οι ανοιχτοί κύκλοι προέρχονται από τον υπολογισμό με υπολογιστή. Η πλήρης καμπύλη είναι το υπολογισμένο δυναμικό της διάχυτης στιβάδας με βάση την εξίσωση Gouy-Chapman για τη διάχυτη διπλοστιβάδα, χωρίς ειδική προσρόφηση και με την παραδοχή ότι η χωρητικότητα της εσωτερικής στιβάδας,  $K = 18 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

- Το δυναμικό της διάχυτης στιβάδας υπολογίσθηκε ως εξής. Πρώτα υποτέθηκε ότι δεν υπήρχε ειδική προσρόφηση, έτσι  $\sigma_i = 0$ . Τότε:

- $\Psi_d = \psi_o + \sigma_d / K_i$

και,

- $\sigma_d = -0,1174c^{1/2} \sinh(19,46z_i \cdot \Psi_d(V))$

- για  $c$  σε  $\text{mol l}^{-1}$ . Αυτές οι δύο εξισώσεις μπορούν να επιλυθούν ταυτόχρονα αν υποθέσουμε τιμές για το  $K_i$  και για το  $\psi_o$ . Η τιμή του  $K_i$  που χρησιμοποιείται στο σχήμα είναι  $18 \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$ , η οποία συμφωνεί καλά με εκτιμήσεις από άλλες μετρήσεις προσρόφησης. Το  $\psi_o$  υπολογίζεται από την εξίσωση Nernst:

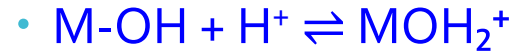
- $\psi_o(V) = -0,0598(\text{pAg} - 5,5)$ .

- Η συμφωνία σε αυτή την περίπτωση είναι εξαιρετική. Δυστυχώς, αυτό είναι μάλλον η εξαίρεση παρά ο κανόνας.
- Για τα περισσότερα συστήματα, η τιμή  $\zeta$  τείνει να είναι μάλλον χαμηλότερη σε απόλυτο μέγεθος από την αναμενόμενη τιμή  $\psi_d$ .
- Θα πρέπει υποθεθεί επομένως ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το  $\zeta$  μετρείται κοντά, αλλά ελαφρώς πιο μακριά από την επιφάνεια, από την αρχή της διάχυτης στιβάδας.
- Παρ' όλα αυτά, παραμένει η καλύτερη εκτίμησή μας για το δυναμικό της διάχυτης στιβάδας στις περισσότερες περιπτώσεις, και είναι σίγουρα μία από τις ευκολότερα υπολογιζόμενες παραμέτρους της διπλοστιβάδας.

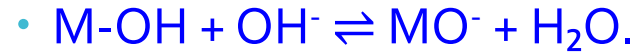
## Δυναμικό ζ οξιδίων και πρωτεϊνών

- Τα οξίδια και οι πρωτεΐνες, είναι, επιφανειακά, παρόμοια στη συμπεριφορά του δυναμικού ζ τους.
- Οι επιφανειακές ιδιότητες και των δύο, χαρακτηρίζονται από την επίδραση του pH και επηρεάζονται σε μικρότερο βαθμό από τη συγκέντρωση άλατος.
- Έχουμε ήδη σημειώσει ότι τα οξίδια γίνονται περισσότερο αρνητικά σε υψηλό pH και θετικά σε χαμηλό pH, με **ένα σημείο τομής (σημείο μηδενικού φορτίου)** σε κάποια ενδιάμεση τιμή.
- Το ίδιο ισχύει για τις πρωτεΐνες και αυτό το σημείο τομής με τον άξονα των τιμών pH, μπορεί να παρατηρηθεί στη συμπεριφορά του δυναμικού ζ.
- Ο μηχανισμός είναι κάπως διαφορετικός στις δύο περιπτώσεις. Για ένα οξύ, συνήθως υπάρχει **μόνο μία ιοντιζόμενη επιφανειακή ομάδα, αλλά αυτή είναι επαμφοτερίζουσα**, οπότε μπορεί να προσλάβει είτε ένα πρωτόνιο είτε ένα ιόν OH- ανάλογα με το pH:

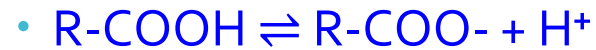
# Δυναμικό ζ οξιδίων και πρωτεϊνών



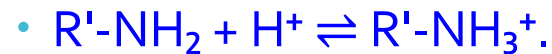
ή



- Οι πρωτεΐνες έχουν δύο διαφορετικές επιφανειακές ομάδες, από τις οποίες η μία μπορεί να απελευθερώσει ένα πρωτόνιο παρουσία βάσης και η άλλη μπορεί να προσλάβει ένα πρωτόνιο αν το pH είναι αρκετά χαμηλό:



και

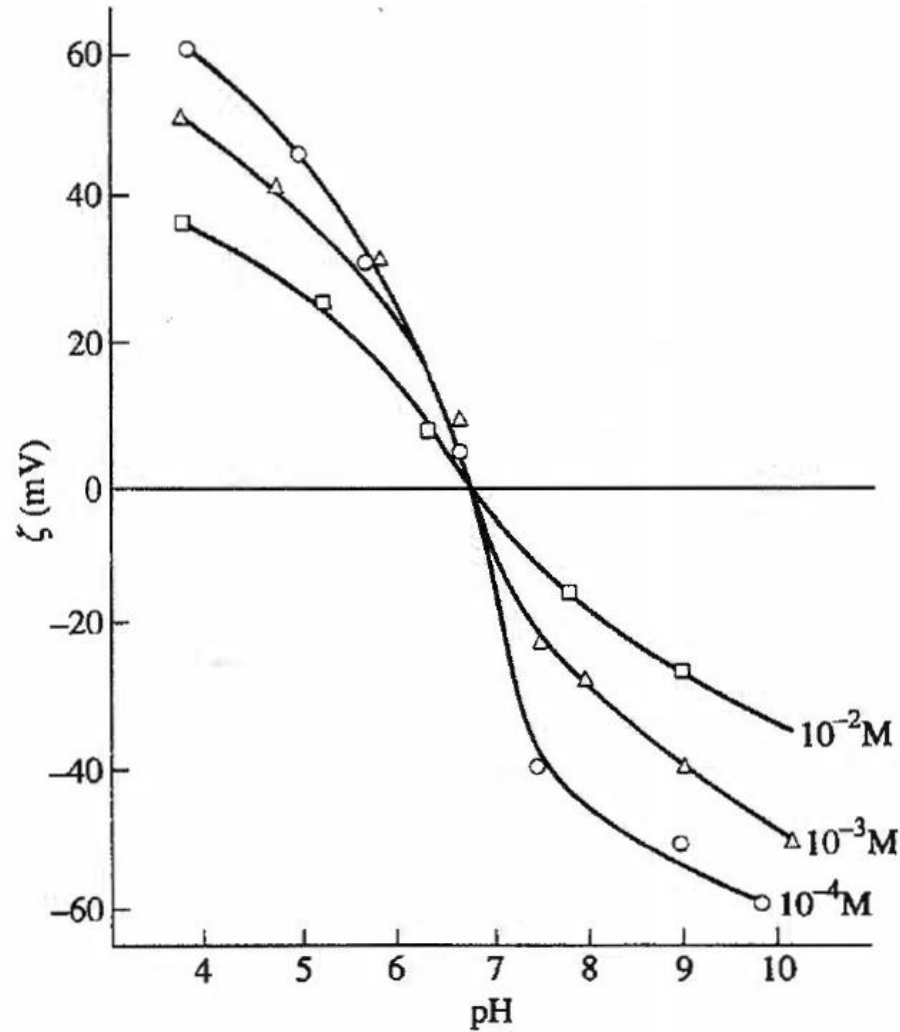


- Σε κάθε περίπτωση η ηλεκτροκινητική συμπεριφορά καθορίζεται από το καθαρό φορτίο στην επιφάνεια του σωματιδίου.

Δυναμικό ζ του γκαιτίτη (FeO(OH)) συναρτήσει του pH. Η επιφάνεια είναι θετική σε χαμηλό pH όπου κυριαρχεί η πρώτη αντίδραση (προηγούμενη διαφάνεια), και είναι αρνητική σε υψηλό pH όταν επικρατεί η δεύτερη αντίδραση.

Το ισοηλεκτρικό σημείο (i.e.p.) είναι το σημείο στο οποίο  $\zeta = 0$ . Αν δεν υπάρχει ειδική προσρόφηση του άλατος, τότε η πυκνότητα φορτίου της εσωτερικής στιβάδας, σί, είναι μηδέν και το επιφανειακό φορτίο εξισορροπείται μόνο από τα ιόντα στο διάχυτο μέρος της διπλοστιβάδας.

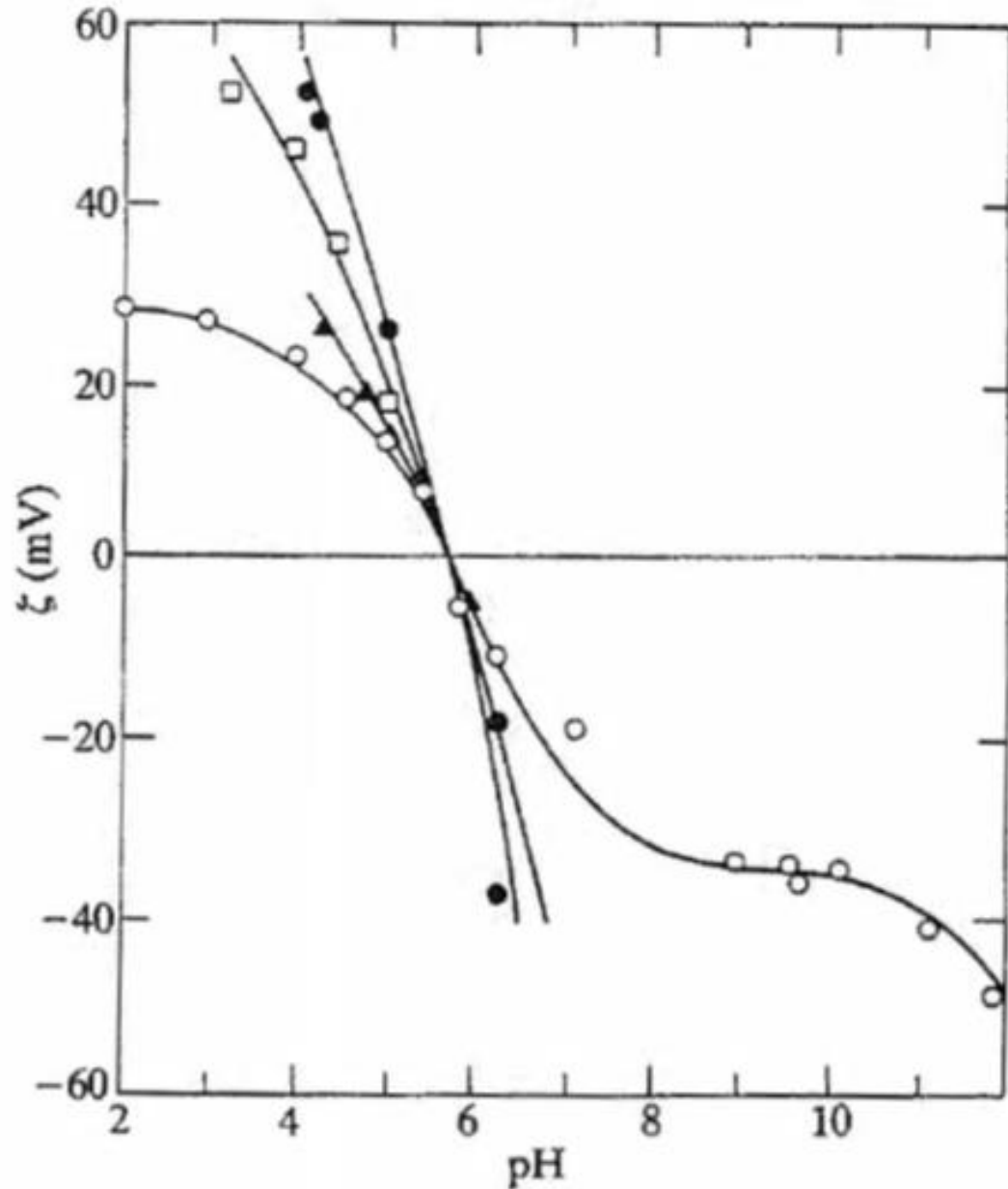
Σε αυτή την περίπτωση, το i.e.p. συμπίπτει με το σημείο μηδενικού φορτίου (p.z.c.) της επιφάνειας



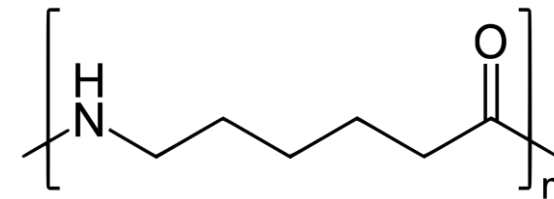
Δυναμικό ζ συναρτήσει του pH για γκαιτίτη (FeO(OH)) σε διαφορετικές συγκεντρώσεις αδρανών ηλεκτρολυτών ( $10^{-2}$  έως  $10^{-4}$  M). (Από τους Fuerstenau και Healy (1972), βασισμένο στην εργασία των Iwasaki et al.)

## Δυναμικό ζ οξειδίων και πρωτεϊνών

- Το κύριο πρόβλημα με αυτή την περιγραφή είναι ότι όταν υπολογίζει κανείς το φορτίο που αντιστοιχεί στα δυναμικά ζ που φαίνονται προηγούμενο διάγραμμα, είναι πολύ μικρότερο (συχνά λιγότερο από 50%) από το φορτίο που μετρείται με άμεση τιτλοδότηση.
- Για τις πρωτεΐνες είναι μεγαλύτερο ( 60 % του φορτίου της επιφάνειας), αλλά εξακολουθεί να υπάρχει μια έντονη διαφορά.
- Δεν υπάρχει, ακόμη, καμία απολύτως ικανοποιητική εξήγηση αυτού του φαινομένου.
- Μέρος του προβλήματος μπορεί να προέρχεται από τις βασικές υποθέσεις της ηλεκτροκινητικής θεωρίας και από υποθέσεις σχετικά με την ομαλότητα (μικρή τραχύτητα) της επιφάνειας του σωματιδίου.
- Μεγάλο μέρος από αυτό μπορεί, ωστόσο, να εξηγηθεί υποθέτοντας ότι σημαντικές ποσότητες τόσο κατιόντων όσο και ανιόντων προσροφούνται στην εσωτερική διπλοστιβάδα, ακόμη και κοντά στο p.z.c.
- Ο λόγος που το p.z.c. δεν επηρεάζεται πολύ είναι ότι τα δύο είδη ιόντων τείνουν να αλληλοαναιρούνται. Τα απλά ιόντα όπως τα  $K^+$  και  $Cl^-$  πρέπει τότε να υποτεθεί ότι προσροφούνται στη στιβάδα Stern αλλά το φαινόμενο είναι τόσο γενικό και τόσο παρόμοιο για τα διαφορετικά απλά ιόντα (στην επιφάνεια του οξειδίου) που παύει να είναι πολύ ειδικό.



Σύγκριση των πειραματικών δεδομένων δυναμικού ζ με θεωρητικές καμπύλες υπολογισμένες από ένα μοντέλο δύο θέσεων για νάυλον στους 25 °C. Συγκέντρωση ηλεκτρολύτη: ●,  $10^{-4}$ ; ○,  $10^{-3}$ ; ▲,  $5 \times 10^{-3}$ ; □,  $10^{-2}$  M. (Από τους Rendall και Smith (1978). Ο Hunter (1981) έχει περισσότερες λεπτομέρειες.)



Poly[azanediy(1-oxohexane-1,6-diyl)]

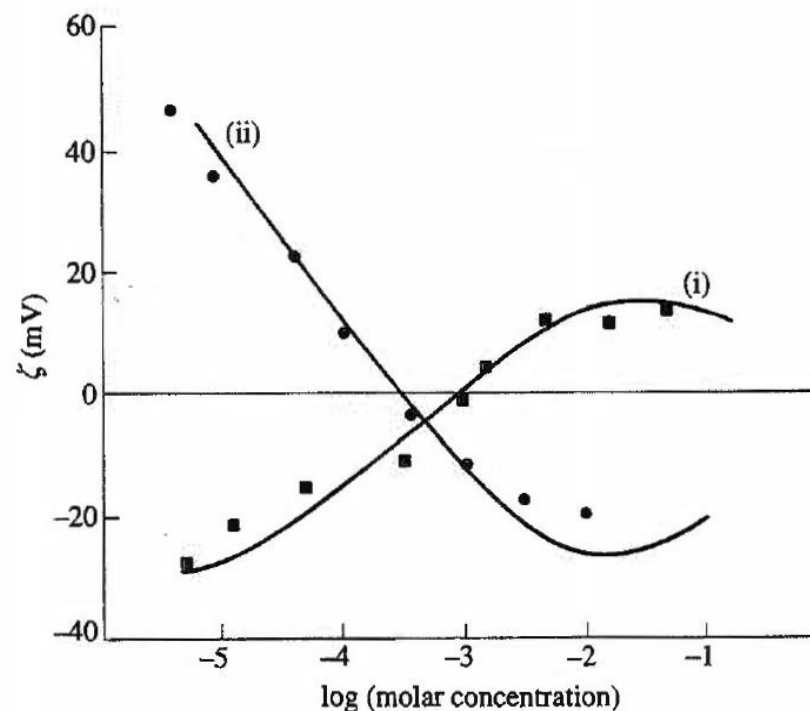
εξαιρετική συμφωνία μεταξύ θεωρίας και πειράματος για μια επιφάνεια νάυλον χρησιμοποιώντας ένα μοντέλο δύο θέσεων (δηλαδή, θεωρείται ότι η επιφάνεια έχει δύο είδη ομάδων με διαφορετικές σταθερές όξινης διάστασης). Ακόμη και σε αυτή την περίπτωση, ωστόσο, δεν έχουμε ανεξάρτητες πληροφορίες για το επιφανειακό φορτίο από μετρήσεις τιτλοδότησης.

## Ειδική προσρόφηση Ιόντων

Τα αδρανή ιόντα όπως τα απλά ιόντα αλκαλικών μετάλλων και το ιόν  $\text{NO}_3^-$  έλκονται σε μια φορτισμένη επιφάνεια από απλές ηλεκτροστατικές δυνάμεις. Για να προσροφηθεί ειδικά ένα ιόν σε μια επιφάνεια πρέπει να πλησιάσει αρκετά ώστε να αλληλεπιδράσει απευθείας με τα άτομα της επιφάνειας. Η ειδική προσρόφηση ιόντων σε μια επιφάνεια αναγνωρίζεται από δύο επιδράσεις: (1) προκαλεί μετατόπιση του p.z.c. καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση του ιόντος, και (2) τα ειδικά προσροφημένα ιόντα μπορούν να αλλάξουν το πρόσημο του δυναμικού  $\zeta$  αν είναι παρόντα σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση

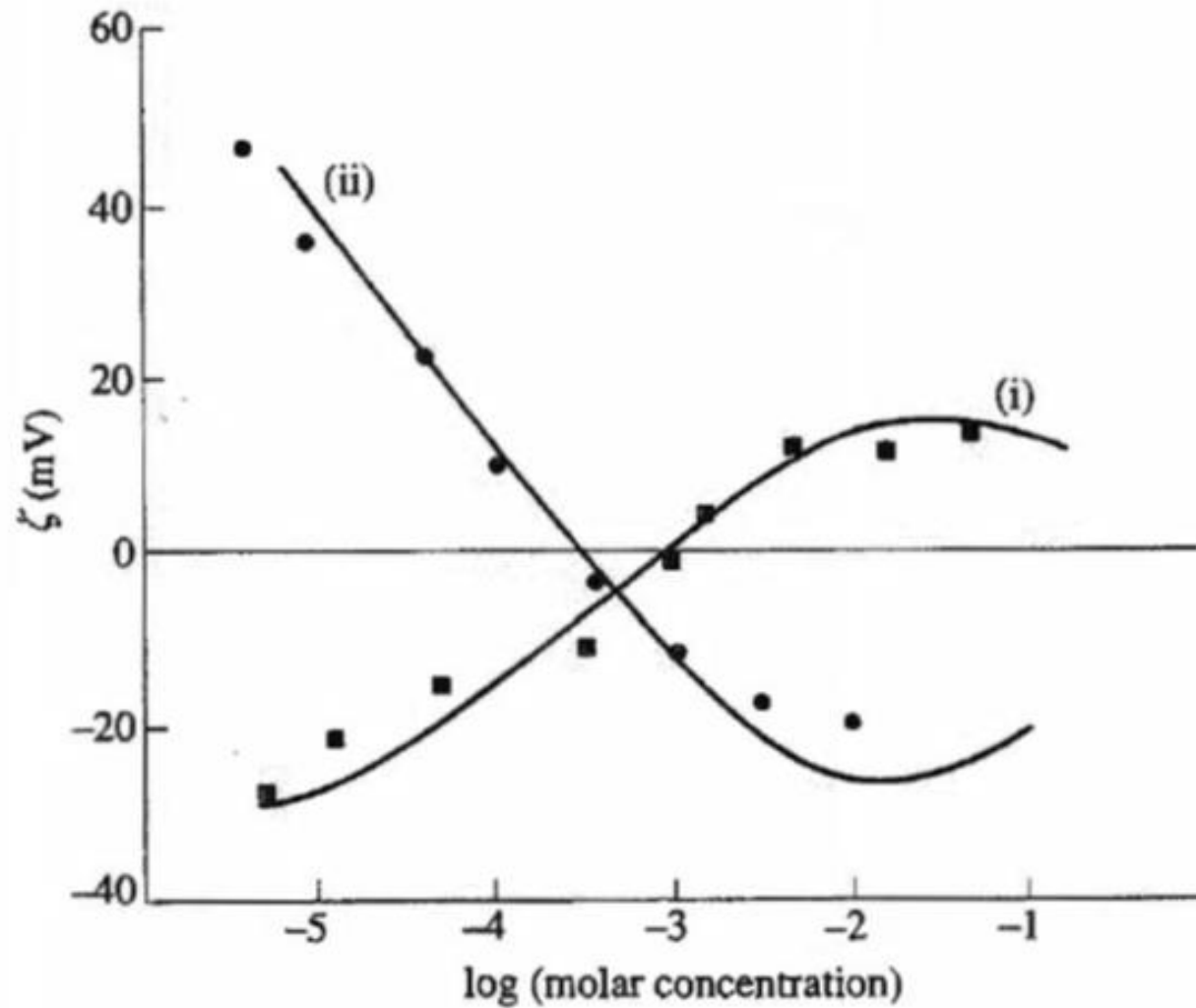
Η πρώτη επίδραση συμβαίνει επειδή η παρουσία των ειδικά προσροφημένων ιόντων παρεμβαίνει στην προσρόφηση των ιόντων που καθορίζουν το δυναμικό. Η δεύτερη επίδραση απεικονίζεται στο σχήμα.

Αν προσροφηθούν επαρκείς ποσότητες ιόντων στην εσωτερική στιβάδα, μπορούν να αλλάξουν το πρόσημο της διάχυτης διπλοστιβάδας.



Δυναμικό  $\zeta$  συναρτήσει της συγκέντρωσης ηλεκτρολύτη για αλουμίνα σε δύο διαφορετικές τιμές pH: (i) αρνητικά φορτισμένη  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (pH 6,5) και (ii) θετικά φορτισμένη Αλουμίνα, παρουσία  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . (Βλ. Hunter (1981).)

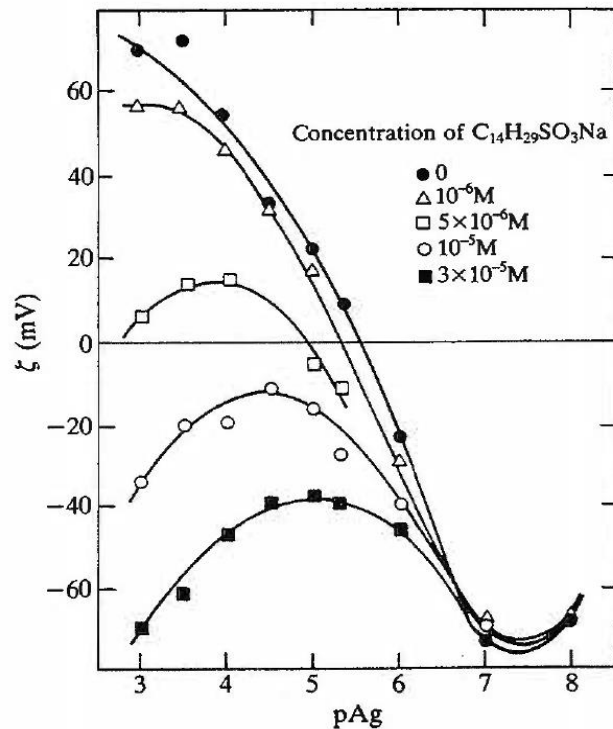
Δεδομένα που ελήφθησαν για (i) ένα αρνητικά φορτισμένο δείγμα αλουμίνας ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) σε pH 10 παρουσία  $\text{BaCl}_2$  και (ii) θετικά φορτισμένη αλουμίνη (pH 6,5) παρουσία  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Και στις δύο περιπτώσεις, σε συγκεντρώσεις γύρω από  $10^{-3}$  M το ιόν με πρόσημο αντίθετο από το αρχικό φορτίο μπορεί να αντιστρέψει το πρόσημο της διάχυτης στιβάδας (και, συνεπώς, του δυναμικού  $\zeta$ ). Οι πλήρεις καμπύλες στο Σχήμα είναι θεωρητικοί υπολογισμοί του  $\zeta$  (θεωρείται ίσο με  $\psi_d$ ). Βασίζονται στην ιδέα ότι όταν  $\zeta = 0$ , το  $\psi_i$ , το δυναμικό της εσωτερικής στιβάδας, είναι επίσης μηδέν. Αφού  $\sigma_d = 0$ ,  $\sigma_i = -\sigma_o$



- Το φορτίο της εσωτερικής στιβάδας μπορεί τότε να υπολογιστεί από το επιφανειακό δυναμικό υποθέτοντας κάποια τιμή για τη χωρητικότητα της εσωτερικής στιβάδας ( $\epsilon_1/b$ ).
- Το επιφανειακό δυναμικό,  $\psi_o$ , εκτιμήθηκε από την εξίσωση Nernst η οποία δεν είναι πολύ λανθασμένη με την προϋπόθεση ότι το pH είναι κοντά στο p.z.c. (περίπου pH 9 για την αλουμίνα).
- Αν και το δυναμικό  $\zeta$  περιγράφεται καλά, υπάρχει και πάλι ένα πρόβλημα με το επιφανειακό φορτίο που φαίνεται να είναι πολύ μικρότερο από αυτό που μετρείται με τιτλοδότηση.

# Προσρόφηση τασιενεργών ουσιών

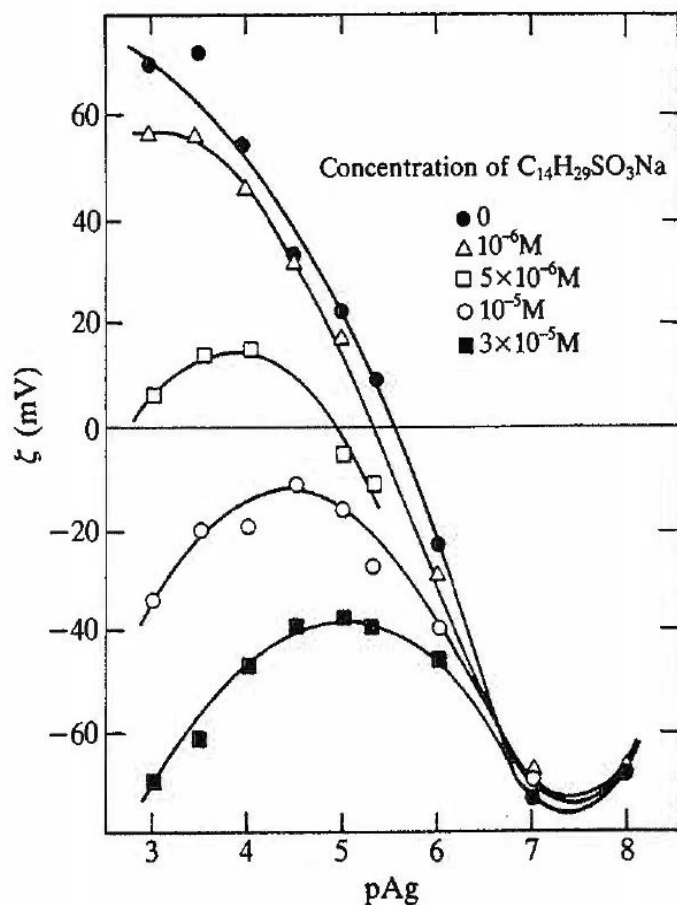
- Οι τασιενεργές ουσίες χρησιμοποιούνται ως προσροφητές στη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και υγρού-υγρού για να αλλάξουν το επιφανειακό φορτίο και/ή τον υδρόφιλο/υδρόφοβο χαρακτήρα της επιφάνειας.
- Το ένα ή το άλλο από αυτά τα χαρακτηριστικά, και συχνά και τα δύο, είναι σημαντικά στον καθορισμό ιδιοτήτων όπως η επιπλευσιμότητα (flotation), η ρεολογία (συμπεριφορά ροής), και η διηθησιμότητα ενός κολλοειδούς αιωρήματος ή γαλακτώματος.



Δυναμικό ζ AgI συναρτήσεως του pAg για διάφορες συγκεντρώσεις ενός ανιοντικού τασιενεργού μακράς αλυσίδας (τετραδεκυλοσουλφονικό νάτριο ( $C_{14}H_{29}SO_3Na$ )). (Αναπαραγωγή με άδεια από τους Osseo-Asare et al. (1975). Πνευματικά δικαιώματα American Chemical Society.)

- Για την κατανόηση της συμπεριφοράς διαφορετικών συστημάτων είναι σημαντικό να γίνει διάκριση μεταξύ στερεών με υδρόφοβες επιφάνειες (όπως το AgI) και εκείνων με υδρόφιλες επιφάνειες, όπως τα οξείδια.
- Σε μια υδρόφοβη επιφάνεια, η υδρογονανθρακική αλυσίδα της τασιενεργού ουσίας μπορεί εύκολα να εκτοπίσει το νερό από την επιφάνεια και έτσι η προσρόφηση τείνει να ξεκινήσει με την υδρογονανθρακική αλυσίδα να βρίσκεται οριζόντια στην επιφάνεια για να επιτύχει μέγιστη επαφή.
- Καθώς αυξάνεται η συγκέντρωση της τασιενεργού ουσίας, αυξάνεται επίσης και η πυκνότητα προσρόφησης, και οι προσροφημένες υδρογονανθρακικές αλυσίδες αρχίζουν να αλληλεπιδρούν πλευρικά μεταξύ τους και αυτό ευνοεί την προσρόφηση.
- Αν το επιφανειακό φορτίο δεν είναι πολύ υψηλό, και είναι αντίθετο από αυτό της τασιενεργού ουσίας, οι αλυσίδες τείνουν να παραμένουν οριζόντιες στην επιφάνεια, μέχρι η συγκέντρωση του τασιενεργού στο διάλυμα, να πλησιάσει την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικκυλίων (cmc).
- Μόνο τότε οι αλυσίδες τείνουν να σταθούν κατακόρυφα ως προς την επιφάνεια προκειμένου να φιλοξενήσουν μια υψηλότερη πυκνότητα προσρόφησης.
- Από την άλλη πλευρά, αν το επιφανειακό φορτίο είναι υψηλό, μπορεί να υπάρχουν τόσα πολλά μόρια τασιενεργού ουσίας που έλκονται στην επιφάνεια ώστε οι χώροι μεταξύ τους να γίνονται ιδανικοί για την προσρόφηση περισσότερης τασιενεργού ουσίας. Μερικές φορές αυτό συμβαίνει σε απομονωμένες περιοχές στην επιφάνεια έτσι ώστε να σχηματίζονται συστάδες μορίων. (Αυτό μπορεί να συμβεί σε συγκεντρώσεις πολύ κάτω από την κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικκυλίων στη μάζα του διαλύματος· οι προκύπτουσες δομές ονομάστηκαν ημιμικκύλια από τον Fuerstenau, ο οποίος πραγματοποίησε μεγάλο μέρος αυτής της πρωτοποριακής εργασίας σε αυτόν τον τομέα).

- Σε μια υδρόφιλη επιφάνεια, η τασιενεργός ουσία δεν μπορεί τόσο εύκολα να εκτοπίσει το νερό από την επιφάνεια.
- Για επιφάνειες με χαμηλό φορτίο, η τασιενεργός ουσία προσροφείται πρώτα με την ομάδα κεφαλής με κατεύθυνση προς την επιφάνεια, ελκυσόμενη από ηλεκτροστατικές δυνάμεις.
- Αν το επιφανειακό φορτίο είναι πολύ υψηλό, ο αριθμός των προσροφημένων μορίων τασιενεργού ουσίας μπορεί να είναι τόσο μεγάλος, ώστε να είναι αρκετά κοντά μεταξύ τους για να ενθαρρύνουν άλλα μόρια τασιενεργού ουσίας να προσροφηθούν στους χώρους μεταξύ τους, αλληλεπιδρώντας πλευρικά, με δυνάμεις van der Waals.
- Το φαινομενικό πρόσημο του επιφανειακού φορτίου μπορεί τότε να αλλάξει από + σε - ή αντίστροφα, αλλά αυτό είναι συνήθως δυνατό μόνο κοντά στην κρίσιμη συγκέντρωση σχηματισμού μικκυλίων της τασιενεργού ουσίας.

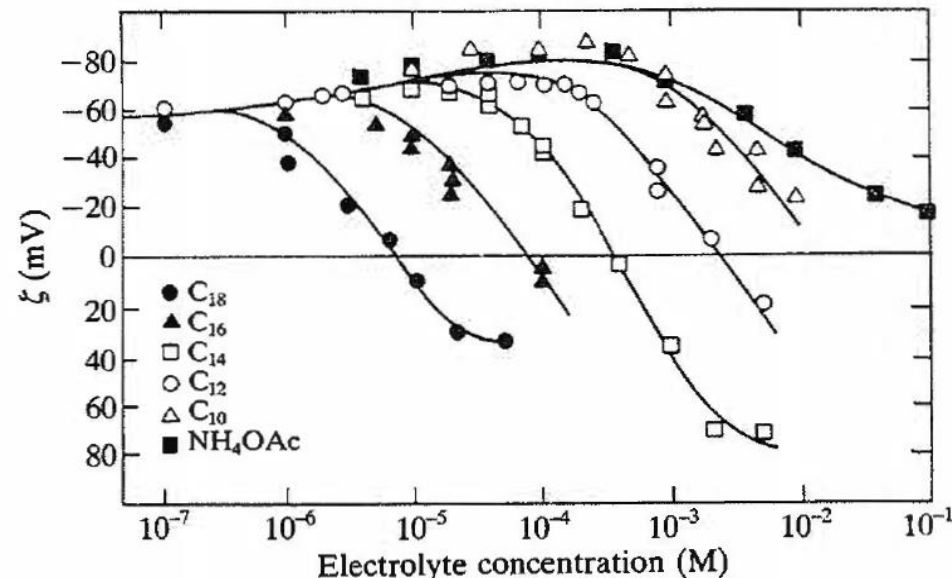


- ❖ το i.e.p. για το AgI **απουσία τασιενεργού ουσίας** συμβαίνει κοντά στο αναμενόμενο p.z.c. ( $pAg = 5,5$ ). Η επιφάνεια θα είναι αρνητική στα δεξιά αυτού του σημείου και θετική στα αριστερά.
- ❖ Η επίδραση της αρνητικά φορτισμένης τασιενεργού ουσίας είναι περισσότερο προφανής όταν η επιφάνεια είναι θετική.
- ❖ Στην πραγματικότητα, **όταν η επιφάνεια είναι ιδιαίτερα αρνητική, η τασιενεργός ουσία δεν έχει σχεδόν καμία επίδραση.**
- ❖ Κάνοντας ορισμένες εύλογες υποθέσεις (Osseo-Asare et al. 1978) είναι δυνατόν να εκτιμηθεί από αυτά τα δεδομένα, **η ενέργεια αλληλεπίδρασης της ομάδας της κεφαλής με την επιφάνεια (περίπου  $-3kT$ ) και η μεταβολή ενέργειας που συνοδεύει τη μετακίνηση μιας ομάδας  $CH_2$  από το διάλυμα στην επιφάνεια.**
- ❖ Αυτή η τιμή αποδεικνύεται ότι είναι περίπου το μισό από αυτό της αντίστοιχης ενέργειας για το σχηματισμό μικκυλίων.
- ❖ Αυτού του είδους οι πληροφορίες, σε συνδυασμό με τη συμπεριφορά διαβροχής και την πυκνότητα προσρόφησης, παρέχουν αποδείξεις για το γεγονός ότι **σε αυτές τις υδρόφοβες επιφάνειες οι αλυσίδες διατάσσονται επίπεδα και εκθέτουν μόνο περίπου το μισό της επιφάνειάς τους στο διάλυμα.**

## Επίδραση του μήκους της υδρογονανθρακικής αλυσίδας στο δυναμικό $\zeta$

του χαλαζία σε διαλύματα οξικών αλκυλαμμωνίων και σε διαλύματα οξικού αμμωνίου.

(Αναπαραγωγή με άδεια από τους Somasundaran et al. (1964). Πνευματικά δικαιώματα American Chemical Society.)



Στο γράφημα παρουσιάζεται η σημασία του μήκους της αλυσίδας στον καθορισμό της συμπεριφοράς προσρόφησης μιας τασιενεργού ουσίας. Στην υδρόφιλη επιφάνεια του χαλαζία ( $\text{SiO}_2$ ), το οξικό αμμώνιο δρα ως κανονικός ηλεκτρολύτης. Μπορεί να μειώσει την τιμή του δυναμικού  $\zeta$ , αν είναι παρόν σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση, αλλά δεν μπορεί να αντιστρέψει το πρόσημο του φορτίου. Δεν προσροφείται ειδικά. Καθώς το μήκος της αλκυλικής αλυσίδας αυξάνεται πάνω από  $\text{C}_{10}$ , γίνεται προοδευτικά ευκολότερο για τη θετικά φορτισμένη τασιενεργό ουσία να προσροφηθεί σε επαρκή ποσότητα ώστε να υπερβεί το αρχικό αρνητικό φορτίο στον χαλαζία. Την ίδια στιγμή η αρχικά υδρόφιλη επιφάνεια γίνεται υδρόφοβη καθώς η τασιενεργός ουσία προσροφείται με την ομάδα της κεφαλής προς την επιφάνεια και την υδρογονανθρακική αλυσίδα να κατευθύνεται προς το διάλυμα. Αυτή η μη διαβρέξιμη επιφάνεια μπορεί να προσκολληθεί σε μια φυσαλίδα αέρα και να διαχωριστεί από άλλα ορυκτά σε διεργασία επίπλευσης

# Αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρικών διπλών στιβάδων και συσσωμάτωση

- Τι συμβαίνει όταν προσεγγίζουν δύο ηλεκτρικές διπλές στιβάδες;
- Εξαρτάται από το πόσο γρήγορα προσεγγίζουν δεδομένου του ότι χρειάζονται χρόνο αναπροσαρμογής (relaxation time)
- Η κατάσταση ισορροπίας είναι δυνατόν να διαφέρει από την αντίστοιχη μεταβατική
- Προκειμένου να αναλυθεί η απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ομόσημου φορτίου ηλεκτρικών διπλών στιβάδων, υπάρχει δυνατότητα διερεύνησης με δύο προσεγγίσεις:
- Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας κατά την προσέγγιση
- Δημιουργία ωσμωτικής πίεσης κατά τη συσσώρευση ιόντων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων

## Δυναμική ενέργεια κατά την προσέγγιση δύο διπλοστιβάδων

- Κατά την προσέγγιση δύο επίπεδων διπλοστιβάδων σε αποστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με το  $\kappa^{-1}$  υφίστανται σημαντικές αλληλεπιδράσεις
- Λόγω της αναγκαιότητας ηλεκτρικής ουδετερότητας η συγκέντρωση των αντιθέτου φορτίου ιόντων αυξάνεται περισσότερο απ' ότι σε σύγκριση με μία μεμονωμένη διπλοστιβάδα
- Το δυναμικό στην μεταξύ των δύο διπλοστιβάδων περιοχή δεν μηδενίζεται

## Δυναμική ενέργεια κατά την προσέγγιση δύο διπλοστιβάδων

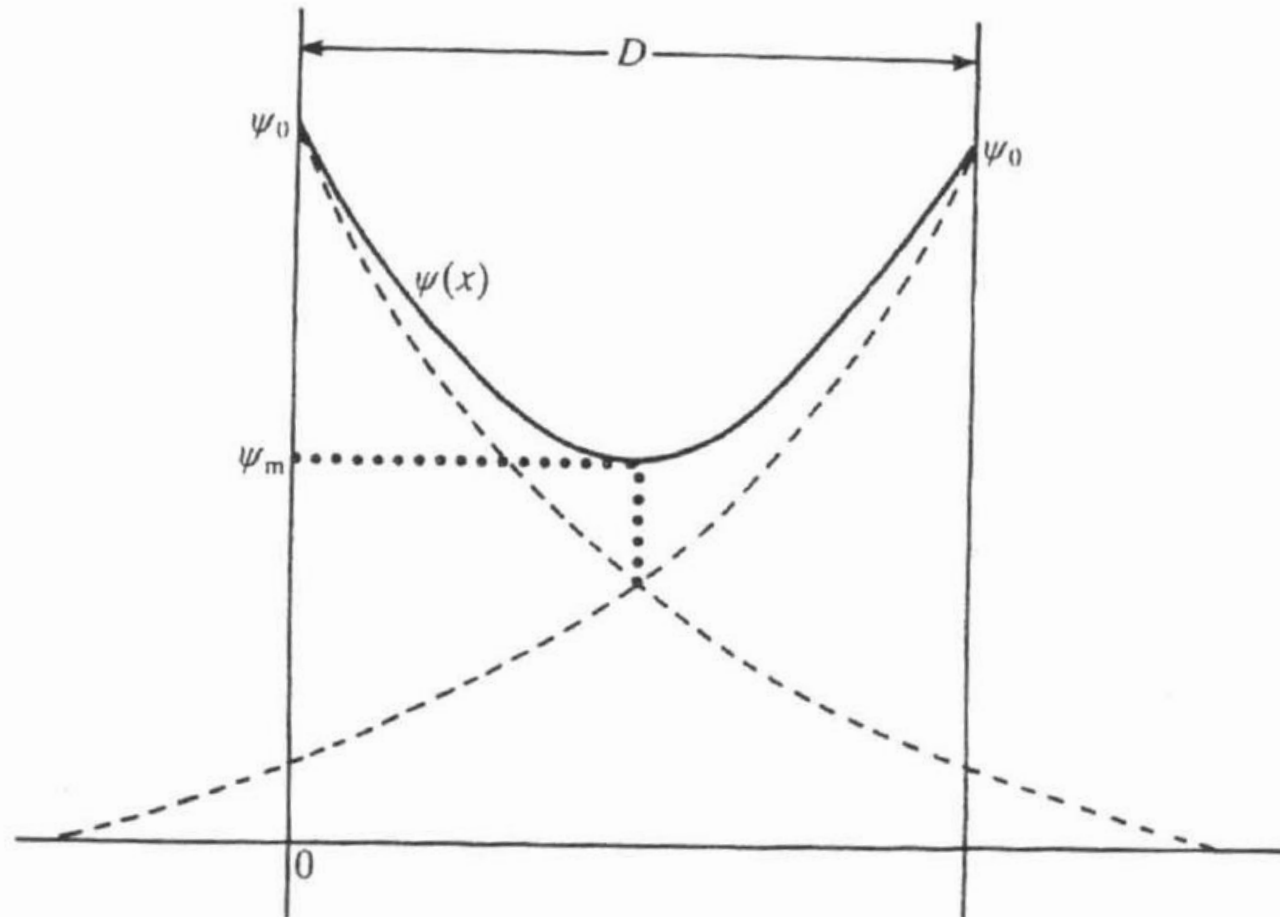
- Κατά τη βραδεία προσέγγιση μεταξύ δύο επιφανειών, έτσι ώστε να υφίσταται ισορροπία μεταξύ των ιόντων στην επιφάνεια και στο διάλυμα, στην περίπτωση του AgI αυτό θα σήμαινε ότι το δυναμικό της επιφάνειας διατηρείται σταθερό.
- Αν πάλι το φορτίο των σωματιδίων οφείλεται σε εγγενείς κρυσταλλικές ατέλειες (π.χ. πηλοί) θα ήταν λογικότερο να υποτεθεί ότι το φορτίο είναι σταθερό κατά την προσέγγιση.
- Στην περίπτωση των οξειδίων, η προσέγγιση είναι δυνατό να επηρεάσει την διάσταση των επιφανειακών ομάδων, με αποτέλεσμα, ούτε το δυναμικό της επιφάνειας, ούτε και το ηλεκτρικό φορτίο να είναι σταθερά.

## Δύο οριακές καταστάσεις

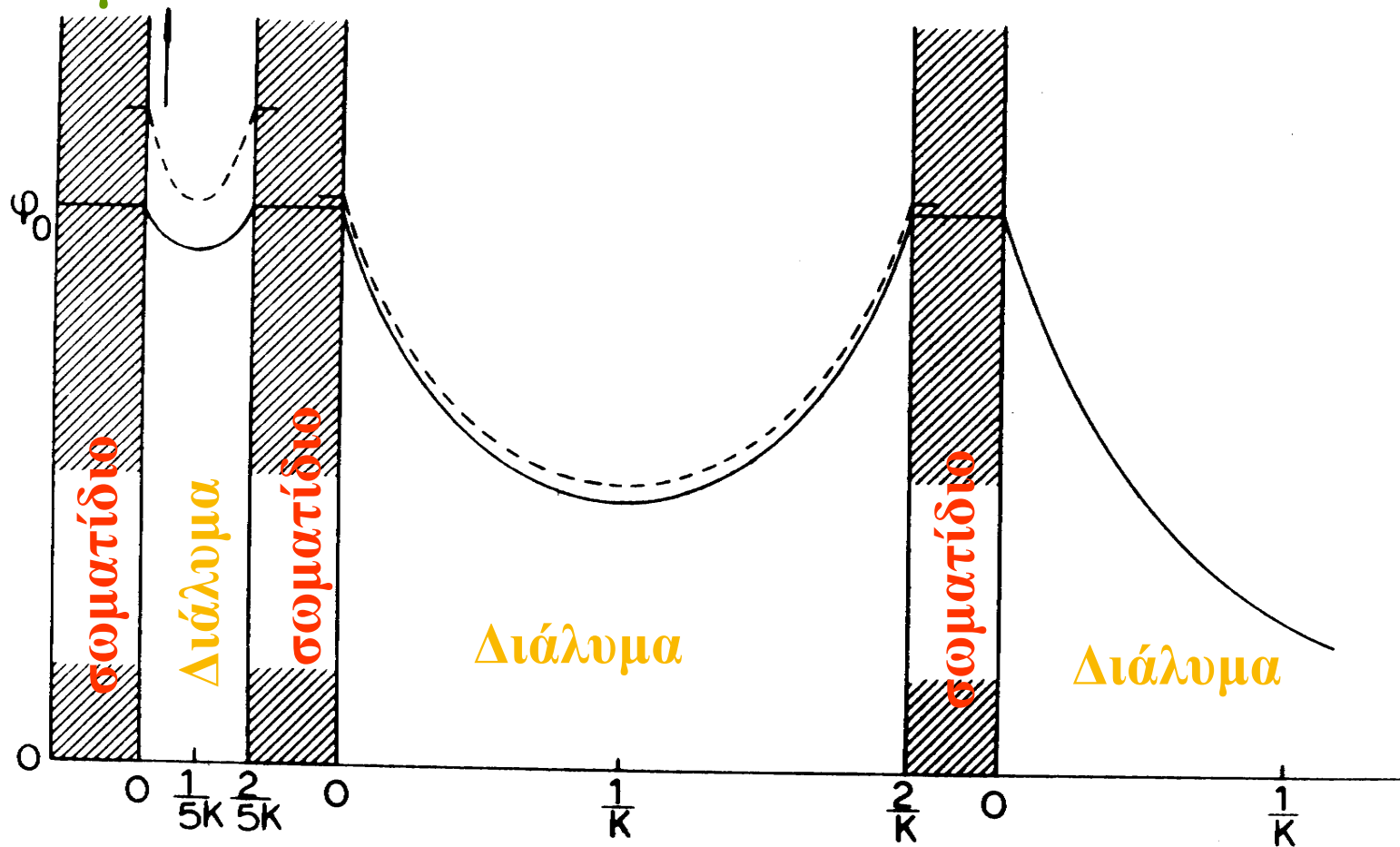
- Σταθερό δυναμικό επιφάνειας,  $\phi_0$ , όπου το  $\phi_0$  καθορίζεται από μηχανισμό ικδ και είναι ανεξάρτητο του διαχωρισμού των διπλοστιβάδων
- Σταθερή πυκνότητα φορτίου,  $\sigma$ , όπου το  $\sigma$  καθορίζεται είτε από το είδος (φύση) του συστήματος (πηλός, σταθερός αριθμός φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια) ή από την μεγάλη ταχύτητα προσέγγισης των διεπιφανειών η οποία δεν επιτρέπει την αναδιάρθρωση του ηλεκτρικού φορτίου

- Η προσέγγιση των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων στην περίπτωση του σταθερού δυναμικού μελετήθηκε αρκετά νωρίς και αποτελεί τη βάση της θεωρίας DLVO για τη σταθερότητα των κολλοειδών αιωρημάτων.
- Η άπωση μεταξύ δύο ηλεκτρικών διπλών στιβάδων οι οποίες προσεγγίζουν, είναι δυνατόν να υπολογισθεί είτε από την ωσμωτική πίεση ή από την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά την επικάλυψη των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων.
- Επειδή δε προκειμένου περί σφαιρικών σωματιδίων η ανάλυση της αύξησης της ωσμωτικής πίεσης δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί (λόγω ανάπτυξης πίεσης Maxwell), θα ξεκινήσουμε από την γενικότερη ανάλυση της αύξησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.

Αλληλεπικάλυψη των διάχυτων τμημάτων των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων κατά την προσέγγιση δύο σωματιδίων. ---- Κατανομή δυναμικού στις μεμονωμένες διπλοστιβάδες. Συνεχείς γραμμές: αναμενόμενη κατανομή για δύο σωματίδια.



## Δυναμικό $\varphi$



Το δυναμικό της διπλοστιβάδας συναρτήσει της αποστάσεως μεταξύ δύο σωματιδίων

Η μεταβολή του δυναμικού μεταξύ των δύο διπλοστιβάδων δίνεται από την εξίσωση Poisson Boltzmann

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\epsilon\epsilon_0} \sum z_i F C_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right)$$

$$\Delta\varphi = -\frac{d^2\varphi}{dx^2}$$

$$\frac{d^2\varphi}{dy^2} = \frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0$$

επειδή οι επιφάνειες είναι άπειρες στις διαστάσεις  $y, z$

- Σύμβολα:
- $\Delta \equiv \nabla^2$  τελεστής Laplace για το  $\phi$
- $\epsilon_0$ : Διαπερατότητα κενού
- $z_i$ : Σθένος ιόντος  $i$
- $F$ : Σταθερά Faraday
- $c_{i0}$ : συγκέντρωση ιόντος  $i$  στο διάλυμα
- $\phi$ : ηλεκτροστατικό δυναμικό
- $RT$ : γινόμενο σταθεράς αερίων  $\times$  θερμοκρασία (K)

Η οριακή συνθήκη

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\infty} = 0$$

ισχύει στην παρούσα περίπτωση αντί της

$$x \rightarrow \infty \quad \varphi = 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

Περιορισμός, ο οποίος ισχύει για την περίπτωση μιας μεμονωμένης διπλοστιβάδας. Για συμμετρικούς ηλεκτρολύτες μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (I) οπότε:

$$\text{με } \sinh y = \frac{e^y - e^{-y}}{2} \quad (\text{και } \cosh y = \frac{e^y + e^{-y}}{2})$$

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2zFc}{\epsilon\epsilon_0} \sinh \frac{zF\phi}{RT}$$

πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη επί  $2 \, d\phi/dx$

$$2 \frac{d\phi}{dx} \cdot \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4cRT}{\epsilon\epsilon_0} \sinh \frac{zF\phi}{RT} \frac{d}{dx} \left( \frac{zF\phi}{RT} \right)$$

η ολοκλήρωση δίνει:

$$\left( \frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{4cRT}{\epsilon\epsilon_0} \left( \cosh \frac{zF\phi}{RT} - \cosh \frac{zF\phi_m}{RT} \right)$$

- όπου  $\phi_m$  το δυναμικό στο επίπεδο συμμετρίας
- Με την βοήθεια των αδιαστάτων παραμέτρων:

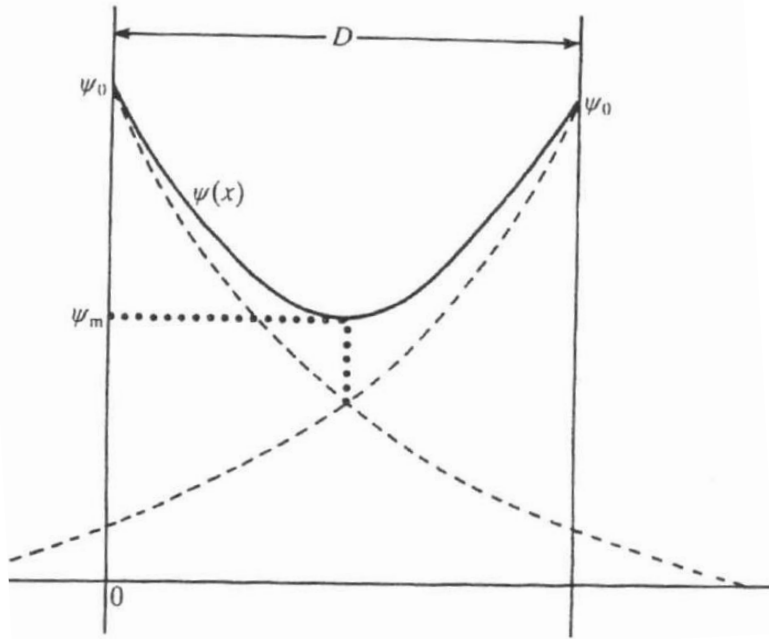
$$y = \frac{zF\phi}{RT} \quad y_0 = \frac{zF\phi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\phi_m}{RT}$$

$$\xi = \kappa x$$

$$y = \frac{zF\phi}{RT} \quad y_0 = \frac{zF\phi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\phi_m}{RT}$$

$$\xi = \kappa x$$

$$\frac{dy}{d\xi} = \pm \sqrt{2 \cosh y - 2 \cosh u} \quad (2)$$



Για  $y > 0$  για  $x < H/2$ ,  $dy/d\xi < 0$  και για  $x > H/2$   $dy/d\xi > 0$   
 και για  $y < 0$   $dy/d\xi > 0$  για  $x < H/2$ ,  $dy/d\xi < 0$  για  $x > H/2$

Όπου  $H$ : η απόσταση μεταξύ διπλοστιβάδων

Για άπειρο διαχωρισμό ( $H \rightarrow \infty$ )  $\phi_m \rightarrow 0$ , η εξίσωση ταυτίζεται με την αντίστοιχη της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας

Για μια διπλοστιβάδα η πυκνότητα φορτίου είναι:

$$\sigma = -\epsilon\epsilon_0 \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (3)$$

- Με την βοήθεια της (2) το φορτίο  $\sigma$ , μπορεί να εκφρασθεί συναρτήσει του  $\phi_m$  και του  $\phi_o$ . Το  $\phi_m$  δεν είναι χρήσιμο από πρακτική άποψη.
- Ολοκλήρωση της (2) οδηγεί σε σχέση με την οποία συσχετίζονται τα  $\phi_o$ ,  $\phi_m$ ,  $H$ , οπότε το  $\sigma$  μπορεί να δοθεί συναρτήσει των  $\phi_o$  και  $H$

Πίνακας Ι.

$\frac{\kappa H}{2}$  as a Function of  $y_0$  and  $u$  Obtained by Integration of Equation (2.3)

$$y_0 = \frac{zF\phi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\phi_m}{RT}$$

	$y_0 - u = 0.1$	$y_0 - u = 0.3$	$y_0 - u = 0.6$	$u = 9$	$u = 8$	7	6	5	4	3	2	1	0.5	0.25	0.1
$y_0 = 10$	0.00434	0.00836	0.01337	0.02042	0.04374	0.08128	0.1429	0.2444	0.4117	0.6879 <sup>5</sup>	1.148	1.962	2.721	3.440	4.366
9	0.007324	0.01379	0.02208		0.03367	0.07211	0.1340	0.2356	0.4030	0.6792	1.139	1.953	2.712	3.431	4.357
8	0.01208	0.02273	0.03642			0.05551	0.1189	0.2210	0.3885	0.6647 <sup>5</sup>	1.124 <sup>5</sup>	1.939	2.698	3.417	4.343
7	0.0199	0.03748	0.06005				0.09154	0.1961	0.3644	0.6407	1.101	1.915	2.674	3.393	4.318
6	0.03275	0.06179	0.09900					0.1509	0.3232	0.6010	1.061	1.876	2.635	3.354	4.280
5	0.05410	0.10185	0.1632						0.2488	0.5333	0.9955	1.811	2.570	3.290	4.215
4	0.08915	0.1680	0.2692							0.4105	0.8837	1.702	2.462	3.181	4.107
3	0.1471	0.2774	0.4455								0.6813	1.518	2.280	2.998	3.924
2	0.2435	0.4643	0.7513									1.178	1.958	2.680	3.608
1	0.4353	0.8551	1.532										1.279	2.035	2.971
0.5	0.8706	1.558												1.309	2.241

Μπορούμε στην συνέχεια να αναλύσουμε τις **δύο**  
**οριακές περιπτώσεις** (σταθερού δυναμικού και  
 σταθερού φορτίου) για να διερευνήσουμε την  
 σχέση τους. Από τον συνδυασμό των (2), (3), η  
 επιφανειακή πυκνότητα φορτίου θα είναι ανάλογη  
 του:

$$y = \frac{zF\varphi}{RT} \quad y_0 = \frac{zF\varphi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\varphi_m}{RT}$$

$$\xi = \kappa x$$

$$\left( \frac{dy}{d\xi} \right)_{x=0} = \pm \sqrt{2 \cosh y_0 - 2 \cosh u}$$

Αν το επιφανειακό δυναμικό είναι σταθερό καθώς  $H \rightarrow 0$  ( $u \rightarrow \gamma_0$ ) το  $\sigma$  πρέπει να μειώνεται μέχρι την τιμή 0 για  $H=0$ .

Από την άλλη μεριά, αν  $\sigma$  σταθερό για  $H \rightarrow 0$  ( $u \rightarrow \gamma_0$ ) τότε το  $|\gamma_0|$  πρέπει να αυξηθεί μέχρι  $\infty$  για  $H=0$ .

Δυναμική  
ενέργεια κατά  
την προσέγγιση  
δύο  
διπλοστιβάδων

Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για την δημιουργία της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας είναι:

$$G_{DL} = - \int_0^{\varphi} \sigma d\varphi_0$$

$G$  ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας.  
Αναλύουμε σύμφωνα με τις δύο οριακές καταστάσεις  
σταθερό δυναμικό  
σταθερό φορτίο

Με  $\varphi_0$  σταθερό

$$|\sigma(H)| < |\sigma(H \rightarrow \infty)|$$

οπότε

$$G(H) > G(H \rightarrow \infty)$$

Η σχέση αυτή, δηλώνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των διπλοστιβάδων έχει ως αποτέλεσμα την άπωση

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τη διπλή ηλεκτρική στιβάδα γράφεται και ως

$$G_{DL} = -\sigma\varphi_0 + \int \varphi d\sigma$$

## Δυναμική ενέργεια κατά την προσέγγιση δύο διπλοστιβάδων

- όπου ο όρος  $-\sigma\phi_0$  είναι το "χημικό μέρος" της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με τα καθορίζοντα το δυναμικό ιόντα
- ο όρος  $+\int\phi_0d\sigma$  είναι το "ηλεκτρικό μέρος".
- Με σταθερό φορτίο,  $\sigma$ , δεν μεταβάλλεται η προσρόφηση και άρα όταν προσεγγίζουν οι διπλοστιβάδες μεταβάλλεται μόνον το ηλεκτρικό μέρος:

$$G_{(\eta\lambda\epsilon\kappa\tau\rho.)} = + \int_0^{\sigma} \varphi_0 d\sigma$$

και  $|\varphi_0(H)| > |\varphi_0(H \rightarrow \infty)|$

οπότε

$$G_{\eta\lambda}(H) > G_{\eta\lambda}(H \rightarrow \infty)$$

σχέση η οποία δηλώνει άπωση  
Η ολοκλήρωση της

$$G = - \int_0^{\varphi_0} \sigma d\varphi_0$$

Για την περίπτωση του **σταθερού επιφανειακού δυναμικού** με την βοήθεια των:

$$y = \frac{zF\varphi}{RT} \quad y_0 = \frac{zF\varphi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\varphi_m}{RT}$$

$$\xi = \kappa x$$

$$\frac{dy}{d\xi} = \pm \sqrt{2 \cosh y - 2 \cosh u} \quad (\text{I})$$

$$\sigma = -\varepsilon\varepsilon_0 \left( \frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0}$$

η οποία δίνει την ενέργεια άπωσης συναρτήσει των  $\varphi_0$ ,  $\varphi_m$ . Η μεταβλητή  $H$  μπορεί να αντικατασταθεί με το  $\varphi_m$  με τη βοήθεια του προηγούμενου πίνακα (διαφ. 33) από την ολοκλήρωση της (I) όπως δίνεται στον πίνακα II.

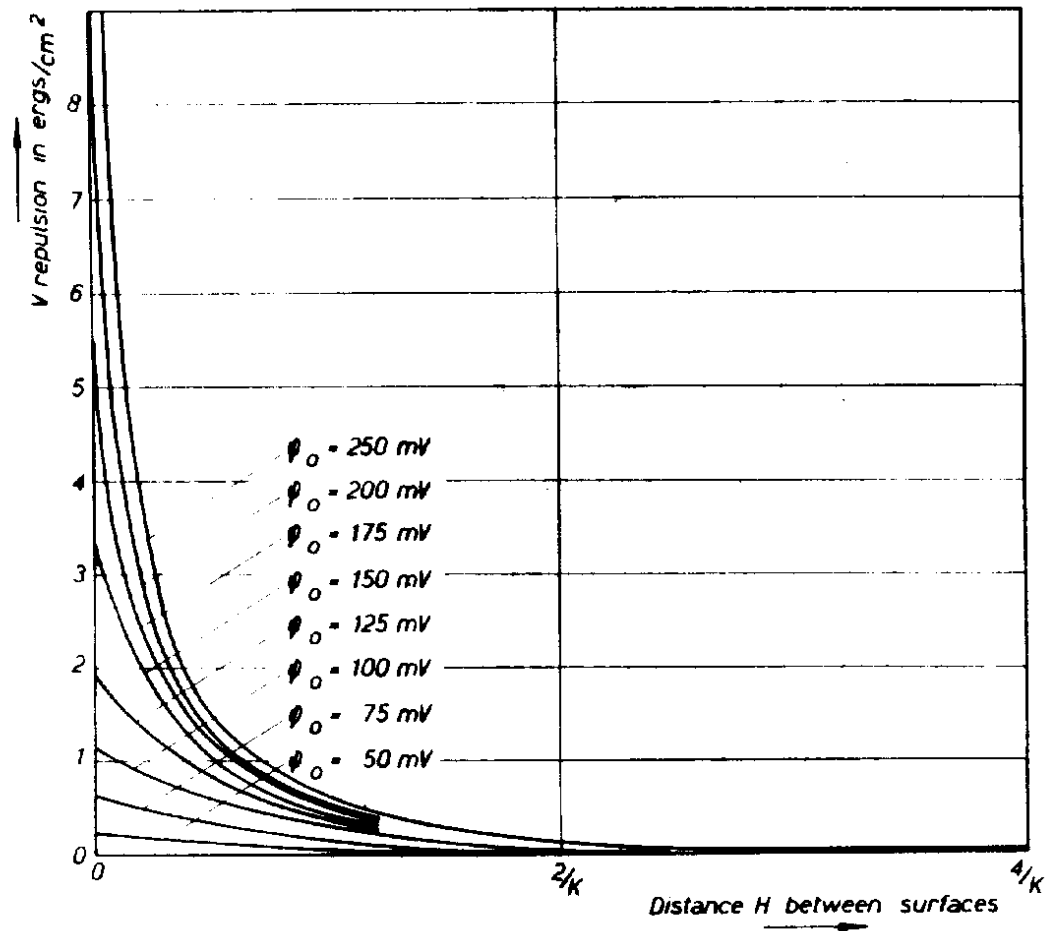
Η ολοκλήρωση της  $G$  για **σταθερό επιφανειακό φορτίο**, μπορεί να εξαχθεί από την αντίστοιχη έκφραση για σταθερό δυναμικό με τη βοήθεια της:

$$\int \varphi_0 d\sigma = \varphi_0 \sigma - \int \sigma d\varphi_0$$

Και χρησιμοποιώντας τη σχέση μεταξύ  $\varphi_0$  και  $\sigma$ ,  
οπότε λαμβάνεται η άπωση με σταθερό φορτίο.

**Πίνακας II.**  $f(u, y_0) = (z^2/\kappa)V_R$  σε  $10^{-7}$  dynes και οι αντίστοιχες τιμές  $\kappa H/2$  για διάφορες τιμές του  $y_0 = zF\phi_m/RT$  ( $u = zF\phi_m/RT$ ,  $V_R$  = απωστική ελεύθερη ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων θεωρουμένων ως παραλλήλων πλακών ανά  $cm^2$  επιφάνειας ( $V_R = \Delta G$ ). Οι αριθμοί στον πίνακα έχουν υπολογισθεί στους  $25^\circ C$  και  $\epsilon = 78.55$ )

		$u = y_0$	$u = y_0 - 0.1$	$u = y_0 - 0.3$	$u = y_0 - 0.6$	$u = 9$	$u = 8$	$u = 7$	$u = 6$	$u = 5$	$u = 4$	$u = 3$	$u = 2$	$u = 1$	$u = 0.5$	$u = 0.25$	$u = 0.1$
$y_0 = 10$	$f(u, y_0)$	268.3	228.2	192.6	160.0	127.1	75.4	44.1	25.4	14.1	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.00434	.00836	.0134	.0204	.0437	.0813	.143	.244	.412	.690	1.148	1.962	2.721	3.440	4.366
$y_0 = 9$	$f(u, y_0)$	161.5	135.2	115.2	95.6		76.3	44.3	25.4	14.1	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.0073	.0138	.0221		.0337	.0721	.134	.236	.403	.679	1.139	1.953	2.712	3.431	4.357
$y_0 = 8$	$f(u, y_0)$	96.52	80.56	68.56	56.60			44.8	25.4	14.1	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.0121	.0227	.0364			.0555	.119	.221	.388	.665	1.124	1.939	2.698	3.417	4.343
$y_0 = 7$	$f(u, y_0)$	57.13	47.46	40.18	32.89				25.8	14.17	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.0199	.0375	.0600				.0915	.196	.364	.641	1.101	1.915	2.674	3.393	4.318
$y_0 = 6$	$f(u, y_0)$	33.27	27.47	23.04	18.66					14.38	7.39	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.0327	.0618	.0990					.1509	.323	.601	1.061	1.876	2.635	3.354	4.280
$y_0 = 5$	$f(u, y_0)$	18.83	15.32	12.69	10.07						7.52	3.43	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.0541	.1018	.1632						.2488	.533	.995	1.811	2.570	3.290	4.215
$y_0 = 4$	$f(u, y_0)$	10.13	8.07	6.51	4.97							3.50	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.0891	.1680	.2692							.4105	.884	1.702	2.462	3.181	4.107
$y_0 = 3$	$f(u, y_0)$	4.962	3.793	2.913	2.061								1.291	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.1471	.2774	.4455								.681	1.518	2.280	2.998	3.924
$y_0 = 2$	$f(u, y_0)$	1.993	1.413	.966	.584									.265	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.2435	.4643	.751									1.178	1.958	2.680	3.608
$y_0 = 1$	$f(u, y_0)$	.4682	.271	.135	.0348										.063	.015	.0023
	$\kappa H/2$	.0000	.4356	.855	1.532										1.279	2.035	2.971



**Απωστική ενέργεια** μεταξύ των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων συναρτήσσει της αποστάσεως μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων για διάφορες τιμές του επιφανειακού δυναμικού,  $\phi_0$

## Αλληλεπίδραση διπλοστιβάδων. Προσέγγιση από την άποψη των δυνάμεων

Ο Langmuir παρατήρησε ότι ένα ιόν, στο επίπεδο συμμετρίας μεταξύ δύο ηλεκτρικών διπλοστιβάδων δεν υφίσταται ηλεκτρικές δυνάμεις, επειδή η ένταση του πεδίου είναι μηδενική. Η συγκέντρωση ωστόσο, των ιόντων στο επίπεδο αυτό είναι μεγαλύτερη από ότι στο κυρίως διάλυμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει στο επίπεδο συμμετρίας μια περίσσεια (ωσμωτική) πίεσης  $\pi$  σε σχέση με την αντίστοιχη στο κυρίως διάλυμα. Η πίεση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την άπωση των επιφανειών:

$$\pi = RT(\Sigma c_{\text{μεσον}} - \Sigma c_{\infty}) \quad (1)$$

Στην διάχυτη διπλοστιβάδα οι συγκεντρώσεις των ιόντων με τον φορμαλισμό Boltzmann για έναν συμμετρικό  $z - z$  ηλεκτρολύτη:

$$c_m^+ = c_{\infty}^+ \exp(-u) \quad (2)$$

$$c_m^- = c_\infty^- \exp(+u) \quad (3)$$

$c_\infty^+$ ,  $c_\infty^-$  συγκεντρώσεις των θετικών και αρνητικών ιόντων αντίστοιχα σε απόσταση  $H/2$  από κάθε επιφάνεια,  $c_m^+$ ,  $c_m^-$  οι συγκεντρώσεις κατιόντων και ανιόντων σε  $H=0$  δηλαδή στο κυρίως διάλυμα και  $u = \frac{zF\phi}{RT}$

Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας:

$$c_\infty^+ = c_\infty^- = c \quad (4)$$

Ετσι, η (1) γίνεται:

$$\begin{aligned} \pi &= RTc(e^u + e^{-u} - 2) \\ &= 2RTc(\cosh u - 1) \end{aligned} \quad (5)$$

Η ελεύθερη ενέργεια είναι το ολοκλήρωμα της περίσσειας της πίεσης από  $H_\infty$  μέχρι την απόσταση  $H$ , που μας ενδιαφέρει. Αν περιορίσουμε την περιοχή της ολοκλήρωσης σε μεγάλες αποστάσεις, μπορούμε να κάνουμε κάποια προσέγγιση που να αντιστοιχεί στις αποστάσεις αυτές. Έτσι,

$$\varphi_m\left(\frac{H}{2}\right) \approx 2\varphi\left(\frac{H}{2}\right) \text{ χωριστές διπλοστιβάδες}$$

και

$$\varphi\left(\frac{H}{2}\right) \approx \varphi_0 \exp\left(-\kappa \frac{H}{2}\right)$$

Για μικρές τιμές  $u$  (μικρά  $\varphi_m$ ) και διατηρώντας μόνο τους δύο πρώτους όρους του αναπτύγματος:

$$\pi \approx RT\alpha\left(1 + u + \frac{u^2}{2} + 1 - u + \frac{u^2}{2} - 2\right) \quad (6)$$

$$\cong RT\alpha u^2 \quad (7)$$

$$\pi = \frac{z^2 F^2}{RT} c \varphi_m^2 \approx \frac{4z^2 F}{RT} c \varphi_0^2 \exp(-\kappa H) \quad (7)$$

$$= 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_0^2 \exp(-\kappa H)$$

$$\left( \kappa^2 = \frac{F^2 \Sigma \varphi z_i^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT} \right)$$

Οι απωστικές δυνάμεις δίνονται από το ολοκλήρωμα:

$$\Delta G = \int_H^\infty \pi dH = 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 \int_H^\infty \exp(-\kappa H) d(\kappa H) \quad (8)$$

$$= 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 \exp(-\kappa H)$$

Η σχέση αυτή ισχύει για μικρές τιμές  $\phi_0$  και  $\phi_m$ . Για μεγάλες τιμές  $\phi_0$  και μικρές  $\phi_m$ , ισχύει μια άλλη προσέγγιση για τον υπολογισμό των απωστικών δυνάμεων:

$$\frac{zF\phi\left(\frac{H}{2}\right)}{4RT} \approx \tanh\left[\frac{zF\phi\left(\frac{H}{2}\right)}{4RT}\right] \approx \tanh\left[\frac{zF\phi_0}{4RT}\right] \exp\left(\frac{H}{2}\right)$$

Χρησιμοποιώντας αυτήν την σχέση στην (7) και ολοκληρώνοντας η απωστική δύναμη θα είναι:

$$\Delta G = 2\varepsilon\varepsilon_0\kappa\left(\frac{4RT\gamma}{zF}\right) \exp(-\kappa H)$$

όπου

$$\gamma = \tanh\left[\frac{zF\phi_0}{4RT}\right] \tag{9}$$

- Για χαμηλές τιμές του δυναμικού της επιφάνειας: Η άπωση είναι ανάλογη του  $\phi_0^2$
- Για ψηλές τιμές του δυναμικού της επιφάνειας  $\eta \tanh \rightarrow 1$ , και η άπωση γίνεται ανεξάρτητη του δυναμικού της επιφάνειας και ανάλογη του  $1/z^2$
- Αναμενόμενο, διότι για υψηλού φορτίου ιόντα το πάχος της διπλοστιβάδας μειώνεται ταχύτατα, όπως και το αντίστοιχο δυναμικό της διπλοστιβάδας
- Παρά τις προσεγγίσεις οι εξισώσεις που εξήχθησαν δεν περιέχουν προσαρμοζόμενες μεταβλητές, πλην του  $\phi_0$  το οποίο και μετρείται.
- **Διόρθωση Stern**: πεπερασμένο μέγεθος ιόντων και αντί του  $\phi_0$ , μπορεί να χρησιμοποιηθεί το  $\phi_\delta$  (στο επίπεδο ολίσθησης)
- $\phi_\delta$  δεν παίρνει μεγάλες τιμές ακόμα και αν το  $\phi_0$  είναι μεγάλο και το  $\phi_\delta$  μειώνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, ακόμα και αν το  $\phi_0$  είναι σταθερό

Τα κολλοειδή σωματίδια, δεν είναι επίπεδες επιφάνειες, αλλά ακόμη και αν είναι, σπανίως προσεγγίζουν το ένα το άλλο με τις παράλληλες έδρες.

Από την ποικιλία των δυνατών σχημάτων, θα επιλέξουμε για την περαιτέρω διερεύνηση το σφαιρικό σχήμα.

Σφαιρικού σχήματος κολλοειδή είναι τα σταγονίδια των γαλακτωμάτων, τα σωματίδια latex και μικκύλια απορρυπαντικών. Η γειτονία της επιφάνειας της ελάχιστης προσέγγισης οποιουδήποτε σωματιδίου μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση σφαιρική. Το σφαιρικό σχήμα τέλος, διευκολύνει τους υπολογισμούς.

➤ Μια γενική μέθοδος για τον υπολογισμό της αλληλεπίδρασης μεταξύ σφαιρικών σωματιδίων, η οποία δεν ισχύει μόνο για τις ηλεκτρικές διπλοστιβάδες αλλά και για άλλου είδους δυνάμεις (π.χ. van der Waals) έχει αναπτυχθεί από τον **Derjaguin**.

➤ Η μεθοδολογία αυτή για τον υπολογισμό των αλληλεπιδράσεων μεταξύ σφαιρικών σωματιδίων προϋποθέτει, αφ' ενός γνώση των **αλληλεπιδράσεων μεταξύ επιπέδων επιφανειών** και αφ' ετέρου την παραδοχή ότι **η εμβέλεια αλληλεπιδράσεως** αυτής είναι κατά πολύ μικρότερη της ακτίνας των σφαιρών (των σφαιρικών σωματιδίων).