

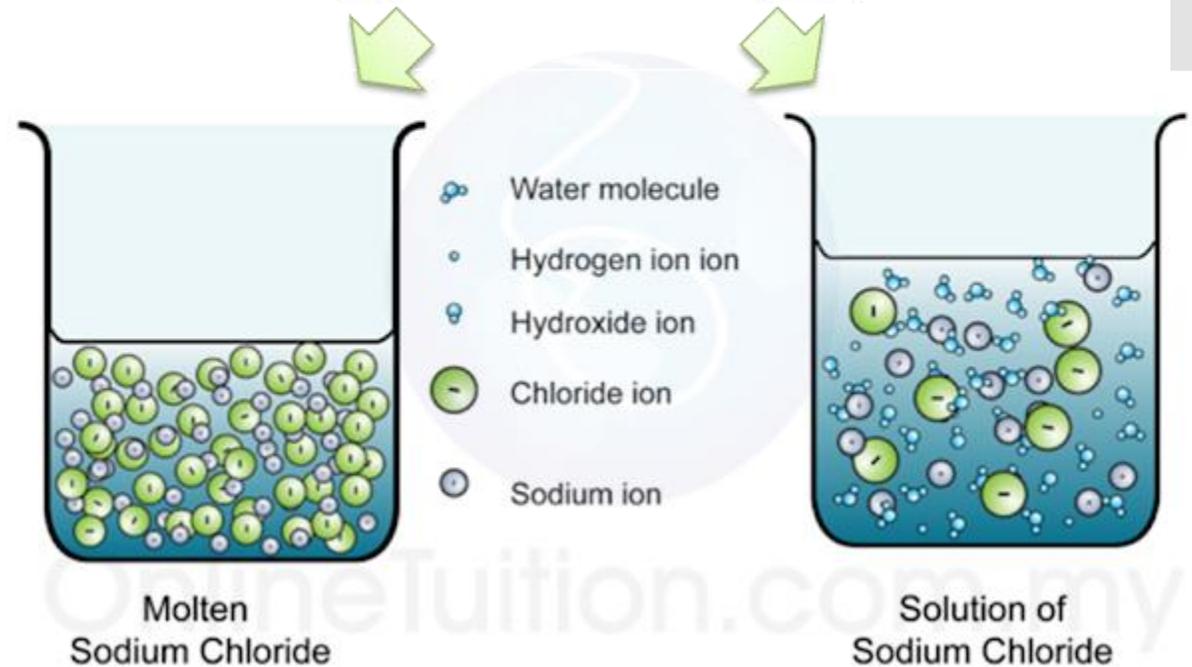
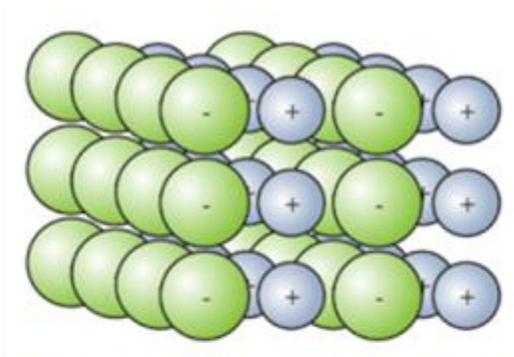
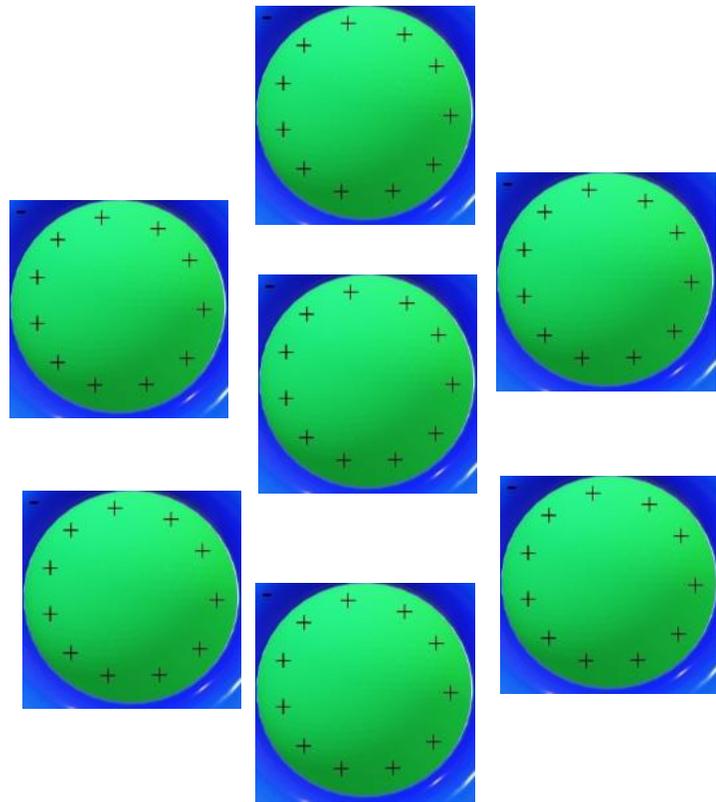
CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα

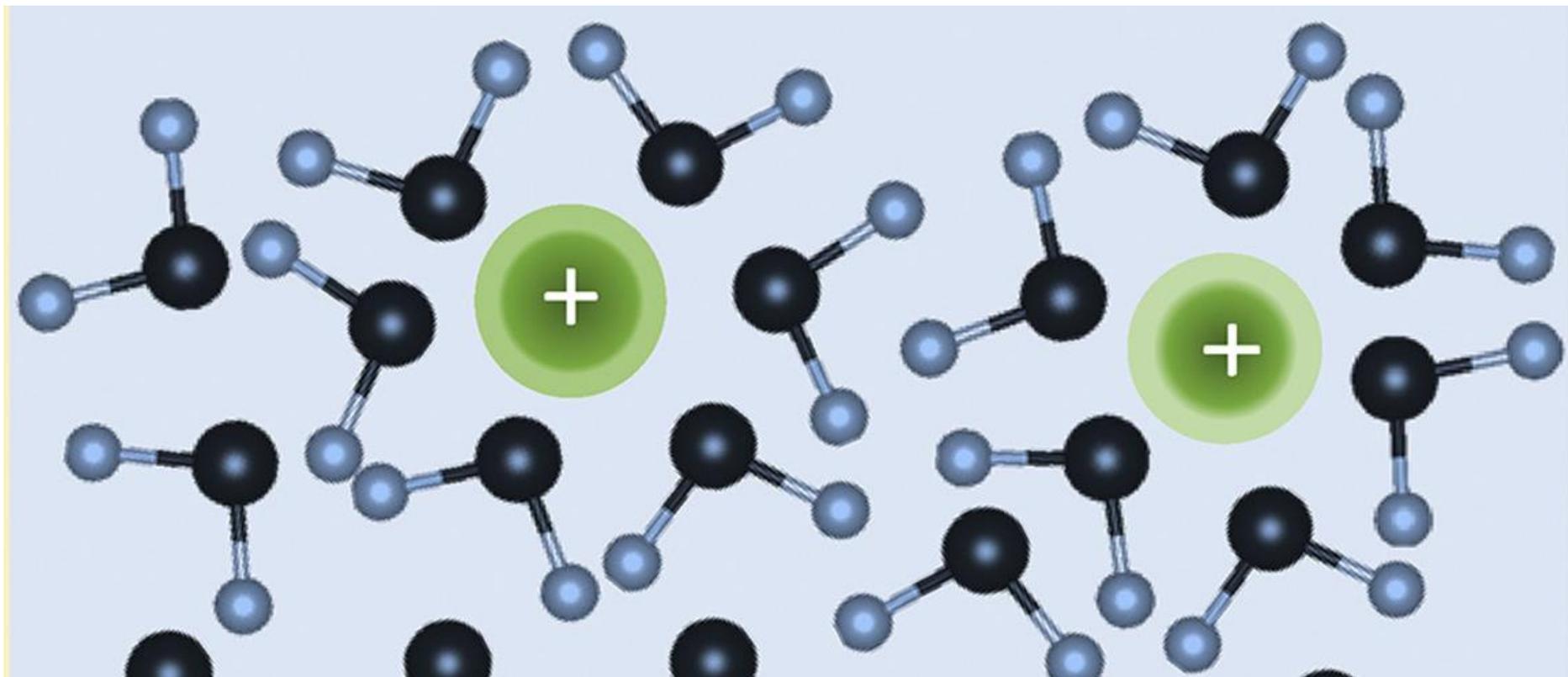


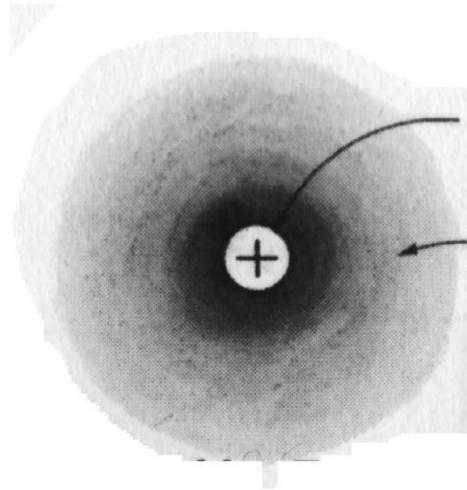
Εαρινό εξάμηνο Ακ.
Έτους 2025-26

Μάθημα 4^ο

Ξεκινάμε με
την
προσπάθεια
κατανόησης
των
απωστικών,
ηλεκτροστατι-
κών
δυνάμεων



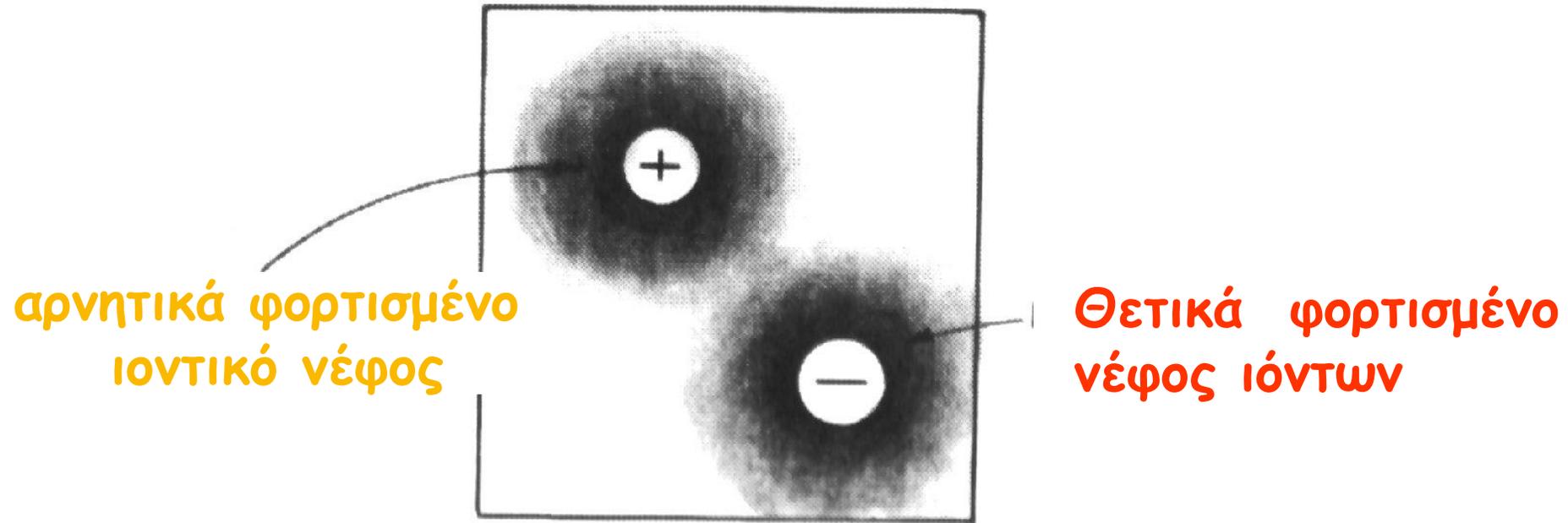




Κεντρικό ιόν θετικά φορτισμένο

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

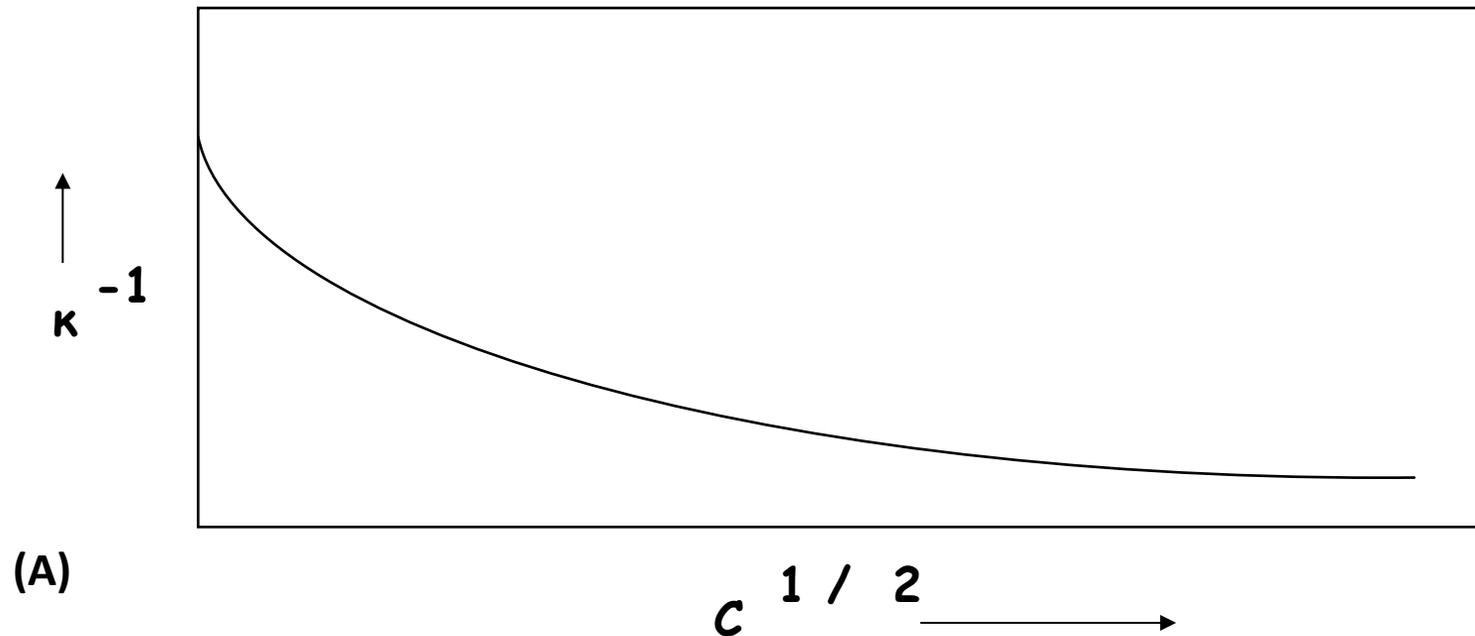
Απεικόνιση της κατανομής της περίσσειας πυκνότητας φορτίου γύρω από το κεντρικό ιόν ως νέφους ή ιονικής ατμόσφαιρας η οποία είναι ηλεκτρικά φορτισμένη



Τα θετικά φορτισμένα ιόντα έχουν αρνητικά φορτισμένο ιοντικό νέφος και τανάπαλιν

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

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



Μήκος Debye

$$\kappa = \left(\frac{2n^* z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \kappa = \left(\frac{2C_{onc} N_A z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

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

=1/cm

$$\kappa = \left(\frac{2 \left(\frac{\#}{\text{cm}^2} \right) (1.60218 \times 10^{-19})^2}{\left(78.49_{25^\circ \text{ C}} \right) (1.38065 \times 10^{-23}) 298} \right)^{\frac{1}{2}} \left(\left(\frac{\text{mole}}{6.022 \times 10^{23} \text{ ions}} \right) \left(- \right) \right)$$

$$\kappa = z(3.29 \times 10^7)(C^*)^{1/2}$$

Μονάδες 1/cm

Μήκος Debye

$$\kappa = zF \left(\frac{2n^* z^2 e^2}{\epsilon \epsilon_0 kT} \right)^{\frac{1}{2}}$$

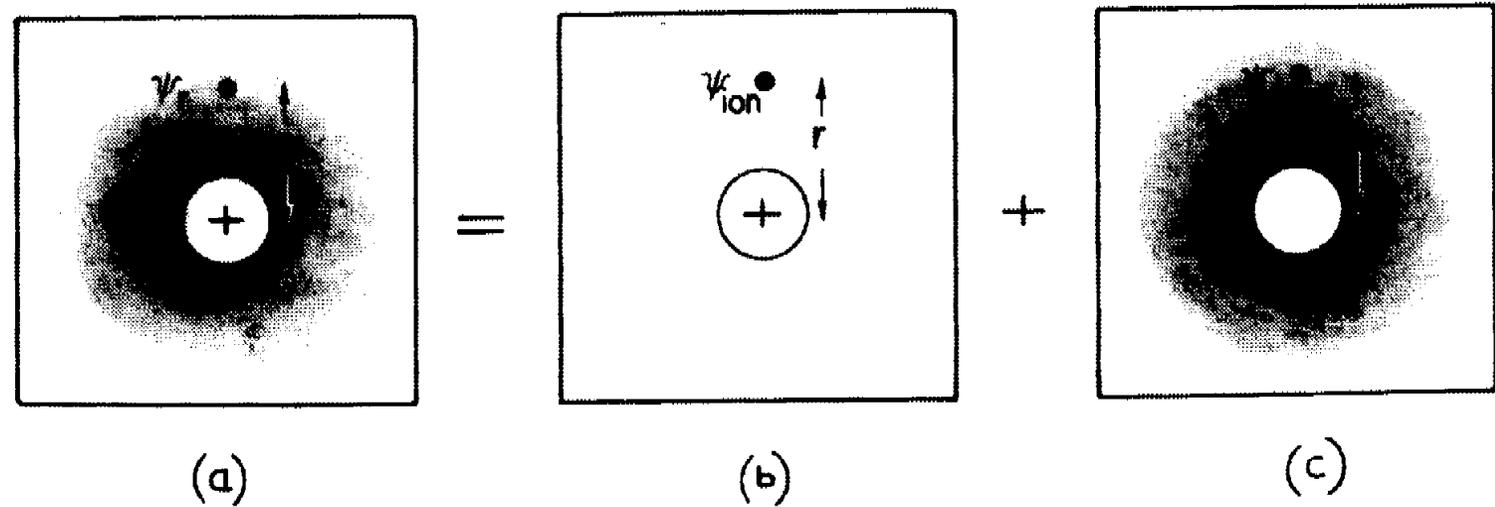
$$\kappa = z(3.29 \times 10^7)(C^*)^{1/2} \quad \text{Μονάδες 1/cm}$$

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

Πάχος ιοντικής
ατμόσφαιρας (Å)
για διάφορες
συγκεντρώσεις
διάφορων
ηλεκτρολυτών

C molesl ⁻¹	Τύπος Ηλεκτρολύτη			
	1:1	1:2	2:2	1:3
10 ⁻⁴	304	176	152	124
10 ⁻³	96	55.5	48.1	39.3
10 ⁻²	30.4	17.6	15.2	12.4
10 ⁻¹	9.6	5.5	4.8	3.9

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



Το δυναμικό σε απόσταση r από το κεντρικό ιόν είναι:

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

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

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

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

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

Η τιμή του κ 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:

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

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

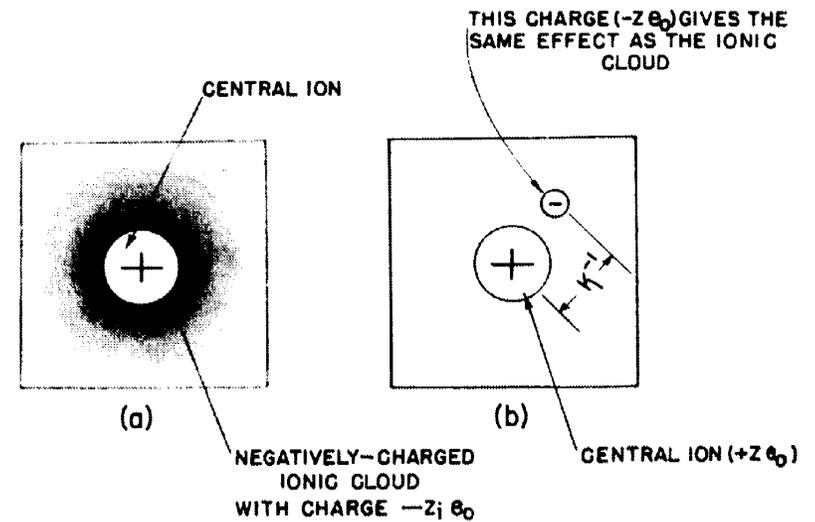
- Ο δεύτερος όρος, προκύπτει από το νέφος και προκαλεί μείωση της τιμής του δυναμικού κατά ποσόν ίσο με την κατάσταση στην οποία απουσιάζει το νέφος.
- Συμφωνία με το μοντέλο σύμφωνα με το οποίο το νέφος έχει φορτίο αντίθετο με εκείνο του φορτίου του κεντρικού ιόντος. κατά συνέπεια προκαλεί μεταβολή 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 κ^{-1} .
(ισοδύναμο με φορτίο ίσο προς το φορτίο της ιονικής ατμόσφαιρας σε απόσταση κ^{-1} από το κεντρικό ιόν,

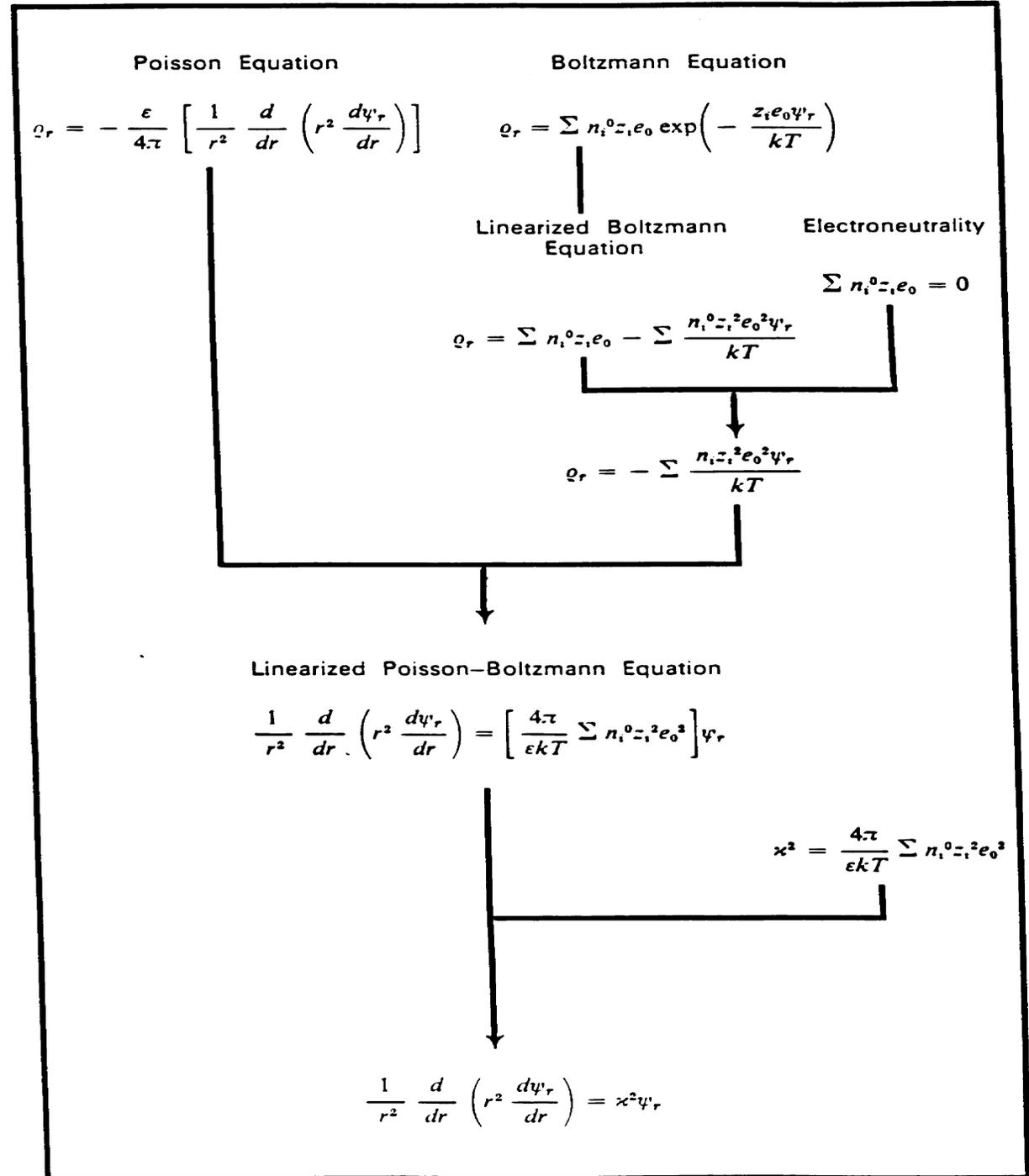
Το $\Psi_{\text{νέφους}}$ είναι ανεξάρτητο του r και κατά συνέπεια η συνεισφορά του νέφους στο δυναμικό στο σημείο που βρίσκεται το κεντρικό ιόν δίνεται από το σχήμα:



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

Δηλαδή, η θεωρία Debye-Hückel δίνει την δυνατότητα θεωρητικού υπολογισμού της μεταβολής του χημικού δυναμικού η οποία προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των Ιόντων

Το μοντέλο Debye Hückel Σύνοψη



Το μοντέλο Debye Hückel Σύνοψη

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

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

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

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 κ^{-1} από το ιόν (θεωρούμενο ως σημειακό)-πάχος του νέφους-αντίστροφο μήκος Debye
- Μέγιστο του φορτίου

?

- Τί γίνεται αν σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα εισαχθεί ένα «ηλεκτρόδιο»
- Μεταλλική επιφάνεια 1-d
- Φορτισμένη

- ❖ 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).

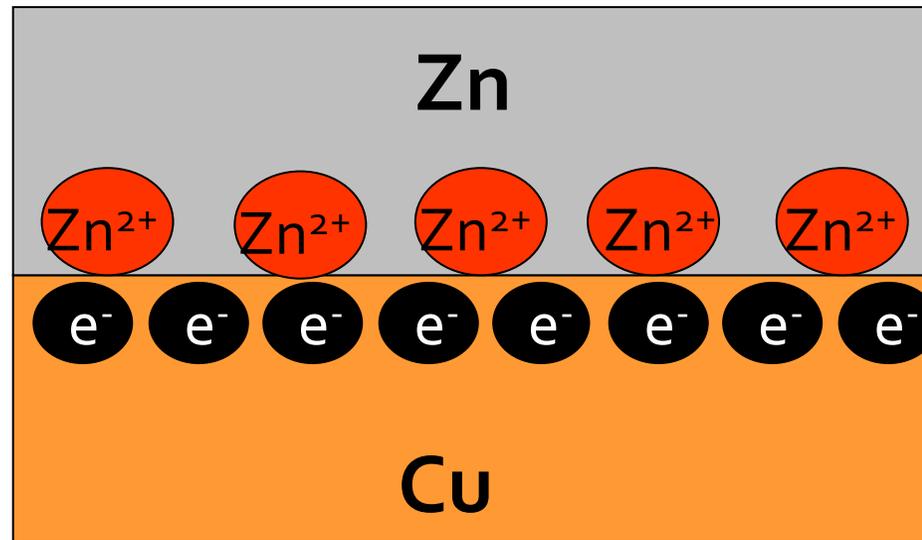
· Το αποτέλεσμα της παρουσίας της διεπιφάνειας είναι η κατάργηση της ηλεκτρικής ουδετερότητας

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

- Η διεπιφάνεια **συνολικά** είναι ηλεκτρικώς ουδέτερη
- Κατά τον διαχωρισμό των φορτίων αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού στην διεπιφάνεια
- Οι ηλεκτρικές δυνάμεις μεταξύ μετάλλου και διαλύματος συνιστούν το ηλεκτροστατικό δυναμικό του ορίου των φάσεων ηλεκτροδίου-ηλεκτρολύτη
- Παρόλο που οι διαφορές δυναμικού στις διεπιφάνειες δεν είναι μεγάλες (περ. 1 V) οι διαστάσεις της διεπιφάνειας είναι μικρές (της τάξεως των 10\AA με αποτέλεσμα **η βαθμίδα του πεδίου να είναι τεράστια** (της τάξης των 10^7 Vcm^{-1})

2.4 Δημιουργία δυναμικού επιφάνειας

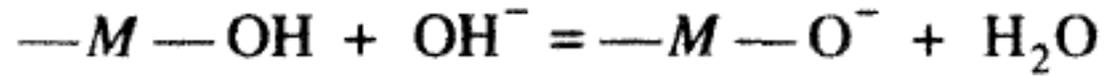
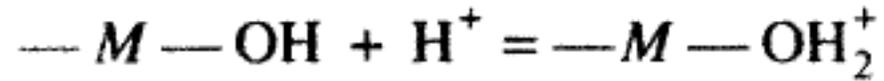
1) Μεταφορά ηλεκτρονίων



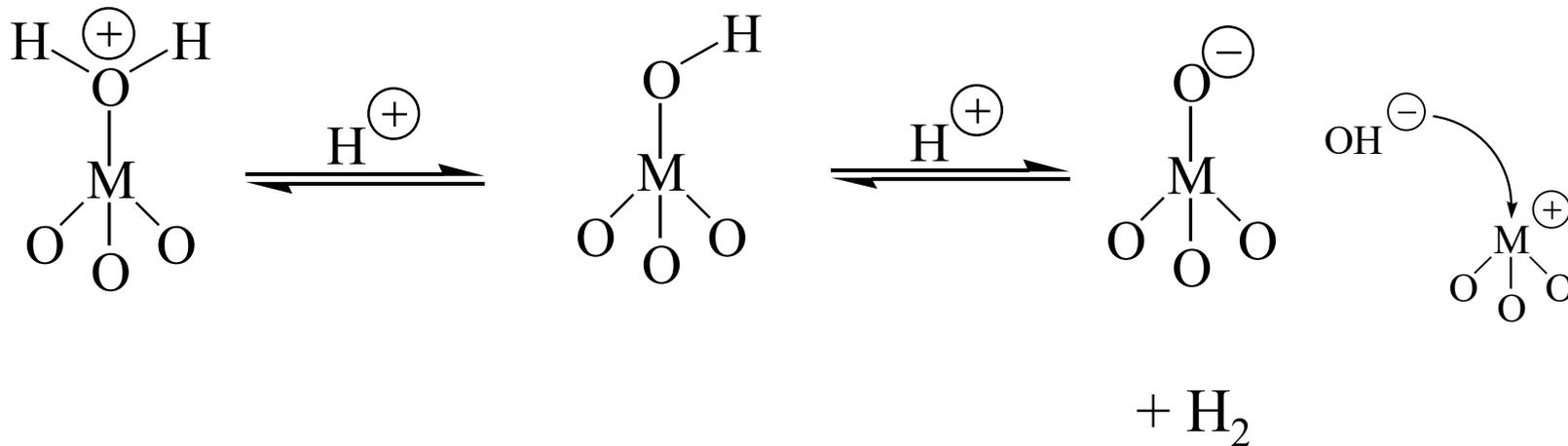
Φορτισμένες διεπιφάνειες;

- Εμβάπτιση σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα:

(1) Ιοντισμός επιφανειακών ομάδων.

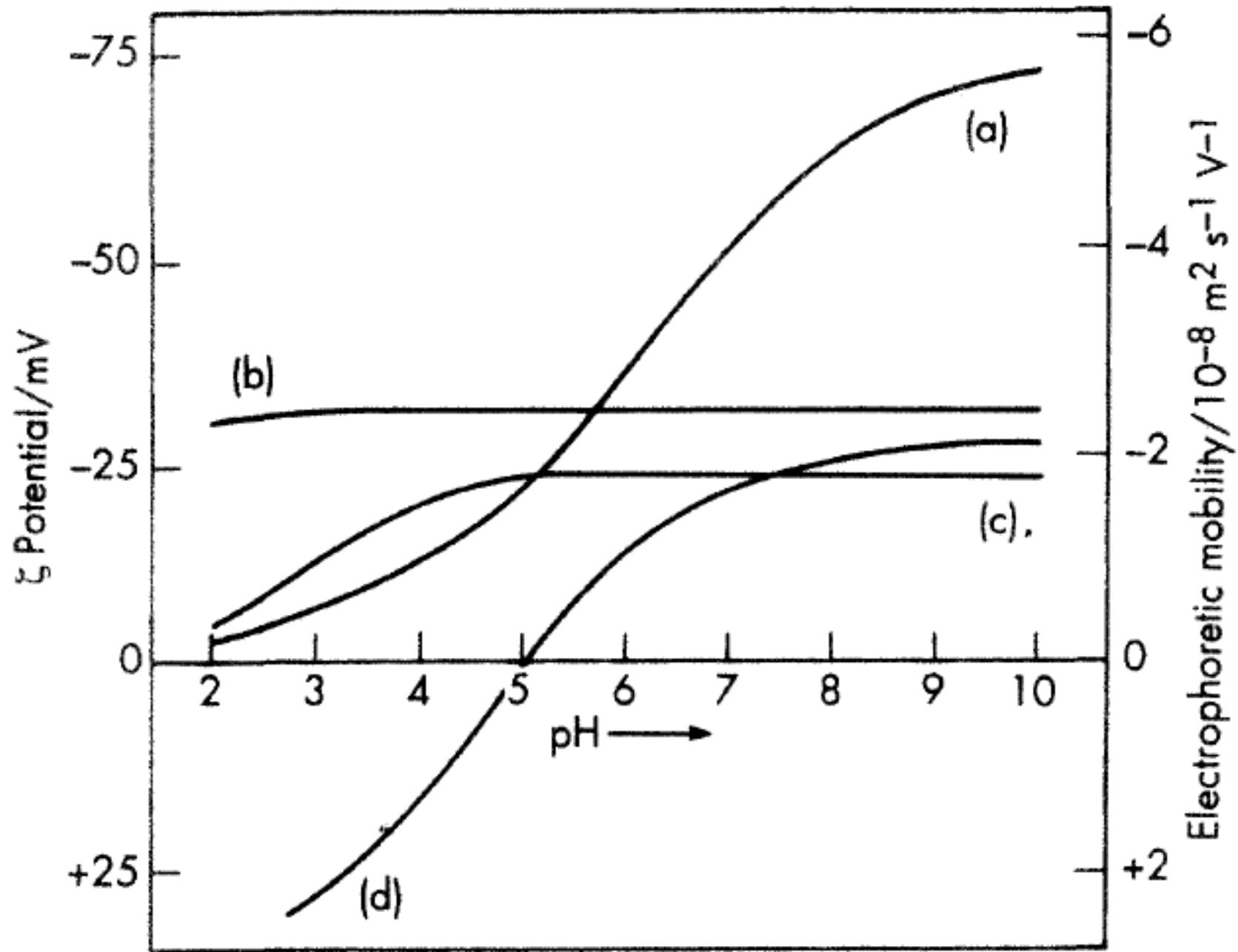


Τα ιόντα H^+ και OH^- είναι ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό για τα αιωρήματα των υδροξιδίων

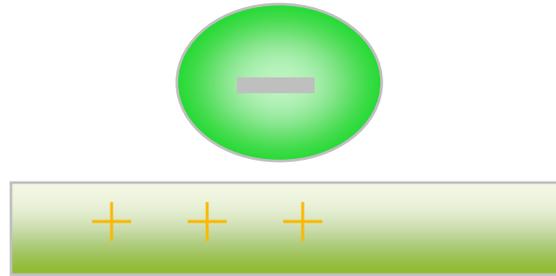


Ιοντισμός

- ❖ Το φορτίο των πρωτεϊνών οφείλεται κατά κύριο λόγο στον ιοντισμό των καρβοξυλομάδων και αμινομάδων, οπότε προκύπτουν COO^- and NH_3^+ ιόντα. Ο ιοντισμός των ομάδων αυτών, και επομένως το καθαρό μοριακό φορτίο, εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το pH του διαλύματος. Σε χαμηλή τιμή pH το μόριο της πρωτεΐνης θα είναι θετικά φορτισμένο και σε υψηλές τιμές pH θα είναι αρνητικά φορτισμένο.
- ❖ Η τιμή pH στην οποία το καθαρό φορτίο είναι μηδέν (το σωματίδιο δεν κινείται με την εφαρμογή ηλεκτρικού πεδίου), ονομάζεται **ισοηλεκτρικό σημείο**.



(2) Ειδική προσρόφηση ιόντων



Κατά την παρασκευή αιωρήματος $AgCl$ με περίσσεια διαλύματος KCl , τα ιόντα Cl^- προσροφούνται επιλεκτικά με αποτέλεσμα τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν αρνητικό φορτίο. Ωστόσο, αν χρησιμοποιείται μια περίσσεια $AgNO_3$, τα ιόντα Ag^+ προσροφούνται επιλεκτικά και τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν αρνητικό φορτίο.

- ❖ Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν την τάση να προσροφούν κατά προτίμηση ένα συγκεκριμένο τύπο ιόντων από τα διαλύματα με τα οποία είναι σε επαφή. Ένα κολλοειδές σωματίδιο, συνήθως προσροφεί τα ιόντα εκείνα τα οποία είναι σε περίσσεια και τα οποία είναι κοινά με τα πλεγματικά ιόντα.
- ❖ Η επιλεκτική αυτή προσρόφηση ενός συγκεκριμένου είδους ιόντων προσδίδει ένα συγκεκριμένο είδος φορτίου στα κολλοειδή σωματίδια. Π.χ. κατά την παρασκευή αιωρήματος υδροξειδίου του σιδήρου (III) με υδρόλυση τριχλωριδίου του σιδήρου (III) σε θερμό νερό, τα σχηματιζόμενα κολλοειδή σωματίδια του $\text{Fe}(\text{OH})_3$ τείνουν επιλεκτικά να προσροφούν τα ιόντα Fe^{3+} τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ιόντα Fe^{3+} είναι κοινά με το πλέγμα του σωματιδίου του $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Τα ιόντα Fe^{3+} τα οποία προσροφούνται προσδίδουν θετικό φορτίο στα σωματίδια.

Ανάλογα με το φορτίο τους, τα κολλοειδή αιωρήματα ταξινομούνται σε **θετικά** και **αρνητικά** φορτισμένα αιωρήματα.

Positively charged sols

▪ Metallic hydroxide sols e.g., $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, etc., TiO_2 sol, haemoglobin, sols of basic dyes such as methylene blue etc.

Negatively charged sols

▪ Metal sols e.g., Au, Ag, Cu, Pt etc. sols, metal sulphide sols e.g., As_2S_3 , CdS etc. sols; starch sol, sols of acid dyes such as Congo red etc.

- ❖ Σταγονίδια ελαίου και φυσαλίδες αέρα διεσπαρμένες σε νερό, έχουν αρνητικό φορτίο: οφείλεται στη αρνητική προσρόφηση ιόντων.
- ❖ Προσθήκη απλών ηλεκτρολυτών (π.χ. NaCl) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής τάσης του νερού και της διεπιφανειακής τάσης συνεπώς, μεταξύ υδατικής και ελαϊκής φάσης. Αυτό ερμηνεύεται από την παρουσία αρνητικής επιφανειακής περίσσειας ιόντων .
- ❖ Οι επιφανειακές περίσσειες ιόντων υδρογόνου και υδροξυλιόντων θα είναι επίσης αρνητικές.
- ❖ Προφανώς, τα κατιόντα απομακρύνονται από τις διεπιφάνειες φυσαλίδας αέρα- νερού και λαδιού νερού περισσότερο σε σύγκριση με τα ανιόντα με αποτέλεσμα να απομένει καθαρό αρνητικό φορτίο.

Διάλυση Ιόντων από το Κρυσταλλικό Πλέγμα Ιοντικών Ενώσεων

- Οι **ιοντικές ουσίες** αποκτούν επιφανειακό φορτίο **λόγω άνισης διάλυσης των αντίθετα φορτισμένων ιόντων** από τα οποία αποτελούνται.
- Τα σωματίδια του **ιωδιούχου αργύρου** σε υδατικά αιωρήματα είναι σε ισορροπία με ένα κορεσμένο διάλυμα το γινόμενο διαλυτότητας του οποίου, $a_{\text{Ag}^+} a_{\text{I}^-}$, είναι περίπου 10^{-16} σε θερμοκρασία δωματίου. Με περίσσεια ιόντων I^- , τα σωματίδια του AgI είναι αρνητικά φορτισμένα και με αρκετή επιφανειακή περίσσεια ιόντων Ag^+ θα είναι θετικά φορτισμένα.
- Το σημείο μηδενικού φορτίου δεν είναι στο $\text{pAg } 8$ αλλά μετατοπίζεται στο $\text{pAg } 5.5$ ($\text{pI } 10.5$), επειδή τα μικρότερα και πλέον ευκίνητα ιόντα Ag^+ συγκρατούνται ασθενέστερα απ' ό,τι τα ιόντα I^- στο κρυσταλλικό πλέγμα του ιωδιούχου αργύρου.
- Τα ιόντα αργύρου και ιωδιδίου ορίζονται ως **ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό**, επειδή οι συγκεντρώσεις τους καθορίζουν το ηλεκτρικό δυναμικό στην επιφάνεια των αντίστοιχων σωματιδίων.

- ❑ Καθαρό ηλεκτρικό φορτίο, είναι δυνατό να προκύψει λόγω **άνισης προσρόφησης** ιόντων αντιθέτου φορτίου.
- ❑ Η προσρόφηση ιόντων είναι δυνατό να περιλαμβάνει θετικές ή αρνητικές επιφανειακές περισσειες.
- ❑ Επιφάνειες σε επαφή με υδατικά διαλύματα είναι ως επί το πλείστο **αρνητικά φορτισμένες**. Αυτό προκύπτει λόγω του ότι τα κατιόντα ενυδατώνονται σε μεγαλύτερο βαθμό σε σύγκριση με τα ανιόντα με αποτέλεσμα να εμφανίζουν εντονότερη τάση παραμονής στο υδατικό μέσο διασπορά.
- ❑ Τα μικρότερα, λιγότερο ενυδατωμένα και περισσότερο πολωμένα ανιόντα, εμφανίζουν μεγαλύτερη τάση ειδικής προσρόφησης.