

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

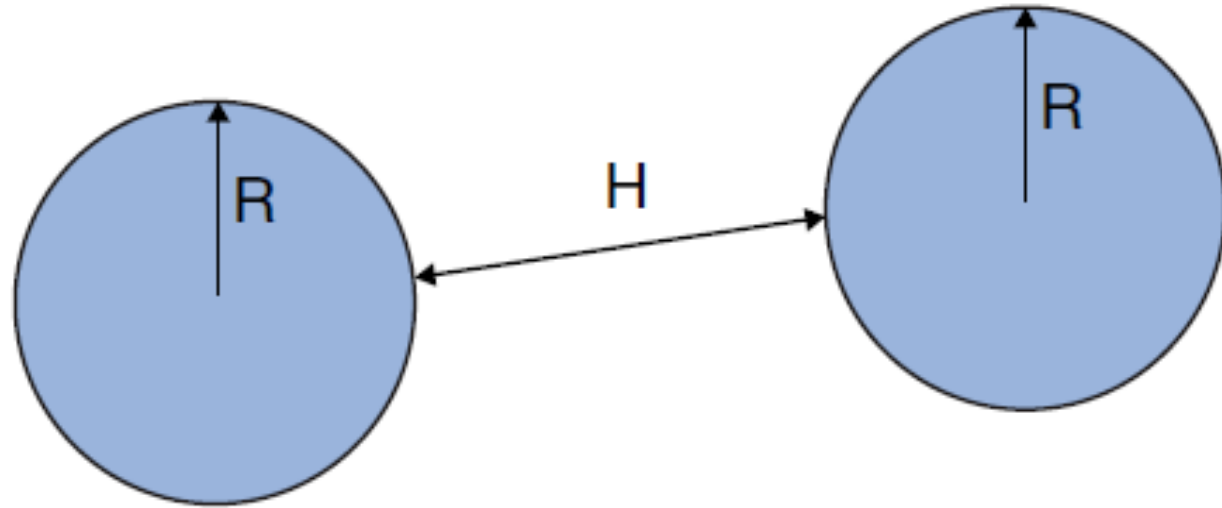


Εαρινό εξάμηνο Ακ.  
Έτους 2025-26  
Μάθημα 11<sup>ο</sup>

# Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις

- ❖ Οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις διπλής στοιβάδας υπάρχουν πάντοτε ανάμεσα σε φορτισμένες επιφάνειες μέσα σε διαλύματα ηλεκτρολυτών.
- ❖ Τα αντι-ιόντα (συμπληρωματικά- counter ions) της επιφάνειας, δηλαδή τα ιόντα που έχουν αντίθετο φορτίο από αυτό της επιφάνειας, έλκονται προς την επιφάνεια, ενώ τα ομόσημα ιόντα απωθούνται.
- ❖ Έτσι, έξω από την επιφάνεια, στη λεγόμενη διάχυτη στοιβάδα, η συγκέντρωση των ιόντων θα είναι διαφορετική από εκείνη στο μακροσκοπικό διάλυμα, και το φορτίο της διάχυτης στοιβάδας, μαζί με τα φορτία των προσροφημένων ειδών, εξισορροπούν το φορτίο της επιφάνειας.
- ❖ Ωστόσο, η δύναμη μειώνεται εκθετικά με την απόσταση και πρακτικά μηδενίζεται μετά από μερικές φορές το πάχος της διπλής στοιβάδας.

# Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις



$$V_R = 2\pi R \epsilon_0 \epsilon \psi_0^2 e^{-\kappa H}$$

(1)

Οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις διπλής στοιβάδας και η απλούστερη μαθηματική έκφραση για δύο σφαίρες ίσου μεγέθους υπό απλουστευτικές συνθήκες (προσέγγιση Debye–Hückel). Οι απωστικές δυνάμεις μειώνονται εκθετικά συναρτήσει της απόστασης και της προσθήκης ηλεκτρολύτη.

## Περιορισμοί

Η εξίσωση για την ηλεκτροστατική άπωση που βλέπουμε στο ισχύει για **μονοδιασπαρμένα σφαιρικά κολλοειδή σωματίδια**, όταν ικανοποιείται η λεγόμενη προσέγγιση Debye–Hückel και όταν ισχύει ότι  $\kappa R < 5$ . Η προσέγγιση Debye–Hückel μπορεί να εκφραστεί ως εξής

$$\frac{|z\psi_0|e}{2k_B T} \ll 1$$

Αυστηρά, ισχύει μόνο όταν στο μέσο υπάρχει ένας και μοναδικός συμμετρικός ηλεκτρολύτης (π.χ. 1:1 ή 2:2), δηλαδή όταν ισχύει ότι  $z_i = z^+ = -z^- = z$  (Shaw, 1992). Ωστόσο, λόγω άλλων προσεγγίσεων και παραδοχών που εισάγονται στην παραγωγή της θεωρίας Gouy–Chapman, και επειδή το φορτίο του ομόσημου ιόντος έχει πολύ μικρή επίδραση στα αποτελέσματα, η Εξίσωση (1) χρησιμοποιείται συχνά, ακόμη και όταν η προσέγγιση Debye–Hückel δεν ικανοποιείται πλήρως [δηλαδή όταν ο όρος της Εξίσωσης (1) είναι απλώς μικρότερος (και όχι πολύ μικρότερος) από τη μονάδα].

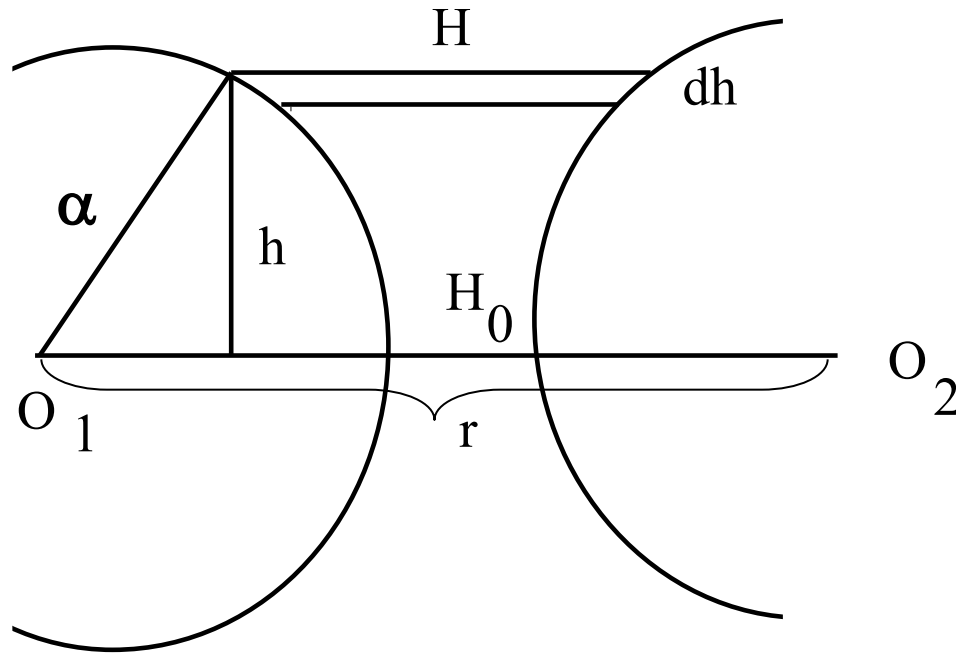
## Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις

- Υπάρχουν πολλές ακόμη εξισώσεις διαθέσιμες για διαφορετικές γεωμετρίες και επιφανειακά δυναμικά .
- Σε όλες τις περιπτώσεις, η απωστική ηλεκτροστατική δύναμη μειώνεται εκθετικά με την αύξηση της απόστασης και με τη μείωση του μήκους Debye (δηλαδή με την προσθήκη ηλεκτρολύτη ή για υψηλές τιμές σθένους των αντι-ιόντων).
- Ωστόσο, αν έχουμε διαφορετικούς τύπους σωματιδίων με διαφορετικά επιφανειακά δυναμικά  $\zeta$  και/ή διαφορετικά πρόσημα επιφανειακού φορτίου, τότε μπορεί να προκύψουν ελκτικές ηλεκτροστατικές δυνάμεις.
- Σε πολύ μικρές αποστάσεις προσέγγισης (Ångström),  $H$ , μπορεί να υπάρξει επικάλυψη μοριακών τροχιακών. Αυτό είναι γνωστό ως **άπωση Born** και αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι πολύ βραχείας εμβέλειας (ανάλογες του  $H^{-12}$ ).

➤ 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).

Η ολική ελεύθερη ενέργεια Gibbs, για την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σφαιρών είναι το άθροισμα των αλληλεπιδράσεων των σφαιρικών δακτυλίων με περίπου παράλληλες επιφάνειες.



Προσέγγιση Derjaguin για την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σφαιρών

Αν  $g(H)$  είναι η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για την αλληλεπίδραση παραλλήλων πλακών ανά μονάδα επιφάνειας, η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο απέναντι σφαιρικών τομέων (δακτυλίων) θα είναι  $(2\pi h dh) g(H)$  μεταξύ δε, δύο όμοιων σφαιρών, η αλληλεπίδραση θα είναι:

$$V_R(H_0) = \int_0^? g(H) 2\pi h dh$$

Προκειμένου να εφαρμόσουμε την μέθοδο, θα πρέπει να επιλέξουμε το άνω όριο ολοκλήρωσης. Η εύκολη λύση είναι  $h=\infty$ . Στην συνέχεια, θα μετατρέψουμε το ολοκλήρωμα από  $h$  σε  $H$ . Από το Πυθαγόρειο θεώρημα, έχουμε:

$$a^2 = h^2 + \left(\frac{2a + H_0 - H}{2}\right)^2$$

$$0 = 2h dh - \left(\frac{2a + H_0 - H}{2}\right) dH$$

ή

$$2hdh = adH + \left( \frac{H_0 - H}{2} \right) dH$$

ο τελευταίος όρος παραλείπεται διότι:  $\frac{H - H_0}{2} \ll \alpha$

Έτσι,

$$V_R(H_0) = \pi\alpha \int_{H_0}^{\infty} g(H) dH$$

Για μικρές τιμές δυναμικού ( $\varphi_m \ll 25mV$ ) είδαμε ότι

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

Έτσι,

$$V_R(H_0) = \pi a^2 \epsilon \epsilon_0 \kappa \left( \frac{4RT\gamma}{zF} \right)^2 \int_{H_0}^{\infty} \exp(-\kappa H) dH$$

$$V_R(H_0) = 2\pi a \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{4RT\gamma}{zF} \right)^2 \exp(-\kappa H_0)$$

$$\text{με } L \equiv \frac{z^2 V_R}{a}$$

$$L = 2\pi a \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{4RT\gamma}{F} \right)^2 \exp(-\kappa H_0)$$

Πιο ακριβείς τιμές για τις απωστικές δυνάμεις μεταξύ σφαιρών μπορούν αν βρεθούν με αριθμητική ολοκλήρωση της σχέσης αυτής. Η μέθοδος αυτή είναι ικανοποιητική για μικρής εμβέλειας απώσεις ( $1/\kappa \ll a$  ή  $\kappa a \gg 1$ ). Το σφάλμα είναι πολύ μικρό για  $\kappa a \geq 10$ )

Για μικρές τιμές του  $\kappa a$ , δηλαδή για σχετικώς μακράς εμβελείας απώσεις, πρέπει να επιλυθεί η εξίσωση Poisson-Boltzmann για την γεωμετρία δυο σφαιρικών σωματιδίων σε αποστάσεις  $2a+H_0$  μεταξύ των δύο κέντρων και να υπολογισθεί η αντίστοιχη ενέργεια Gibbs.

Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι για χαμηλές τιμές του δυναμικού  $\varphi_0$  (ή  $\varphi_\delta$ , στην περίπτωση κατά την οποία λαμβάνεται υπ όψιν η διόρθωση Stern) και για μικρές τιμές  $\kappa a$ , η απωστική ενέργεια Gibbs, δίνεται από την:

$$V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 \varphi_0^2 \alpha \frac{\exp(-\kappa H_0)}{2a + H_0}$$

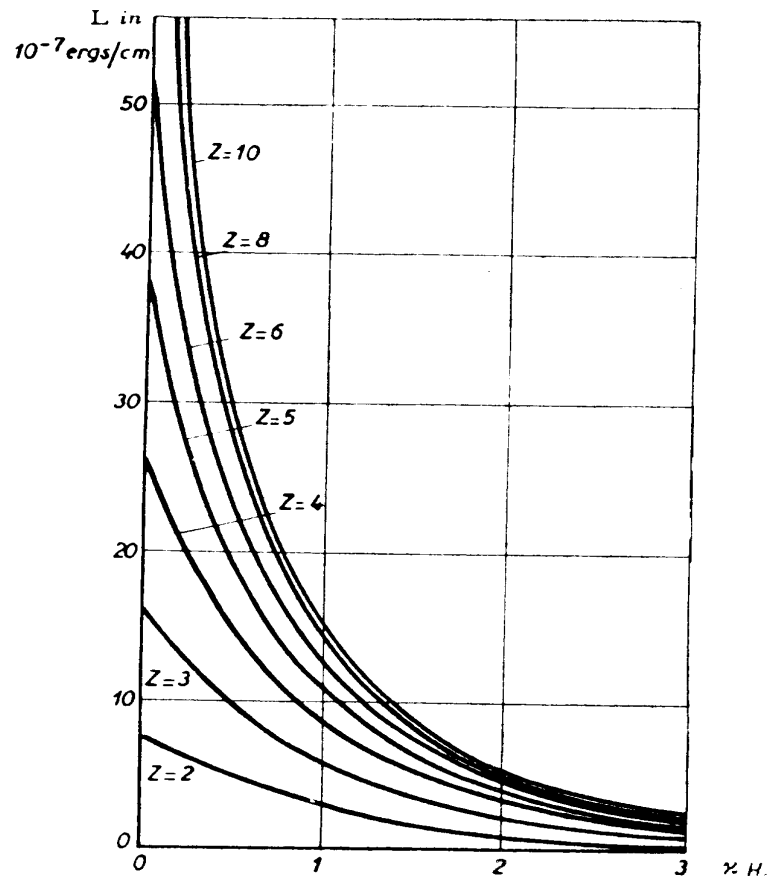
$\alpha$ : Συντελεστής με τιμές μεταξύ 0.6 - 1.0 για σταθερό δυναμικό  $\varphi_0$  και 0.77-1.00 για σταθερό φορτίο επιφάνειας

Και στις δυο περιπτώσεις, για ασθενείς αλληλεπιδράσεις (μεγάλες τιμές  $\kappa H_0$ ),  $\alpha \rightarrow 1$

Το δυναμικό άπωσης μεταξύ δύο σφαιρικών σωματιδίων παρίσταται γραφικά συναρτήσει της αποστάσεως στο παρακάτω διάγραμμα:

$$\mu\epsilon L \equiv \frac{z^2 V_R}{a}$$

$$L = 2\pi a \epsilon \epsilon_0 \left( \frac{4RT\gamma}{F} \right)^2 \exp(-\kappa H_0)$$



$$Z = Y_0 = zF\phi_0/RT$$

$$V_R = aL/z^2$$

Δυναμικό άπωσης μεταξύ δύο σφαιρικών σωματιδίων όταν εφαρμοσθεί η ακριβής έκφραση για μεγάλες τιμές δυναμικού

Values of  $L \cdot 10^7$  as a function of  $Y_0 = \frac{zF\phi_0}{RT}$  and  $\kappa H_0$ ,  $L$  being  $\frac{z^2}{a} V_R$

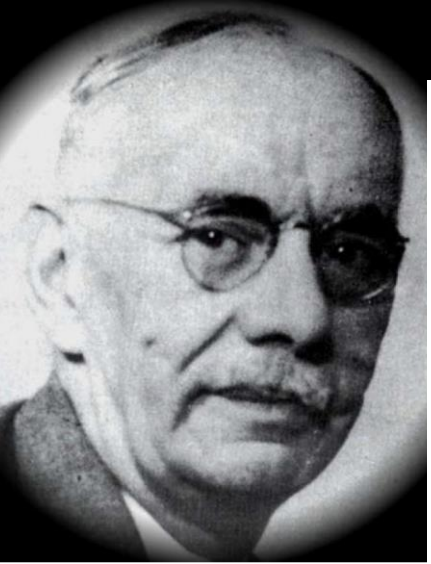
$\kappa H_0$	$Y_0$	2	3	4	5	6	8	10
0		7.50	16.02	26.5	38.46	51.4	78.7	108.1
0.10		6.90	14.5	23.3	33.0 <sup>5</sup>	42.5	57.3	66.9
0.20		6.35	13.1	20.7 <sup>5</sup>	28.6	35.6	45.0	51.1
0.30		5.85	11.9	18.61	24.92	30.5	37.0	40.9
0.50		4.96	9.78	14.85	19.36	23.0	26.9 <sup>5</sup>	29.3
0.70		4.06	7.98	11.96	15.31	17.93	20.7	22.2
1.00		3.04	5.91	8.73	11.06	12.72	14.5	15.44
1.20		2.54	4.86	7.13	8.92	10.23	11.5	12.33
1.50		1.91 <sup>5</sup>	3.67	5.29	6.59	7.56 <sup>5</sup>	8.54	8.99
2.00		1.16 <sup>5</sup>	2.37	3.25	4.03	4.59	5.17	5.40
2.50		0.71	1.44	2.08	2.46	2.94	3.16	3.35
3.00		0.43	0.86 <sup>5</sup>	1.25	1.53	1.78	1.95	2.05 <sup>5</sup>

Προσεγγιστικές εκφράσεις για τη δυναμική ενέργεια των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων, ( $V_R$ ), συναρτήσει της ελάχιστης απόστασης προσέγγισης, ( $H$ ). Στον πίνακα, το ( $z$ ) είναι ο αριθμός φορτίου του αντι-ιόντος (π.χ. με NaCl ως ηλεκτρολύτη, το ( $z$ ) είναι είτε 1 είτε  $-1$ , ανάλογα με το αν το  $\text{Na}^+$  ή το  $\text{Cl}^-$  είναι το αντι-ión της επιφάνειας). Η «σθένωση του ιόντος» είναι το ίδιο με τον «αριθμό φορτίου» (και οι δύο όροι περιλαμβάνουν το πρόσημο του φορτίου). Περισσότερες εκφράσεις υπάρχουν π.χ. για την αλληλεπίδραση ηλεκτρικής διπλής στοιβάδας μεταξύ δύο κυλίνδρων ή μεταξύ κυλίνδρου και επίπεδης επιφάνειας.

Geometry	Expression for the potential energy $V_R(H)$
Two equal-sized spherical particles at close distances ( $H \ll R$ ) and low potential. $\kappa R < 5$ . Debye-Hückel approximation must hold: $\frac{ z\psi_0 e}{2k_B T} \ll 1$	$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 e^{-\kappa H}$
Equal-sized spheres (general) and $\kappa R > 10$ Two cases: Case 1. Constant surface potential (charge controlled by the concentration of potential-determining ions in solution). Works well for all separations, $H$ . Case 2. Constant surface charge (e.g. isomorphous substitution in a lattice). Should be used with caution, especially at close approach (Goodwin, 2009).	$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$ $V_R = -2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 - e^{-\kappa H})$
Unequal-sized spheres with different (or same) surface potential in a single electrolyte and $H \ll R_1, R_2$ (Reerink-Overbeek expression).	$V_R = \left( \frac{64\pi\epsilon\epsilon_0 R_1 R_2 k_B^2 T^2 \gamma_1 \gamma_2}{(R_1 + R_2) e^2 z^2} \right) e^{-\kappa H}$
Reduces to the first equation in this table for equal-sized spheres and when the Debye-Hückel approximation holds.	$\gamma_i = \frac{e^{\frac{ze\psi_{0i}}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{ze\psi_{0i}}{2k_B T}} + 1}, \quad i = 1, 2$
Two similar flat surfaces (low potential, i.e. Debye-Hückel approximation). For high potentials see Goodwin (2009).	$V_R = 2\epsilon\epsilon_0 \kappa \psi_0^2 e^{-\kappa H}$
Sphere-plate with same surface potential ( $H \ll R$ ): 1. weak double-layer overlap ( $\kappa R < 5$ ); 2. close approach and large $\kappa R$ .	$V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 e^{-\kappa H}$ $V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$

Geometry	Expression for the potential energy $V_R(H)$
Two equal-sized spherical particles at close distances ( $H \ll R$ ) and low potential. $\kappa R < 5$ . Debye–Hückel approximation must hold: $\frac{ z\psi_0 e}{2k_B T} \ll 1$	$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 e^{-\kappa H}$
Equal-sized spheres (general) and $\kappa R > 10$ Two cases: Case 1. Constant surface potential (charge controlled by the concentration of potential-determining ions in solution). Works well for all separations, $H$ . Case 2. Constant surface charge (e.g. isomorphous substitution in a lattice). Should be used with caution, especially at close approach (Goodwin, 2009).	$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$ $V_R = -2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 - e^{-\kappa H})$
Unequal-sized spheres with different (or same) surface potential in a single electrolyte and $H \ll R_1, R_2$ (Reerink–Overbeek expression).	$V_R = \left( \frac{64\pi\epsilon\epsilon_0 R_1 R_2 k_B^2 T^2 \gamma_1 \gamma_2}{(R_1 + R_2) e^2 z^2} \right) e^{-\kappa H}$
Reduces to the first equation in this table for equal-sized spheres and when the Debye–Hückel approximation holds.	$\gamma_i = \frac{e^{\frac{ze\psi_{0i}}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{ze\psi_{0i}}{2k_B T}} + 1}, \quad i = 1, 2$
Two similar flat surfaces (low potential, i.e. Debye–Hückel approximation). For high potentials see Goodwin (2009).	$V_R = 2\epsilon\epsilon_0 \kappa \psi_0^2 e^{-\kappa H}$
Sphere-plate with same surface potential ( $H \ll R$ ): 1. weak double-layer overlap ( $\kappa R < 5$ ); 2. close approach and large $\kappa R$ .	$V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 e^{-\kappa H}$ $V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$

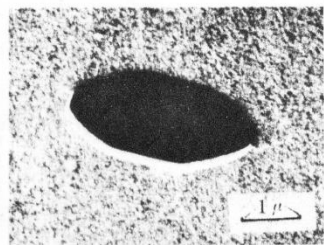
- Η αλληλεπίδραση μεταξύ των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων γειτονικών σωματιδίων είναι καθοριστικής σημασίας για την χημεία των κολλοειδών,
- χρειάζεται και πειραματική απόδειξη των υπολογισμών.
- Μια από τις παλιότερες πειραματικές αποδείξεις είναι αυτή των Bergmann, Löw-Bern και Zocher (1938).



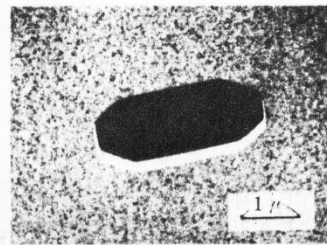
- ❖ Οι τελευταίοι, έκαναν πειράματα με αιωρήματα που αποτελούντο από ανισοδιάστατα σωματίδια  $V_2O_5$ .
- ❖ Σε κάποια από τα σωματίδια αυτά παρατηρήθηκε το **φαινόμενο των στρωμάτων Schiller**. Μετά δηλαδή από μια ήρεμη καθίζηση, στον πυθμένα του δοχείου διεκρίνοντο στρώματα που παρουσίαζαν ιριδισμό.
- ❖ Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού ήτο, ότι ο ιριδισμός ωφειλόταν σε φαινόμενα συμβολής από ίσου μεγέθους σωματίδια, τα οποία ήσαν διατεταγμένα σε παράλληλα στρώματα.



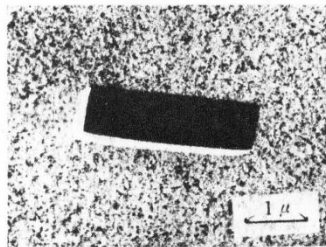
- Αιωρήματα  $WO_3$  παρουσιάζουν το φαινόμενο αυτό. Τα σωματίδια του  $WO_3$  που παρουσιάζουν αυτό το φαινόμενο, είναι σπινέλιοι και κρυσταλλίτες, οι οποίοι με την ωρίμανση παίρνουν σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου.
- Φωτογραφίες από ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, έδειξαν ότι το μέγεθος των σωματιδίων είναι της τάξεως των μερικών  $\mu m^2$  με πάχος μικρό, μόλις κλάσμα του μικρού.
- Τα χρώματα συμβολής μπορούν αν ερμηνευθούν με βάση την απόσταση μεταξύ των σωματιδίων του αιωρήματος μέσα στα στρώματα



(A) after 10 days



(B) after 180 days



(C) after 360 days

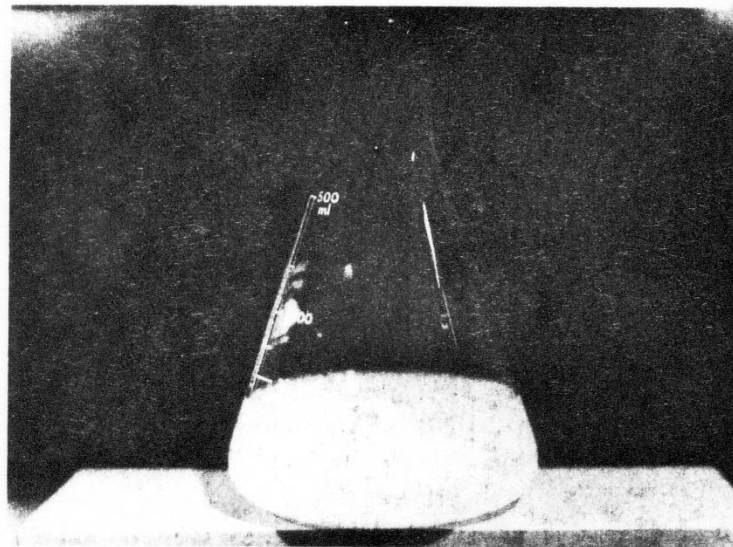
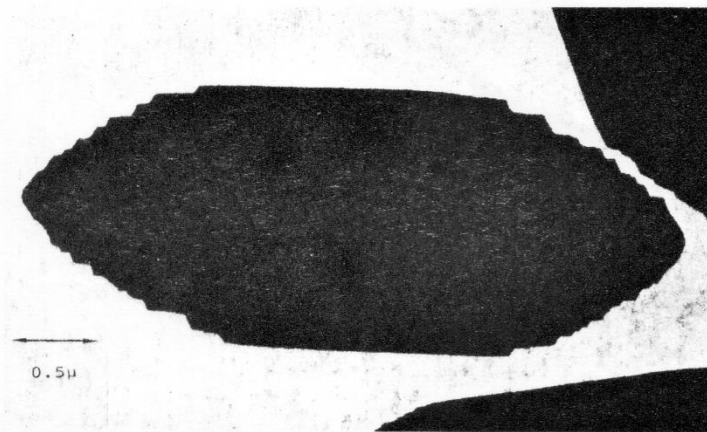
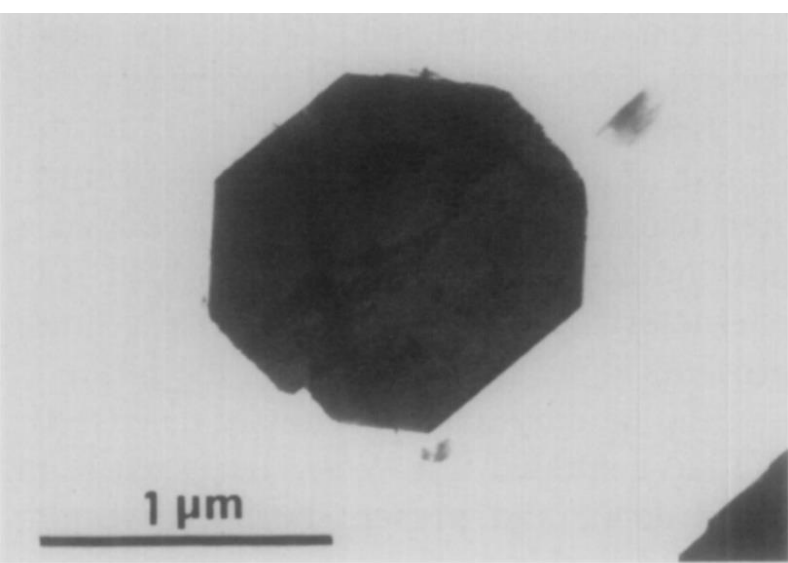


Figure 3.4 - Flask containing aqueous suspension of  $WO_3$ . After swirling around streamers due to streaming birefringence indicate presence of anisodimensional particles.



A step-like form on the shoulder of a hexagonal-shaped tungstic acid particle.

Figure 3.5

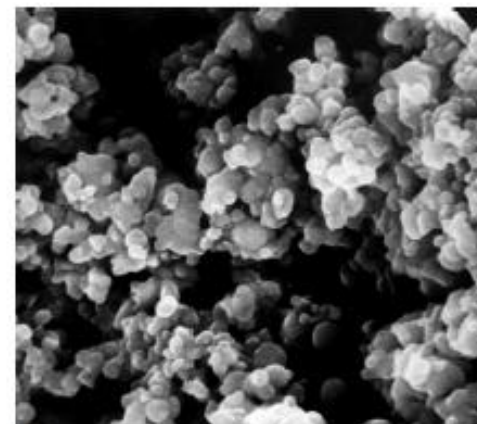


Cs. Balázs Materials  
Structure, vol. 6,  
number 2, (1999)

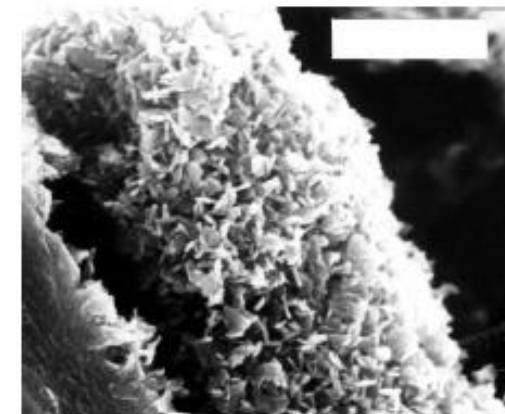
Thin octagonal platelets of  $\text{WO}_3 \cdot \frac{1}{3}\text{H}_2\text{O}$   
obtained from the dihydrate.

B. GERAND, G. NOWOGROCKI, AND M. FIGLARZ, JOURNAL OF  
SOLID STATE CHEMISTRY 38, 312-320 (1981)

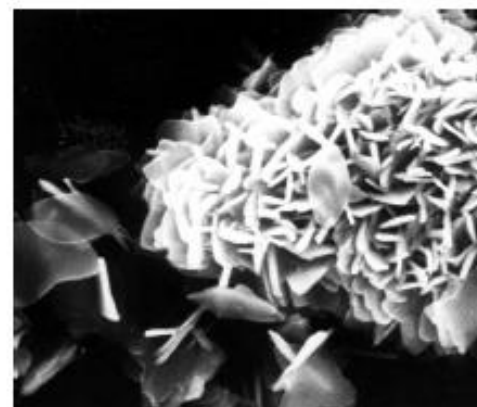
Scanning electron micrographs presenting the characteristic features of morphological development from amorphous to crystalline spindle shaped  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (a)-(d), a) Amorphous structure at the moment of precipitation, b) sample D/1 after first washing and 17h ripening small crystallites appeared, c) sample D/2 small and large crystallites coexistence after second washing and 44h ripening, d) sample D/5 spindle shaped  $\text{WO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  crystallites after fifth washing and 20h ripening. Long time ripening period observations (e)-(f), e) Spindle shape platelets of sample C coexisting with hexagonal platelets in the right-upper side of the picture, ripened 1 month in solution with pH 3.46 value,  $[\text{Na}^+]$  in solid 58 ppm f) Rectangular platelets of sample D/2 resulting from 1 month ripening, pH of solution 3.67,  $[\text{Na}^+]$  in solid 688 ppm,  $[\text{Na}^+]$  in solution 71 ppm. Bar: 2.5 μm



a)



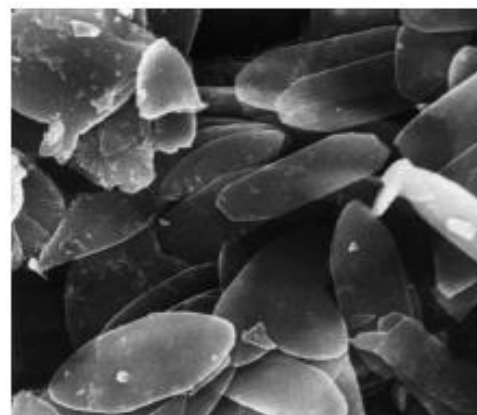
b)



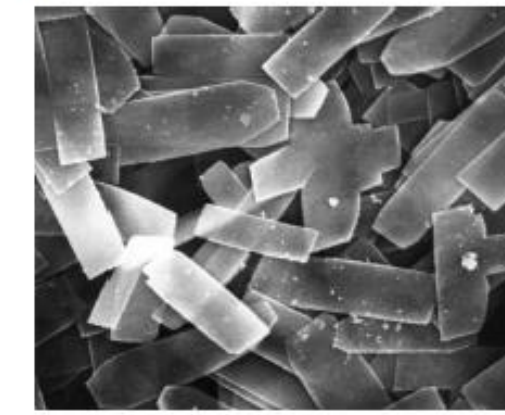
c)



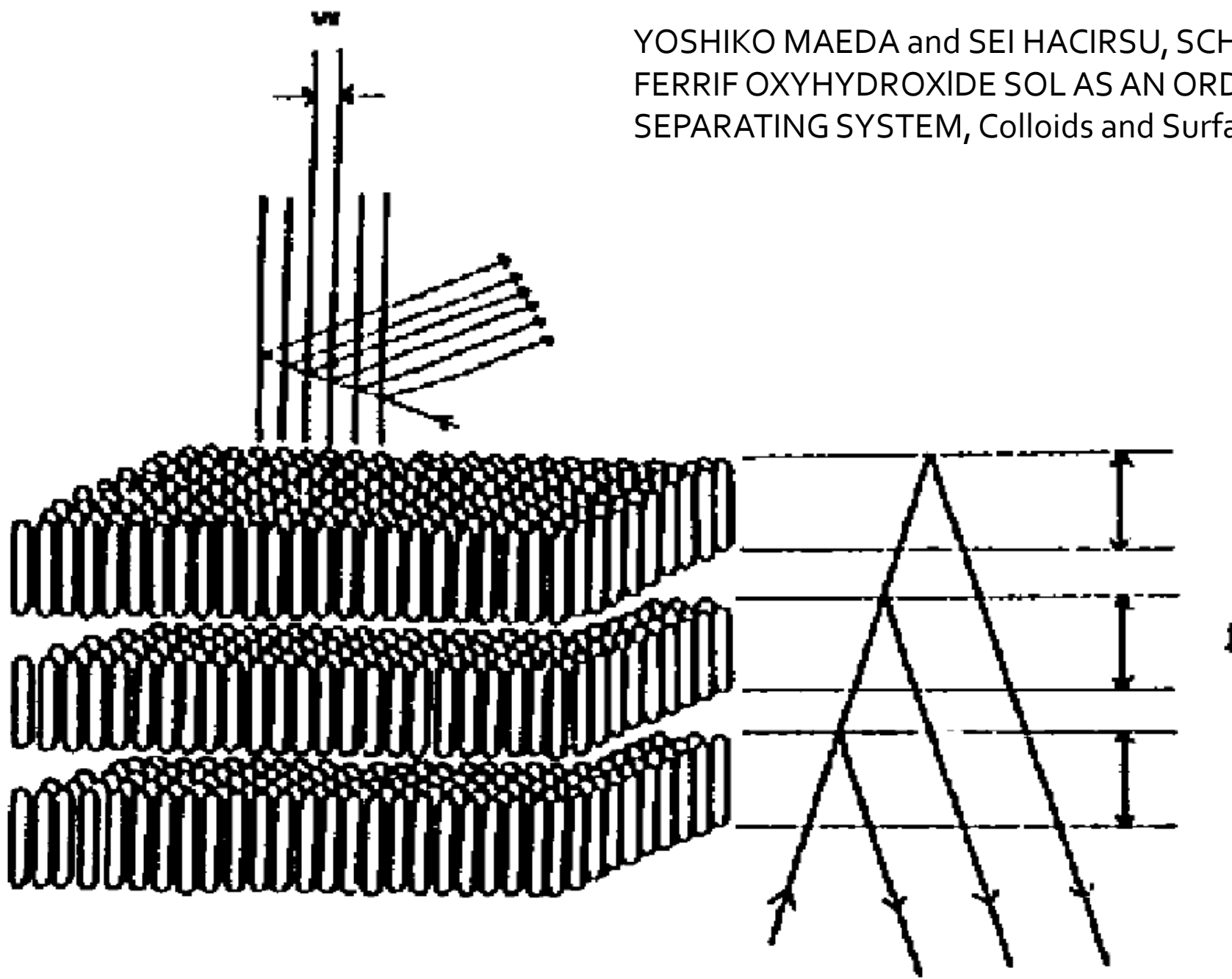
d)



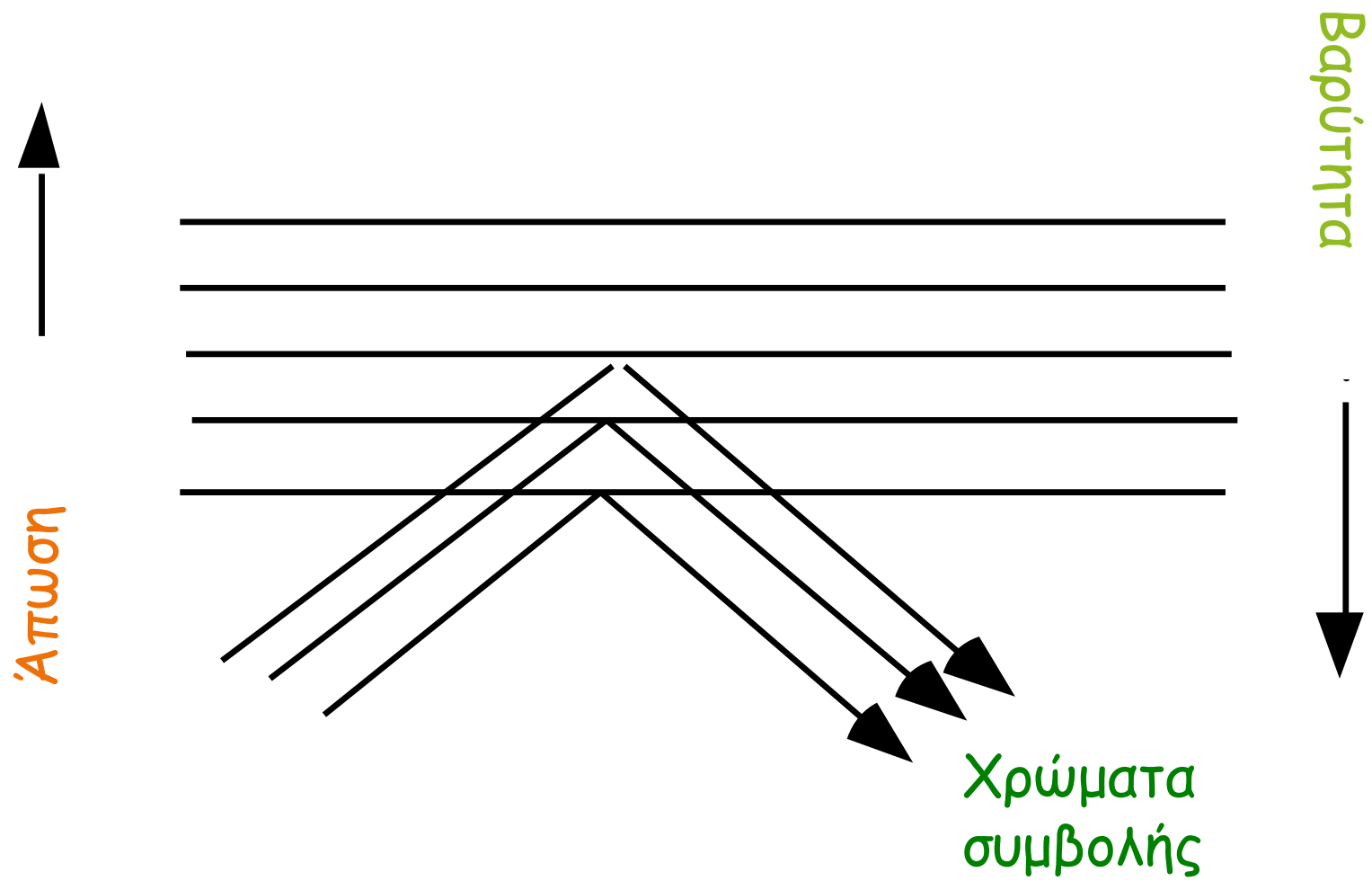
e)



f)



**Fig. 1. Smectic structure, as structure model of  $\beta$ -FeOOH Schiller layers.**



Φαινόμενο Schiller σε αιωρήματα  $WO_3$ ,  $Fe_2O_3$

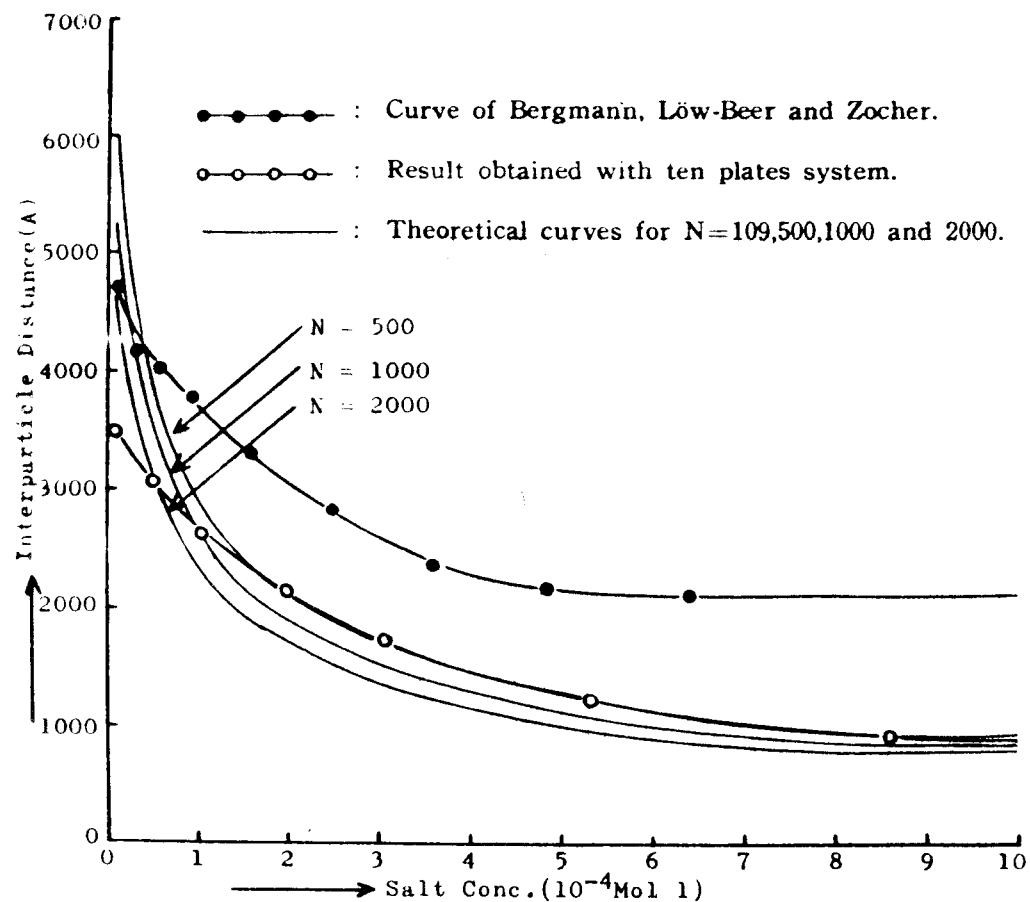
• Η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων μπορεί να υπολογισθεί από την αντιστάθμιση της απώσεως των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων από την βαρύτητα.

• Η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη στο αιώρημα, είναι γνωστή ακριβώς ενώ δεν απαιτείται ακριβής γνώση του επιφανειακού δυναμικού  $\phi_0$ .

• Μπορεί λοιπόν να ληφθεί ως επιφανειακό δυναμικό, το δυναμικό το οποίο προσδιορίζεται από μετρήσεις της ηλεκτροφορητικής κινητικότητας.

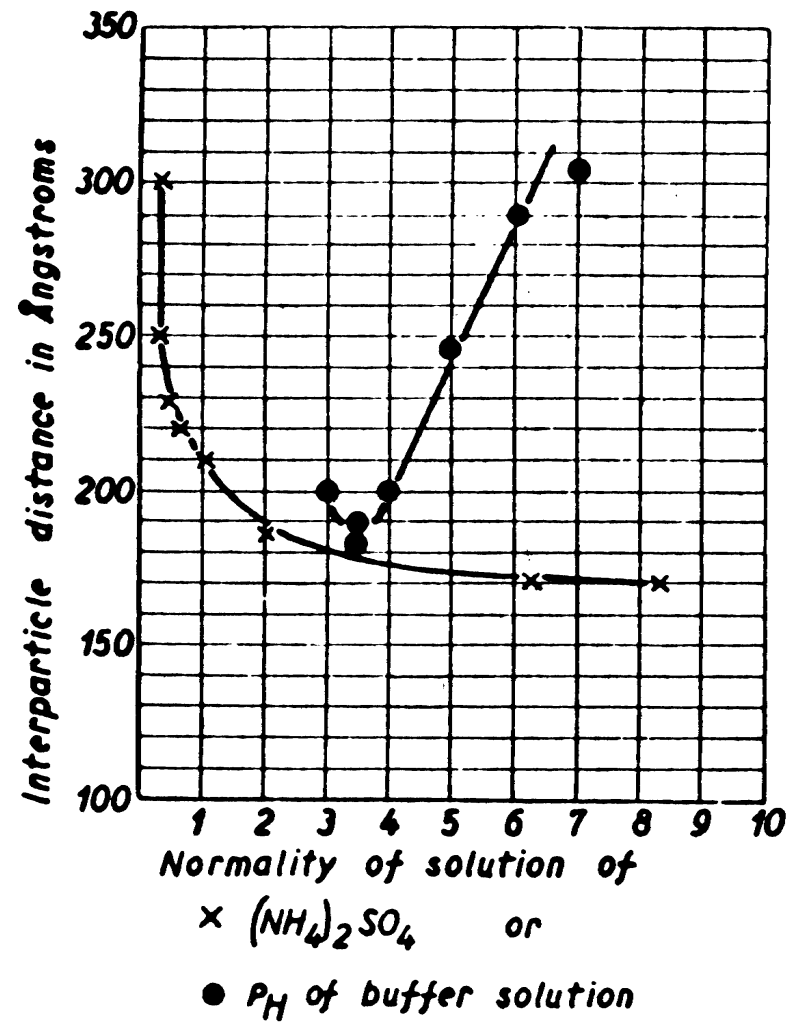
• Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατός ο υπολογισμός της αποστάσεως μεταξύ των σωματιδίων χωρίς την εισαγωγή αυθαίρετης σταθεράς.

Η συμφωνία πειραματικών μετρήσεων και θεωρητικής προβλέψεως ήταν αρκετά καλή όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα στο οποίο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα των Furusawa & Hachisu.



Απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρικών διπλοστιβάδων σε αιωρήματα σωματιδίων  $WO_3$  πλακοειδούς σχήματος  $o\_\_\_o\_\_\_o$ . Αποτέλεσμα των Furusawa Hachisu.

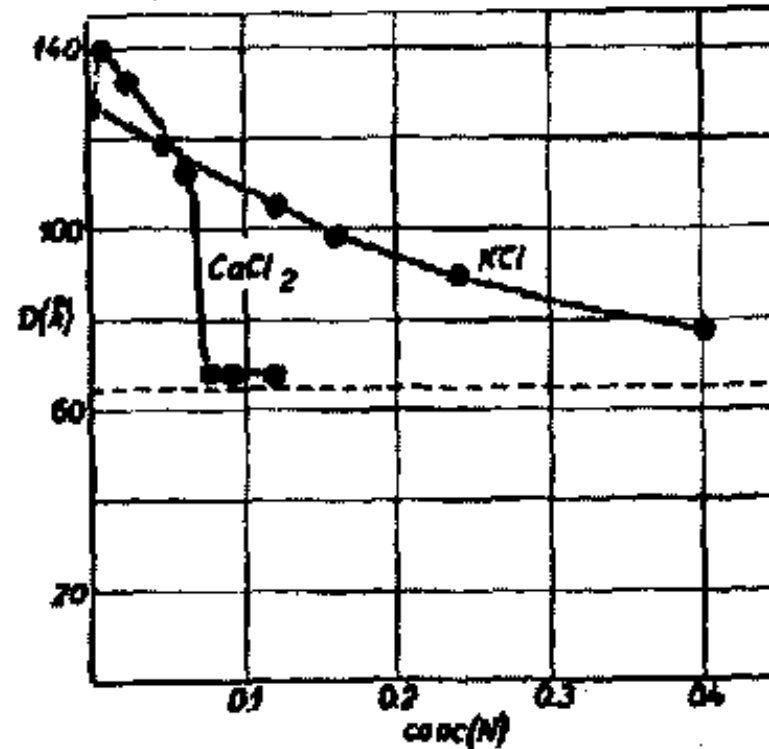
Σε ένα εντελώς διαφορετικό σύστημα, συγκεκριμένα σε αιώρημα κυλινδρικού σχήματος **σωματιδίων μωσαϊκής του καπνού**, η απόσταση μεταξύ σωματιδίων σε εξαγωγική στίβαξη των κυλίνδρων βρέθηκε ότι εξαρτάται από το pH (Η βραχύτερη απόσταση βρέθηκε ότι αντιστοιχούσε στο ισοηλεκτρικό σημείο). Οι αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων, ποσοτικά τουλάχιστον βρίσκονταν σύμφωνα με τις θεωρητικές προβλέψεις.



Απόσταση μεταξύ σωματιδίων μωσαϊκής του καπνού, όπως προδιορίσθηκε με ακτίνες Χ, συναρτήσεϊ του pH και της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη.

Σύμφωνα δε με τις μετρήσεις των Palmer και Schmitt το 1941 το ίδιο ισχύει και για τις αποστάσεις μεταξύ των σωματιδίων λιπιδίων τα οποία περιέχουν διμοριακά λιπίδια (π.χ. λεκιθίνη) στα οποία τα στρώματα χωρίζονται από υδατικές στιβάδες. Το φορτίο στις στιβάδες, οφείλεται στις φωσφορικές ομάδες:

Η απόσταση μεταξύ των στιβάδων ελαττώνεται αυξανόμενης της συγκέντρωσης του  $KCl$  ή ακόμα πιο πολύ αυξανόμενης της συγκεντρώσεως του  $CaCl_2$ , όπως φαίνεται στο επόμενο σχήμα

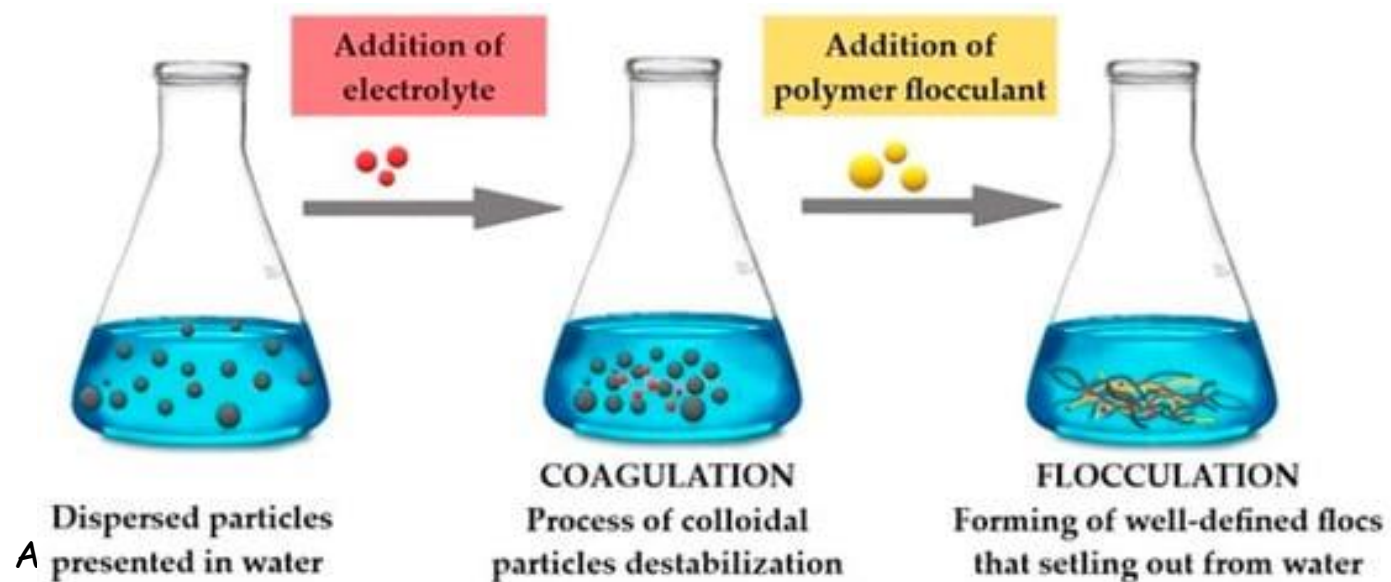


Απόσταση μεταξύ σωματιδίων λιπιδίων τα οποία διαχωρίζονται από υδατικές στιβάδες με διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (K.J. Palmer, F.O. Schmitt, 1941).

Η διόγκωση τέλος ωρισμένων  
πηλών (Μοντμοριλλονίτη) οφείλεται  
σε απωστικές δυνάμεις στην  
ηλεκτρική διπλοστιβάδα.

# Οι ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των σωματιδίων ενός αιωρήματος

- Αιωρήματα κολλοειδών σωματιδίων είναι δυνατό να συσσωματωθούν με την προσθήκη ηλεκτρολυτών σε σχετικά χαμηλές ( $10^{-4}$  M) συγκεντρώσεις.
- Μερικές σταγόνες 0.1M  $AlCl_3$  (τελική συγκέντρωση) σε 100 mL αιωρήματος  $As_2S_3$



# Εξήγηση;

- κ ??
- Πρέπει να υφίστανται και άλλες δυνάμεις πλην των απωστικών!
- Μακράς εμβέλειας ελκτικές δυνάμεις!
- Kallman- Willstatter (1932): Οι ελκτικές δυνάμεις είναι London- van der Waals (Είχαν πρωτοπαρουσιασθεί από τον London (1930) σε μια πρώτη κβαντομηχανική προσέγγιση.

- Ο van der Waals ένα αιώνα νωρίτερα είχε εισαγάγει τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων προκειμένου να εξηγήσει τις αποκλίσεις των αερίων από την ιδανική συμπεριφορά και τη συμπύκνωση των αερίων.
- Ο Laplace χρησιμοποίησε τις δυνάμεις αυτές αργότερα για την εξήγηση της επιφανειακής τάσης
- Ο London απέδειξε ότι οι δυνάμεις αυτές (μάλλον οι αντίστοιχες ενέργειες), σε πρώτη προσέγγιση ήταν **προσθετικές!**

## Διαμοριακές- Διασωματιδιακές Δυνάμεις

Ένας χρήσιμος τρόπος να αναπαραστήσουμε τις διαμοριακές (και διασωματιδιακές) δυνάμεις είναι μέσω της συνάρτησης δυναμικής ενέργειας–απόστασης, η οποία σχετίζεται με τη διαμοριακή δύναμη:

$$F(r) = -\frac{dV(r)}{dr}$$

Κατά σύμβαση, το αρνητικό πρόσημο υποδηλώνει ελκτικές δυνάμεις, ενώ το θετικό πρόσημο υποδηλώνει απωστικές δυνάμεις.

## Διαμοριακές- Διασωματιδιακές Δυνάμεις

Η συνολική ενέργεια των μορίων περιλαμβάνει την **κινητική τους ενέργεια**, η οποία εξαρτάται από τη θερμοκρασία, και τη **δυναμική ενέργεια**, η οποία εξαρτάται από τις θέσεις τους και τις δυνάμεις που ασκούνται.

Πρώτα απ' όλα, λίγα λόγια για τη σημασία και τις πρακτικές συνέπειες των διαμοριακών και διασωματιδιακών δυνάμεων που σχετίζονται με κολλοειδή και διεπιφάνειες.

Στην επιστήμη επιφανειών, βλέπουμε τις **διαμοριακές δυνάμεις** στη μελέτη των επιφανειακών και διαφασικών δυνάμεων, οι οποίες συνδέονται άμεσα με τις δυνάμεις μεταξύ μορίων.

## Διαμοριακές- Διασωματιδιακές Δυνάμεις

- ❖ Οι δυνάμεις μεταξύ σωματιδίων και/ή επιφανειών είναι εξίσου σημαντικές με εκείνες μεταξύ μορίων.
- ❖ Στην πραγματικότητα, οι δυνάμεις van der Waals (τυπικά ελκτικές) μεταξύ σωματιδίων ή επιφανειών έχουν πολύ μεγαλύτερη εμβέλεια από τις αντίστοιχες δυνάμεις μεταξύ των μορίων, ενώ οι ηλεκτροστατικές δυνάμεις (τυπικά απωστικές) μεταξύ σωματιδίων/επιφανειών είναι επίσης μεγάλης εμβέλειας, αλλά σε πολλές περιπτώσεις με διαφορετική εξάρτηση από την απόσταση.
- ❖ Αυτοί οι δύο τύποι δυνάμεων παίζουν καθοριστικό ρόλο και συχνά καθορίζουν πλήρως τη σταθερότητα των κολλοειδών σωματιδίων.

## Ηλεκτροστατικές δυνάμεις (ελκτικές)

Για δυνάμεις Coulomb, η έκφραση για τη δυναμική ενέργεια είναι:

$$V_{12} = \frac{q_1 q_2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)r} = \frac{(z_1 z_2)e^2}{(4\pi\epsilon_0\epsilon)r}$$

Όπου  $\epsilon_0$  είναι η διηλεκτρική διαπερατότητα του κενού ( $8.854 \times 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ J}^{-1} \text{ m}^{-1}$ ),  $q_i$  είναι το ηλεκτρικό φορτίο (C),  $z_i$  είναι το φορτίο (σθένος) του ιόντος,  $\epsilon$  είναι η σχετική διαπερατότητα ή διηλεκτρική σταθερά (αδιάστατη),  $r$  είναι η απόσταση μεταξύ φορτισμένων μορίων, και  $e$  είναι το ηλεκτρονιακό φορτίο.

# Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις

- ❖ Η **σχετική διαπερατότητα** είναι **αδιάστατη** επειδή αποτελεί τον λόγο της διαπερατότητας του υλικού προς τη αντίστοιχη του κενού.
- ❖ Η σχετική διαπερατότητα **αποτελεί μέτρο** του βαθμού με τον οποίο ένα μέσο μειώνει τα ηλεκτρικά πεδία και, κατά συνέπεια, **της μείωσης της ισχύος των ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων μέσα σε ένα (πολικό) μέσο.**
- ❖ Υψηλή σχετική διαπερατότητα σημαίνει ότι τα φορτία μπορούν να διατηρηθούν εύκολα στο μέσο.
- ❖ Η σχετική διαπερατότητα του νερού είναι περίπου 80, μια υψηλή τιμή, που επιτρέπει την διάσταση των ιόντων, ενώ στον αέρα και σε μη πολικούς διαλύτες, π.χ. εξάνιο ή βενζόλιο (με  $\epsilon$  περίπου 2), δεν αναμένεται διάσταση ιοντικών ενώσεων.
- ❖ Για τον λόγο αυτό, οι περισσότερες στερεές διασπορές μελετώνται σε υδατικά μέσα.
- ❖ Τα μόνιμα δίπολα των μορίων του νερού σταθεροποιούν τα φορτία των ιόντων.

## Ηλεκτροστατικές Δυνάμεις

- Οι πολύ ισχυρές δυνάμεις Coulomb εξηγούν εν μέρει τις δυσκολίες που σχετίζονται με την ανάπτυξη κατάλληλων θεωριών για τα διαλύματα ηλεκτρολυτών.
- Αποτελούν επίσης τη βάση των ηλεκτροστατικών απωστικών δυνάμεων μεταξύ κολλοειδών σωματιδίων καθώς τα κολλοειδή είναι συνήθως φορτισμένα σε υδατικά μέσα.
- Οι δυνάμεις Coulomb βρίσκονται στην περιοχή των  $100\text{--}600\text{ kJ mol}^{-1}$  και είναι πολύ ισχυρότερες από τις δυνάμεις van der Waals (συντά  $<1\text{ kJ mol}^{-1}$ ) και ακόμη και από τους «ημι-χημικούς» δεσμούς υδρογόνου ( $10\text{--}40\text{ kJ mol}^{-1}$ ).

## «Δεσμοί» Υδρογόνου

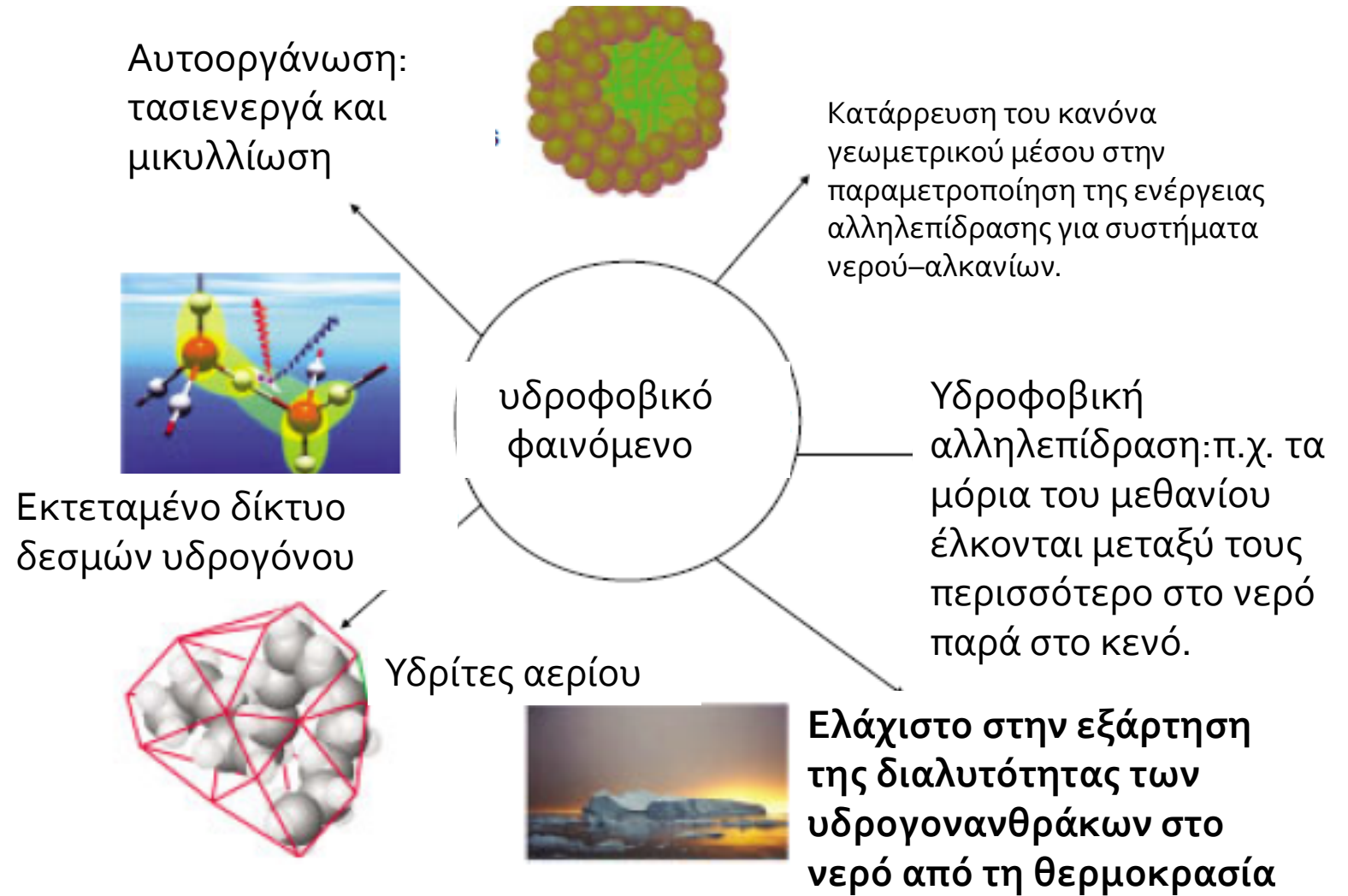
- Δυστυχώς, δεν γνωρίζουμε μια ακριβή έκφραση για τη δυναμική ενέργεια που οφείλεται στον σχηματισμό δεσμού υδρογόνου, αλλά θεωρείται ότι η εξάρτησή της από την απόσταση είναι περίπου  $r^{-2}$
- Δηλαδή, έχει πολύ μεγαλύτερη εμβέλεια από τις δυνάμεις van der Waals μεταξύ μορίων και είναι παρόμοια με τις δυνάμεις Coulomb, αν και ασθενέστερη.
- Παρόλα αυτά, μπορούμε να παρουσιάσουμε τα πιο ποιοτικά χαρακτηριστικά των δεσμών υδρογόνου και των σχετικά ισχυρότερων αυτών αλληλεπιδράσεων.

# Δεσμοί Υδρογόνου

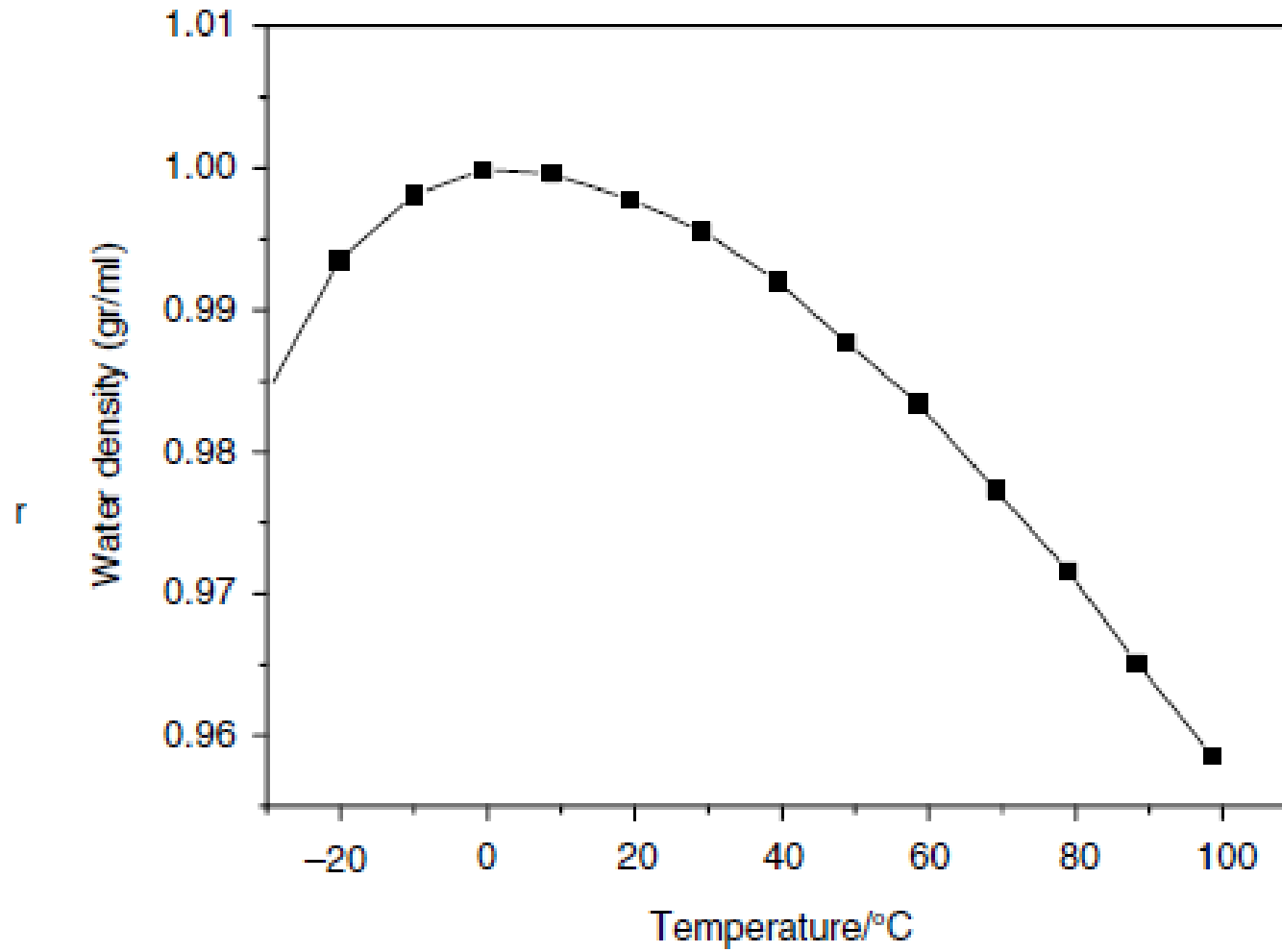
- ❖ **Οι δεσμοί υδρογόνου** — δηλαδή οι δεσμοί που εμφανίζονται τυπικά μεταξύ H και ατόμων F, O ή N — ανήκουν σε μια ευρύτερη οικογένεια ισχυρών αλληλεπιδράσεων με την ονομασία αλληλεπιδράσεις οξέων Lewis–βάσεων Lewis (LA–LB).
- ❖ Οι δεσμοί υδρογόνου εξηγούν τον **διμερισμό** των οργανικών οξέων στη φάση ατμού, την **ολιγομερική δομή** των αλκοολών και των φαινολών στα υγρά, και το **τρισδιάστατο δίκτυο** του νερού.
- ❖ Οι αλληλεπιδράσεις LA–LB γενικότερα εξηγούν τα ασθενή σύμπλοκα μεταξύ ενός πολικού μορίου το οποίο υφίσταται αυτοδιάσπαση και ενός αρωματικού ή ολεφινικού υδρογονάνθρακα, π.χ. νερού ή αλκοολών με το βενζόλιο.
- ❖ Όλες αυτές οι αλληλεπιδράσεις είναι εξαιρετικά σημαντικές για την ερμηνεία φαινομένων διεπιφανειών και των φαινομένων διαβροχής/πρόσφυσης.

# Μερικές συνέπειες του υδροφοβικού φαινομένου, ενός από τα πιο μοναδικά χαρακτηριστικά των μορίων του νερού

ε12 √ε11 ε22



Εξάρτηση της πυκνότητας του νερού από τη θερμοκρασία. Η σημασία του σχηματισμού δεσμών υδρογόνου (υδροφοβικό φαινόμενο)



- ❖ Ενώ οι δυνάμεις van der Waals υπάρχουν πάντοτε μεταξύ μορίων, όταν υπάρχουν δεσμοί υδρογόνου συχνά κυριαρχούν πλήρως στις ιδιότητες των μορίων και των μιγμάτων τους.
- ❖ Για παράδειγμα, Το σημείο ζέσεως της αιθανόλης είναι  $79\text{ }^{\circ}\text{C}$ , ενώ για το ισομερές διμεθυλαιθέρα είναι μόλις  $-25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Η αιθανόλη και ο διμεθυλαιθέρας έχουν περίπου την ίδια πολικότητα (1.7 και 1.3 Debye, αντίστοιχα).
- ❖ Παρότι πολύ ισχυρότεροι από τις δυνάμεις van der Waals, οι δεσμοί υδρογόνου παραμένουν ασθενέστεροι ( $8\text{--}40\text{ kJ mol}^{-1}$ ) από τους συνηθισμένους χημικούς (ομοιοπολικούς) δεσμούς ( $150\text{--}900\text{ kJ mol}^{-1}$ , δηλαδή  $100\text{--}300\text{ k}_B T$ ).

# Το υδροφοβικό φαινόμενο

- ✓ Σύμφωνα με το **υδροφοβικό φαινόμενο**, τα μόρια του νερού στο υγρό νερό συνδέονται με ισχυρούς και ευρύ δίκτυο δεσμών υδρογόνου και “αναγκάζονται” κατά την προσθήκη «ξένων», μη πολικών μορίων (π.χ. αλκάνια και φθοριωμένοι υδρογονάνθρακες) να διαμορφώσουν ακόμη περισσότερο δομημένες κοιλότητες (ώστε να αποκατασταθούν οι δεσμοί υδρογόνου).
- ✓ Έτσι, τα μόρια του νερού “αγαπούν πολύ το ίδιο τους το είδος” και θέλουν να παραμένουν ενωμένα μεταξύ τους και “μακριά από τους εχθρούς”, ιδιαίτερα από τα πολύ μη πολικά μόρια.
- ✓ Για τον λόγο αυτό, τα μόρια του νερού μόνα τους θεωρείται ότι έχουν 3–3,5 δεσμούς υδρογόνου ανά μόριο, και αυτό αυξάνεται σε περίπου τέσσερις δεσμούς υδρογόνου ανά μόριο σε συστήματα νερού–αλκανίων.
- ✓ Αυτός ο υψηλότερος βαθμός τοπικής τάξης στα μίγματα νερού/μη πολικών ουσιών σε σύγκριση με το καθαρό υγρό νερό εξηγεί τη μείωση εντροπίας. Είναι περισσότερο αυτή η απώλεια εντροπίας — παρά οι μεταβολές ενθαλπίας — που οδηγεί στη **μη ευνοϊκή θετική μεταβολή της** ενέργειας Gibbs, η οποία σχετίζεται με τη μη ανάμιξη υδρογονανθράκων και άλλων παρόμοιων μορίων με το νερό.

## Το υδροφοβικό φαινόμενο

- ❖ Αυτό που ονομάζεται **υδροφοβικό φαινόμενο**, είναι ένας όρος που περιγράφει **την ισχυρή έλξη μεταξύ μη πολικών (υδροφοβικών) μορίων και επιφανειών μέσα στο νερό**. Αυτή η έλξη είναι συχνά ισχυρότερη από την αλληλεπίδραση στο ελεύθερο χώρο.
- ❖ Δεν μπορεί να εξηγηθεί μέσω των δυνάμεων van der Waals, οι οποίες θα προέβλεπαν το αντίθετο αποτέλεσμα (μικρότερη έλξη των μορίων μέσα σε ένα μέσο σε σύγκριση με το νερό)!
- ❖ Επιπλέον, συνδεδεμένο με το υδροφοβικό φαινόμενο είναι και το προφίλ πυκνότητας–θερμοκρασίας, το οποίο εξηγεί γιατί ο πάγος επιπλέει στο νερό. Χωρίς αυτό, η ζωή στη θάλασσα ίσως να ήταν αδύνατη.
- ❖ Το νερό είναι ένα μόριο τεράστιας σημασίας στην επιστήμη κολλοειδών και επιφανειών και ταυτόχρονα ένα εντελώς μοναδικό μόριο που έχει προκαλέσει έντονες συζητήσεις στη βιβλιογραφία.

## Δυνάμεις van der Waals

Οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ μορίων είναι σχετικά μικρής εμβέλειας· η δυναμική ενέργεια μειώνεται αντιστρόφως ανάλογα με τη έκτη δύναμη της απόστασης μεταξύ των μορίων.

Οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ δύο μορίων 1 και 2 δίνονται από τη γενική έκφραση (για το δυναμικό):

$$V_{12} = -\frac{C}{r^6} = -\frac{C^{disp} + C^p + C^{ind}}{r^6}$$

όπου οι επιμέρους συνεισφορές οφείλονται στις δυνάμεις διασποράς (disp), πολικές (p) και επαγωγής (ind),.

$$V_{12} = -\frac{C^p}{r^6} = -\frac{1}{3} \frac{\mu_1^2 \mu_2^2}{k_B T (4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

$$V_{12} = -\frac{C^{ind}}{r^6} = -\frac{\alpha_{01}\mu_2^2 + \alpha_{02}\mu_1^2}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6}$$

$$V_{12} = -\frac{C^{disp}}{r^6} = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_{01}\alpha_{02}}{(4\pi\epsilon_0)^2 r^6} \left[ \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} \right]$$

Όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann ( $1.38 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$ ), το  $T$  είναι η θερμοκρασία, το  $I$  είναι το πρώτο δυναμικό ιοντισμού (J), το  $\alpha_{oi}$  είναι η ηλεκτρονική πολωσιμότητα ( $\text{C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ ) και το  $\mu$  είναι η διπολική ροπή ( $\mu = ql$ ), που συχνά δίνεται σε Debye ( $1 \text{ Debye} = 3.336 \times 10^{-30} \text{ C}\cdot\text{m}$ ). Στην εξίσωση της διπολικής ροπής,  $q$  είναι το ηλεκτρικό φορτίο (C) και  $l$  η απόσταση μεταξύ του θετικού και του αρνητικού φορτίου μέσα σε ένα μόριο (m).

Η ηλεκτρονική πολωσιμότητα ορίζεται ως η ευκολία με την οποία τα ηλεκτρόνια ενός μορίου μετατοπίζονται από ένα ηλεκτρικό πεδίο, π.χ. αυτό που δημιουργείται από ένα ιόν ή ένα πολικό μόριο.

Η πολωσιμότητα εκφράζεται σε  $\text{m}^2 \text{ V}^{-1}$  ή  $\text{C}^2 \text{ m}^2 \text{ J}^{-1}$ . Σε μονάδες όγκου, η πολωσιμότητα εκφράζεται ως  $\alpha_o/(4\pi\epsilon_0)$ .

Παρατήρηση: μόνο οι διπολικές–διπολικές (πολικές) δυνάμεις εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Αυτό έχει σημασία, για παράδειγμα, όταν εξετάζουμε τις θερμοκρασιακές εξαρτήσεις των γαλακτωμάτων.

## Δυνάμεις van der Waals

Όταν χρησιμοποιούνται οι εκφράσεις Debye και Keesom (επαγωγικές και πολικές δυνάμεις) για αλληλεπιδράσεις σε μέσο διαφορετικό από το κενό ή τον αέρα, η διαπερατότητα του μέσου πρέπει να ληφθεί υπόψη, η διαπερατότητα του κενού μπορεί απλώς να πολλαπλασιαστεί επί την σχετική διαπερατότητα (διηλεκτρική σταθερά).

Ωστόσο, αυτό δεν μπορεί να γίνει για τις δυνάμεις London, οι οποίες οφείλονται σε ταλαντούμενα (μη μόνιμα) δίπολα.

Στη γενική περίπτωση, οι δυνάμεις van der Waals μεταξύ μορίων 1 και 2 μέσα σε έναν διαλύτη-μέσο 3 μπορούν να εκφραστούν (ως προς το δυναμικό) χρησιμοποιώντας την ηλεκτροστατική κβαντική θεωρία πεδίου του McLachlan (1963).

## Δυνάμεις van der Waals μεταξύ μορίων

- Τρεις συνεισφορές στις δυνάμεις van der Waals
- Δυνάμεις keesom (1915): Αλληλεπιδράσεις μεταξύ μονίμων διπόλων. Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο μορίων 1 και 2 με διπολικές ροπές  $\mu_1$  και  $\mu_2$ , τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση  $R$ :

$$\bullet V = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3} f$$

- Όπου  $f$  είναι συνάρτηση του προσανατολισμού των διπόλων (της τάξεως του 1). Μολονότι  $f$  και άρα και το  $V$  μπορεί να είναι θετικά ή αρνητικά, η μέση τιμή της  $V$  θα είναι αρνητική, επειδή το στατιστικό βάρος για  $V < 0$  είναι μεγαλύτερο σε σύγκριση με όταν  $V > 0$ .

$$\bullet \bar{V} = -\frac{\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{kTR^6}$$

## Δυνάμεις Debye (1920)

- Οι δυνάμεις Debye βασίζονται στην αλληλεπίδραση ενός μονίμου διπόλου (μόνιμη διπολική ροπή  $\mu$ ) σε ένα μόριο (πολωσιμότητας  $\alpha$ ) με ένα άλλο εξ επαγωγής δίπολο, το οποίο δημιουργείται με την επίδραση άλλου μορίου. Το επαγόμενο δίπολο, είναι πάντοτε αντιπαράλληλο προς το επάγον, με αποτέλεσμα να προκύπτει πάντοτε έλξη.
- $$V = -\frac{2\alpha\mu^2}{R^6}$$

## Δυνάμεις London (1930)

- Βασίζονται στην ιδέα, ότι τα μόρια 1, 2 τα οποία στερούνται μόνιμης διπολικής ροπής ( με πολωσιμότητες  $\alpha_1$  και  $\alpha_2$  αντίστοιχα) , έλκονται προς άλλα λόγω κβαντικών διακυμάνσεων στην κατανομή των ηλεκτρονίων και στα δύο μόρια.
- Για δύο ισομεγέθη μόρια, η ελκτική δυναμική ενέργεια είναι:
- $$V = -\frac{3}{4} \frac{\alpha^2 h\nu}{R^6}$$
- Για δύο ανόμοια μόρια
- $$V = -\frac{3}{2} \frac{\alpha_1 \alpha_2}{R^6} \frac{I_1 I_2}{I_1 + I_2} = -\frac{\lambda^6}{R^6}$$

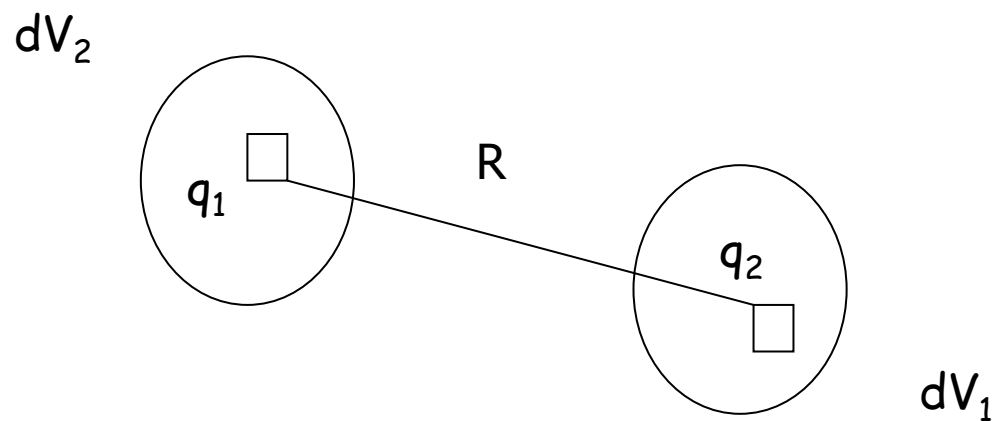
□ Όλων των ειδών οι δυνάμεις van der Waals είναι αντιστρόφως ανάλογες του  $R^6$ .

□ Στις περισσότερες περιπτώσεις κυριαρχούν οι δυνάμεις London.

□ Η συνεισφορά των δυνάμεων Keesom και Debye είναι σημαντική μόνον όταν τα δίπολα των μορίων είναι ισχυρά (π.χ.  $H_2O$ ,  $NH_3$ ) και υπερβαίνει αυτή των δυνάμεων London.

# Προσθετικότητα. Η περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων

- ✓ Αν αθροίσουμε τις μεμονωμένες συνεισφορές των μορίων θα διαπιστώσουμε ότι οι δυνάμεις αυτές είναι μακράς εμβέλειας.
- ✓ Η ενέργεια αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο στοιχειωδών όγκων  $dV_1$  και  $dV_2$  είναι:



$$dV = -\lambda_{12}q_1q_2R^{-6}dV_1dV_2$$

όπου  $q_1, q_2$  οι αριθμοί των μορίων στην μονάδα του όγκου. Ολοκλήρωση δίνει:

$$\begin{aligned} V_{ολ} &= -\lambda_{12}q_1q_2 \int \frac{dv_1 dv_2}{R^6} \\ &= -\frac{A_{12}}{\pi^2} \int \frac{dv_1 dv_2}{R^6} \end{aligned}$$

Ο συντελεστής  $A_{12}$  ονομάζεται **σταθερά του Hamaker**.

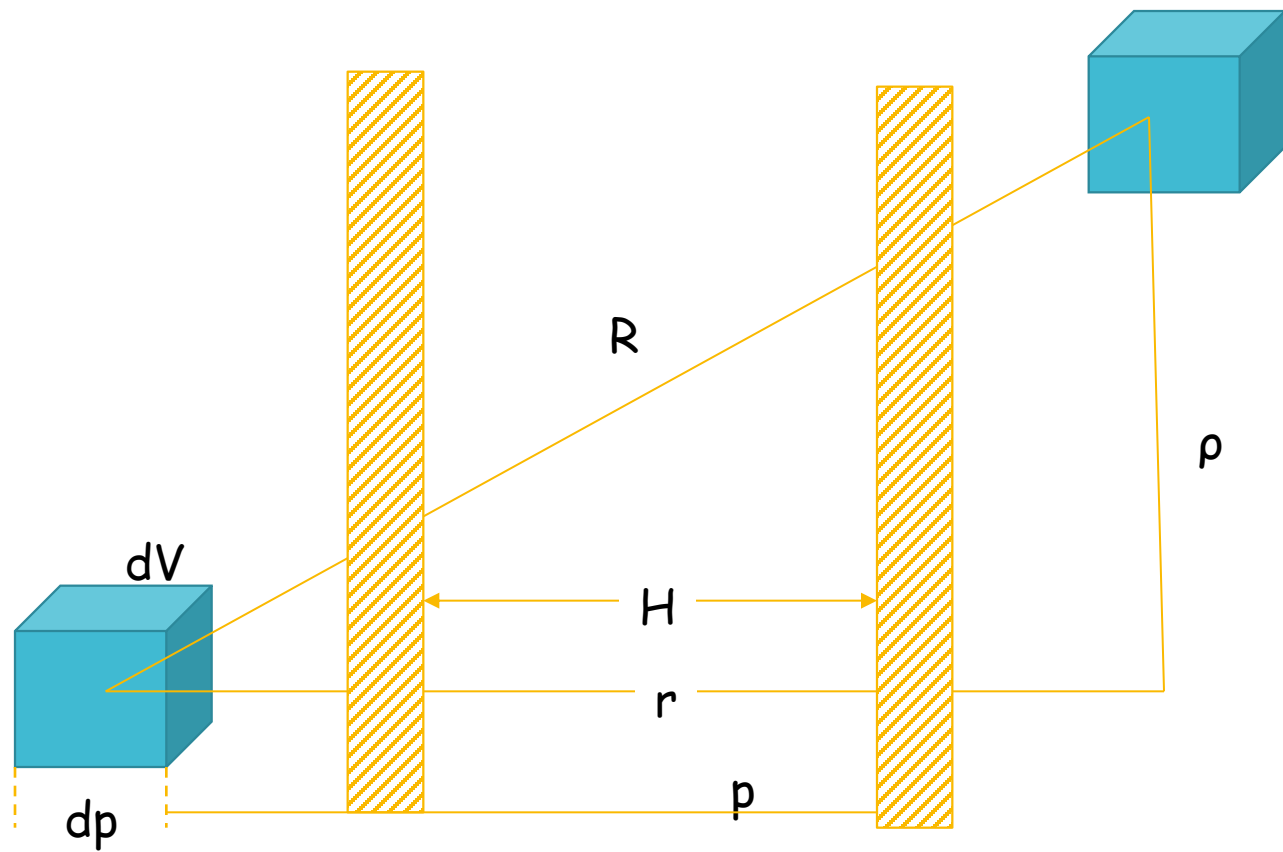
❖ Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι το  $V$  δεν εξαρτάται από την κλίμακα.

❖ Για δύο μόρια αερίου η αλληλεπίδραση γίνεται αισθητή ( $V \sim kT$ ) αν η απόσταση μεταξύ τους είναι της τάξεως μεγέθους των ακτίνων τους.

❖ Ομοίως, η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο σφαιρών μπιλιάρδου σε απόσταση της τάξεως της ακτίνας τους θα είναι της τάξεως του  $kT$ .

- Οι J.H. de Boer και Hamaker (1936, 1937) υπολόγισαν τα αθροίσματα αντικαθιστώντας τα με ολοκλήρωμα για διάφορες περιπτώσεις (δύο παράλληλες πλάκες, δύο ίσες ή δύο άνισες σφαίρες σε απόσταση  $H$  μεταξύ τους).
- Για δύο άπειρου μήκους πλάκες, με

$$dV_2 = 2\pi r dr \rho dr \quad (\text{δακτυλινος})$$



$$V = - \int_{p=H}^{p=\infty} \int_{r=p}^{r=\infty} \int_{\rho=0}^{\rho=\infty} \frac{\lambda q^2 dv_1 2\pi\rho d\rho dr}{R^6}$$

$$= - \iiint \frac{\pi q^2 \lambda dV_1 dr d\rho^2}{(r^2 + \rho^2)}$$

$$= - \frac{A (= \pi^2 q^2 \lambda)}{12\pi H^2} \quad (1 \text{ cm}^2)$$

$$\dot{h} \quad V = - \frac{A}{12\pi H^2} \quad (1 \text{ cm}^2)$$

Η σταθερά Hamaker είναι της τάξεως μεγέθους  $10^{-14} - 10^{-11}$  erg και συνήθως παίρνει τιμές μεταξύ  $10^{-13} - 10^{-12}$  erg.

Για σφαίρες η ολοκλήρωση είναι πιο περίπλοκη. Για δύο ίσων ακτίνων σφαίρες:

$$V = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2}{s^2 - 4} + \frac{2}{s^2} + \ln \frac{s^2 - 4}{s^2} \right]$$

όπου

$$s = \frac{2a + H_0}{a} = 2 + \frac{H_0}{a}$$

όπου  $H_0$  η πλησιέστερη απόσταση προσέγγισης μεταξύ δύο σφαιρών

Για  $H_0 \ll a$

$$V \approx -\frac{aA}{12H_0}$$

Το ίδιο αποτέλεσμα βρίσκεται αν εφαρμόσουμε και την εξίσωση του Derjaguin στην εξίσωση των επιπέδων πλακών:

$$V(H_0) = \pi a \int_{H_0}^{\infty} V(H) dH = -\frac{\pi a A}{12\pi H_0} \int_{H_0}^{\infty} \frac{dH}{H^2} = -\frac{aA}{12H_0}$$

Στην βιβλιογραφία αναφέρονται και λύσεις για κυλίνδρους και σφαίρες οι οποίες περιβάλλονται από στιβάδες

Τιμές σταθεράς Hamaker για κολλοειδή σε νερό  
(μονάδες  $10^{-20}$  J,  $1 \text{ kT} = 10^{-20}$  J)

Μέταλλα	10 - 20
Αδάμας	~ 14
Ιοντικοί κρύσταλλοι (AgI, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	2 - 4
Silica	0.3 - 0.9
Πολυμερή latex	0.2 - 2.5
Οργανικά υγρά	0.08 - 1.8

Ενέργειες δυναμικού αλληλεπίδρασης van der Waals μεταξύ σωματιδίων/επιφανειών· το  $V_A$  είναι η δυναμική ενέργεια (σε J ή  $J m^{-2}$  για την αλληλεπίδραση μεταξύ δύο επιφανειών), το  $H$  είναι η απόσταση μεταξύ των σωματιδίων/επιφανειών και το  $R$  είναι η ακτίνα (για σφαιρικά σωματίδια). Το  $A$  είναι η σταθερά Hamaker και, ανάλογα με την εφαρμογή, υπολογίζεται είτε υπό συνθήκες κενού/αέρα είτε σε διηλεκτρικό μέσο (δηλαδή σε υγρό μέσο, οπότε πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια δραστική σταθερά Hamaker). Το  $C$  είναι σταθερά και το  $\rho$  είναι η πυκνότητα αριθμού (μόρια/όγκο).

Geometry	Expression for the potential energy $V_A (H)$
Surface-molecule	$V_A = -\frac{\pi C \rho}{6H^3}$
Two equal-sized spheres ( $H \ll R$ )	$V_A = -\frac{AR}{12H}$
Two equal-sized spheres, valid at all distances	$V_A = -\frac{AR}{12H} \left[ \frac{4R}{(H+4R)} + \frac{4RH}{(2R+H)^2} + \frac{2H}{R} \ln \left( \frac{H(H+4R)}{(2R+H)^2} \right) \right]$
Two unequal-size spheres (radii $R_1$ and $R_2$ ) ( $H \ll R_1, R_2$ )	$V_A = -\frac{A}{6H} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)$
Two spherical particles of unequal/equal radii, valid at all separations. In the equation, use $r = R_1 + R_2 + H$ .	$V_A = -\frac{A}{6} \left[ \frac{2R_1 R_2}{r^2 - (R_1 + R_2)^2} + \frac{2R_1 R_2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} + \ln \left\{ \frac{r^2 - (R_1 + R_2)^2}{r^2 - (R_1 - R_2)^2} \right\} \right]$
Two flat plates/surfaces of "infinite" thickness (per unit area, $J m^{-2}$ )	$V_A = -\frac{A}{12\pi H^2}$
Two flat plates/surfaces per unit area of surface ( $J m^{-2}$ ) (finite thickness $t$ )	$V_A = -\frac{A}{12\pi} \left[ \frac{1}{H^2} + \frac{1}{(H+2t)^2} - \frac{2}{(H+t)^2} \right]$
Two parallel cylinders with radii $R_1$ and $R_2$ ( $H \ll R_1, R_2$ ) (per unit length, $J m^{-1}$ )	$V_A = -\frac{A}{12\sqrt{2}H^{3/2}} \left( \frac{R_1 R_2}{R_1 + R_2} \right)^{1/2}$
Cylinder-cylinder (crossed at $90^\circ$ ) interactions (radii $R_1, R_2$ , respectively)	$V_A = -\frac{A}{6H} \sqrt{R_1 R_2}$
Sphere or macromolecule of radius $R$ near a flat surface ( $H \ll R$ )	$V_A = -\frac{AR}{6H}$
Cylinder of radius $R$ near and parallel with a flat surface (per unit length, $J m^{-1}$ ) ( $H < R$ )	$V_A = -\frac{A\sqrt{R}}{12\sqrt{2}H^{3/2}}$

Προσεγγιστικές εκφράσεις για την δυναμική ενέργεια των **ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων**,  $V_R$ , συναρτήσει της ελάχιστης απόστασης προσέγγισης,  $H$ . Στον πίνακα,  $z$  είναι το φορτίο του συμπληρωματικού ιόντος (π.χ. με NaCl ως ηλεκτρολύτη, το  $z$  είναι είτε +1 είτε -1, ανάλογα με το αν το  $\text{Na}^+$  ή το  $\text{Cl}^-$  είναι το συμπληρωματικό ιόν της επιφάνειας). Ο “το σθένος του ιόντος” (ionic valency) είναι το ίδιο με το φορτίο του (και οι δύο όροι περιλαμβάνουν το πρόσημο του φορτίου). Περισσότερες εκφράσεις υπάρχουν στο Israelachvili (2011), π.χ. για την αλληλεπίδραση ηλεκτρικού διπλού στρώματος μεταξύ δύο κυλίνδρων ή μεταξύ κυλίνδρου και επίπεδης επιφάνειας.

Geometry	Expression for the potential energy $V_R(H)$
Two equal-sized spherical particles at close distances ( $H \ll R$ ) and low potential. $\kappa R < 5$ . Debye–Hückel approximation must hold: $\frac{ z\psi_0 e}{2k_B T} \ll 1$	$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 e^{-\kappa H}$
Equal-sized spheres (general) and $\kappa R > 10$ Two cases: Case 1. Constant surface potential (charge controlled by the concentration of potential-determining ions in solution). Works well for all separations, $H$ . Case 2. Constant surface charge (e.g. isomorphous substitution in a lattice). Should be used with caution, especially at close approach (Goodwin, 2009).	$V_R = 2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$ $V_R = -2\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 - e^{-\kappa H})$
Unequal-sized spheres with different (or same) surface potential in a single electrolyte and $H \ll R_1, R_2$ (Reerink–Overbeek expression).	$V_R = \left( \frac{64\pi\epsilon\epsilon_0 R_1 R_2 k_B^2 T^2 \gamma_1 \gamma_2}{(R_1 + R_2)e^2 z^2} \right) e^{-\kappa H}$
Reduces to the first equation in this table for equal-sized spheres and when the Debye–Hückel approximation holds.	$\gamma_i = \frac{e^{\frac{ze\psi_{0i}}{2k_B T}} - 1}{e^{\frac{ze\psi_{0i}}{2k_B T}} + 1}, \quad i = 1, 2$
Two similar flat surfaces (low potential, i.e. Debye–Hückel approximation). For high potentials see Goodwin (2009).	$V_R = 2\epsilon\epsilon_0 \kappa \psi_0^2 e^{-\kappa H}$
Sphere-plate with same surface potential ( $H \ll R$ ): 1. weak double-layer overlap ( $\kappa R < 5$ ); 2. close approach and large $\kappa R$ .	$V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 e^{-\kappa H}$ $V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 R\psi_0^2 \ln(1 + e^{-\kappa H})$

# Έλξεις και Απώσεις μεταξύ σωματιδίων σε αιώημα

Η βασικότερη διαφορά μεταξύ ελκτικών και απωστικών δυνάμεων είναι η εξάρτησή τους από την απόσταση.

Σε πρώτη προσέγγιση η άπωση είναι ανάλογη του  $\exp(-\kappa H)$

η έλξη αντιστρόφως ανάλογη δυνάμεως της αποστάσεως: (1 για σφαίρες, 2 για επίπεδα 6 για σημεία σε μεγάλες αποστάσεις).