

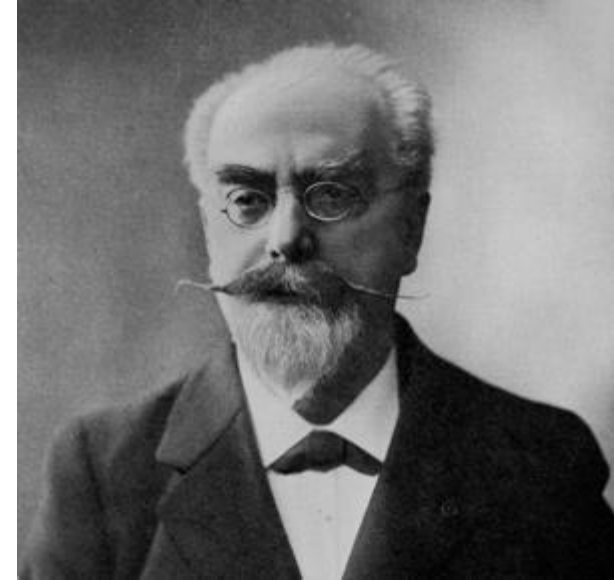
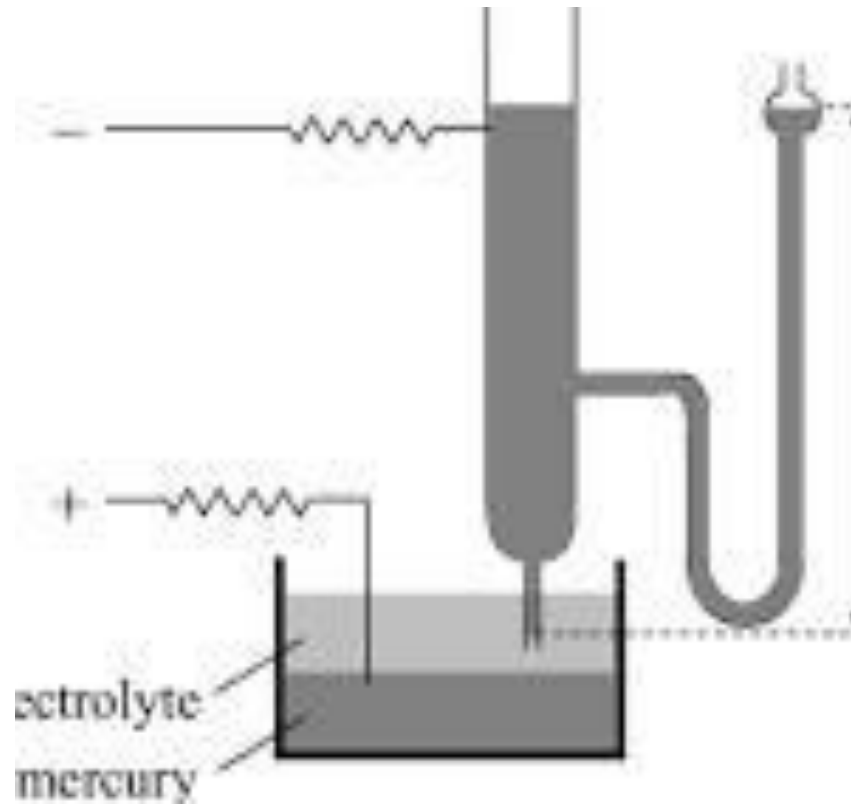
CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ.
Έτους 2025-26

Μάθημα 7^ο

Το τριχοειδές
ηλεκτρόμετρο
ή το
ηλεκτρόμετρο
του
τριχοειδούς
σωλήνα



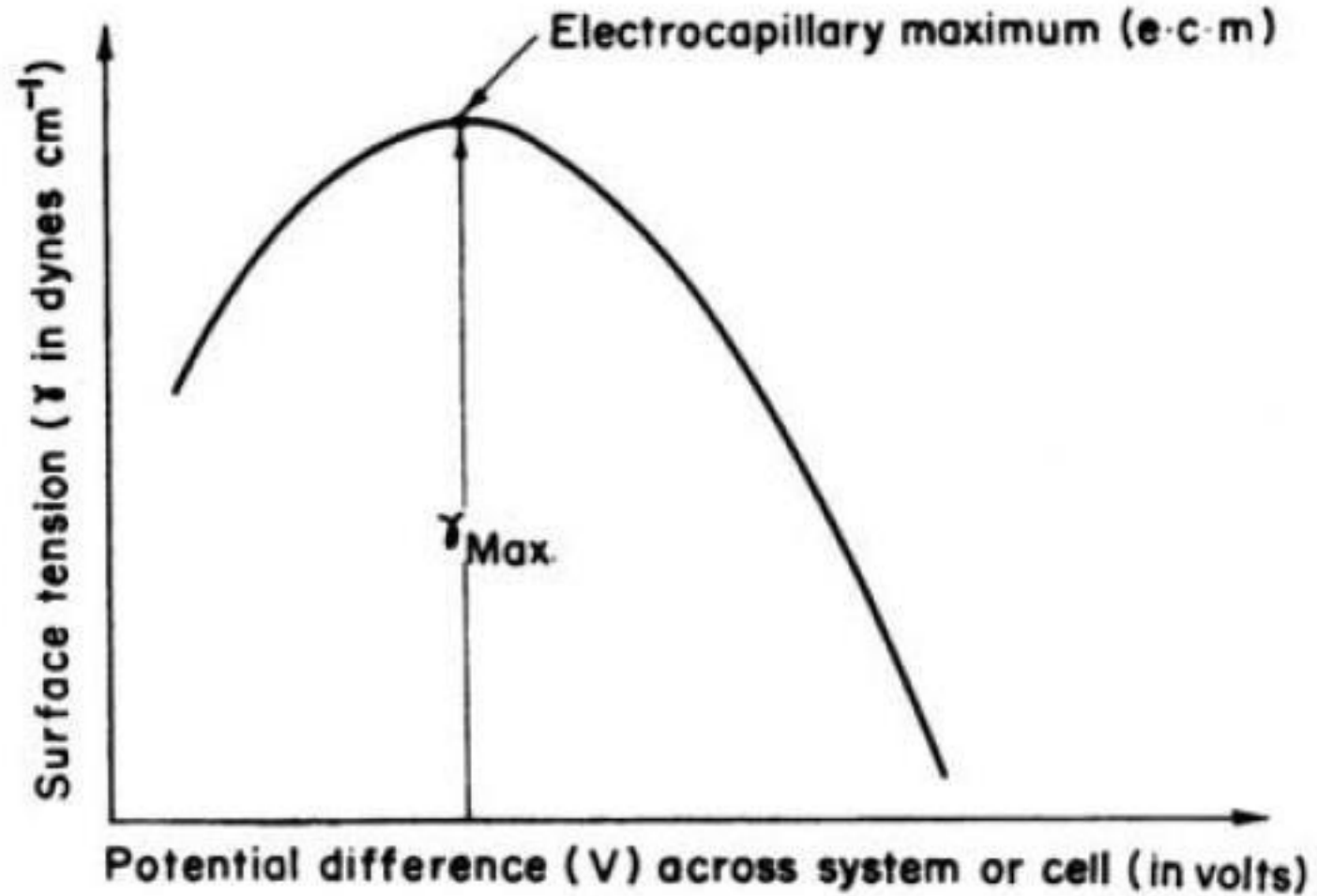
Gabriel Lippmann
Luxembourger physicist
(1845-1921)

Μεταβολή της
Διεπιφανειακής
Τάσης μιας
Διεπιφάνειας
Υδραργύρου-
1,0 N CsCl σε
σχέση με τη
Διαφορά
Δυναμικού

TABLE 6.2
Variation in Interfacial Tension of a Mercury–1.0 N CsCl Interface
with Potential Difference

Potential Difference (mV) vs Normal Calomel Electrode	Interfacial tension, (dynes cm ⁻¹)
-0	345.0
-100	376.4
-200	397.1
-300	410.2
-400	418.8
-500	422.6
-600	422.9
-700	419.9
-800	414.0
-900	405.6
-1000	395.1
-1100	382.9
-1200	369.2
-1300	356.6

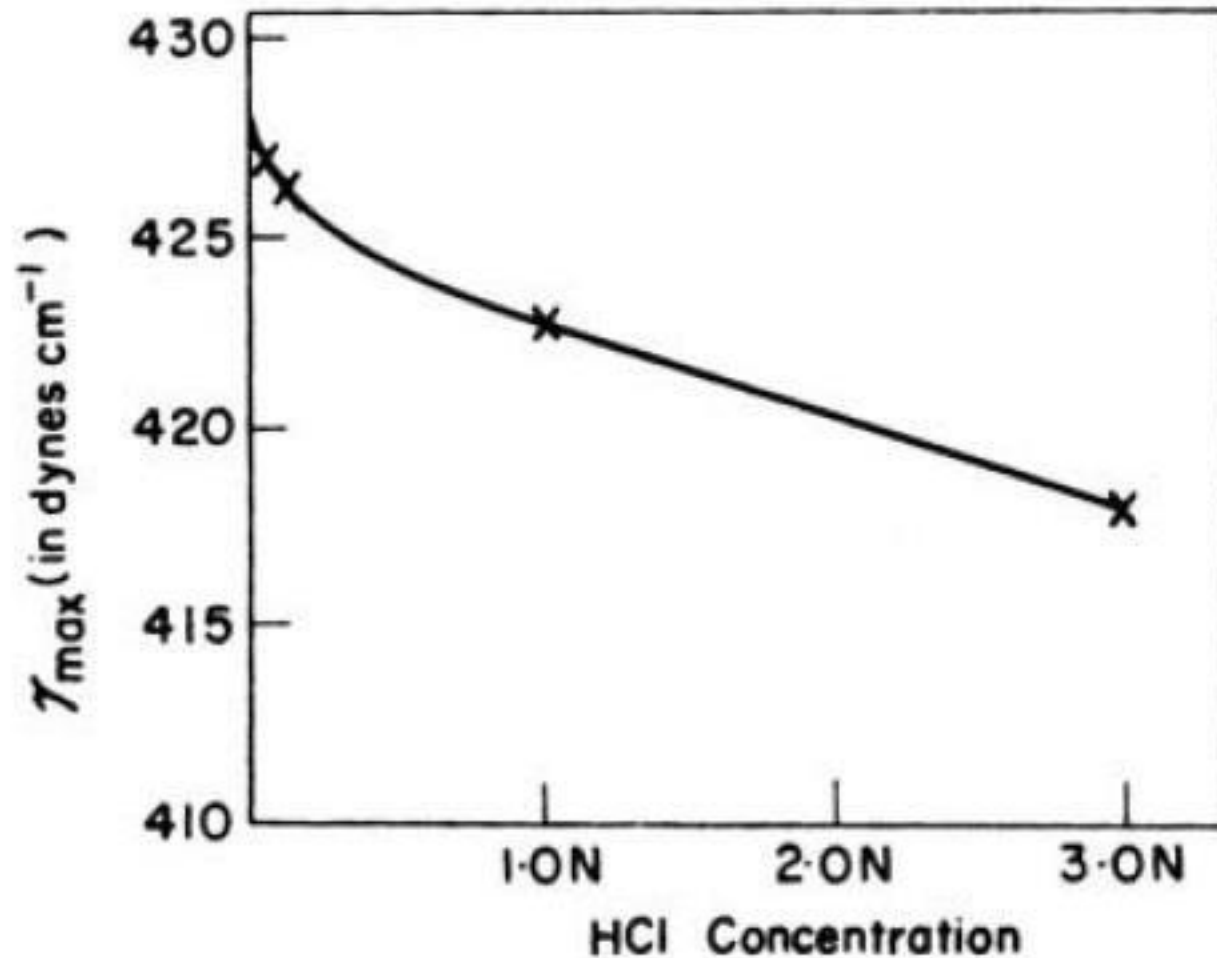
Αντιπροσωπευτική ηλεκτροτριχοειδής καμπύλη



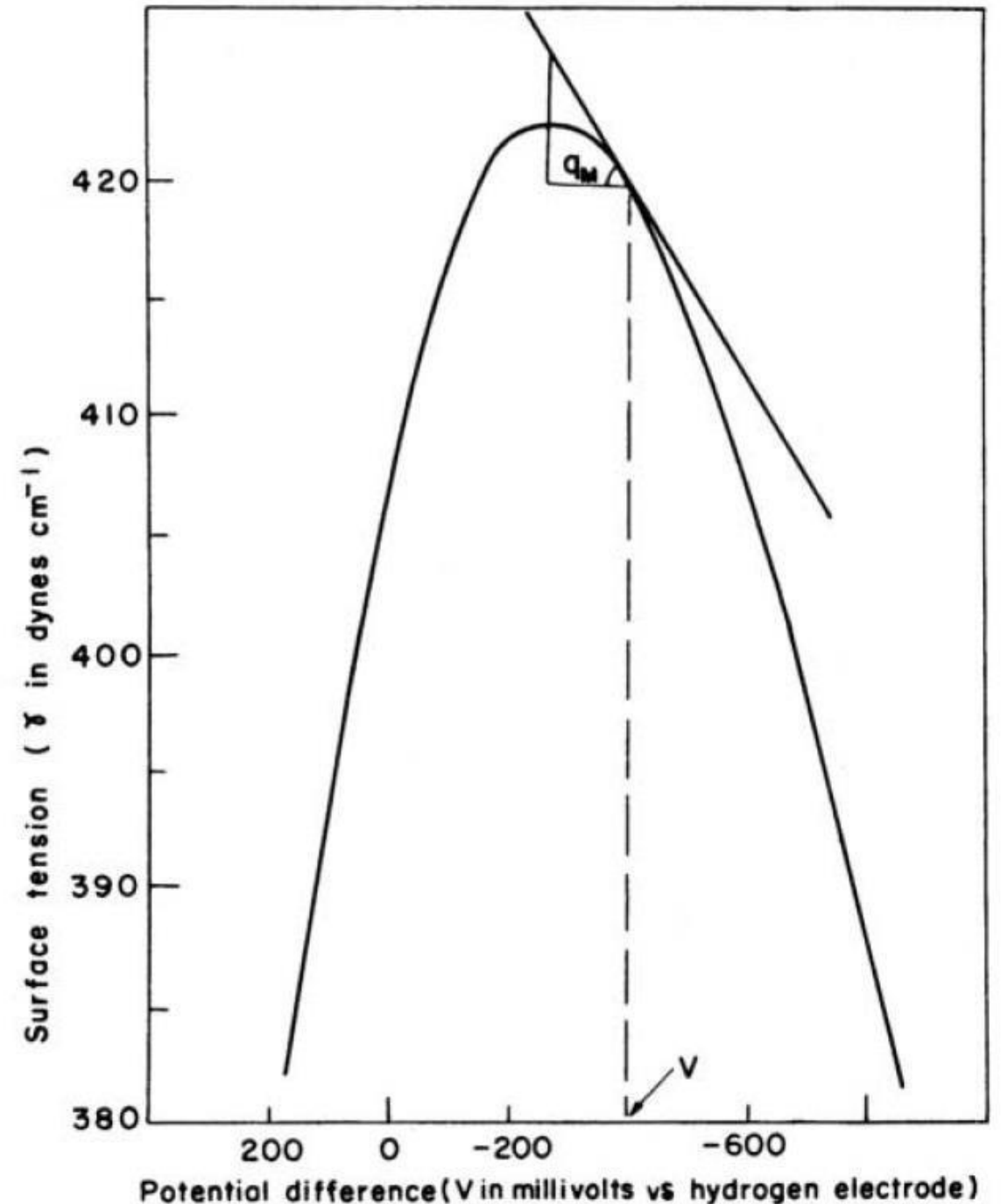
Variation in Interfacial Tension of an Hg/CsCl Interface with CsCl Concentration^a

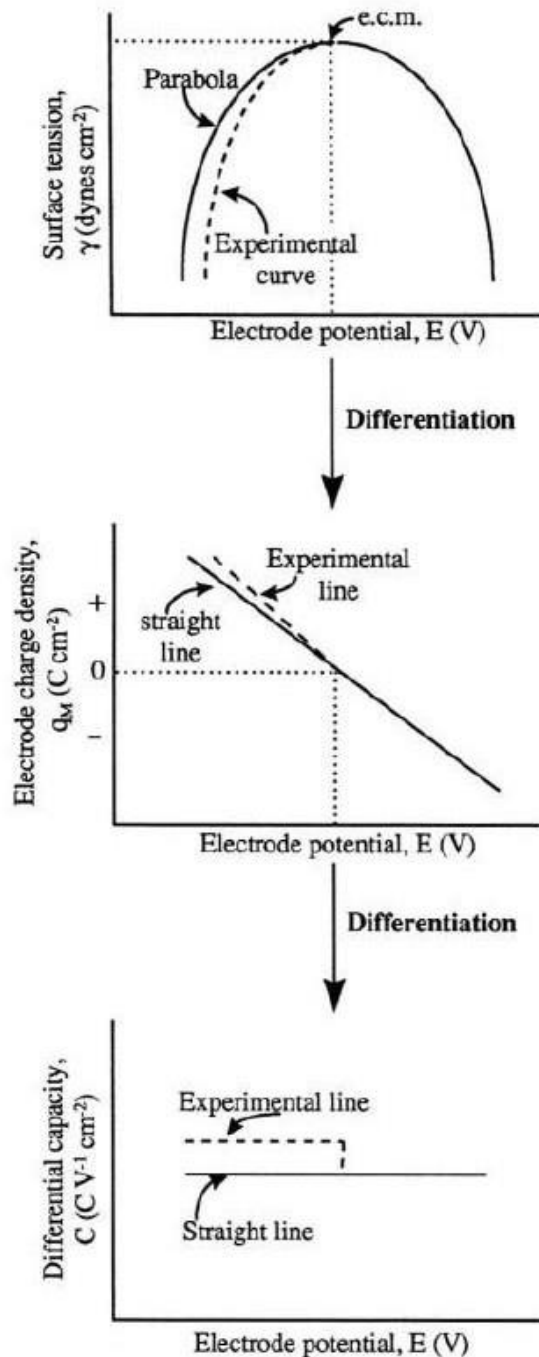
CsCl Normality	Interfacial Tension, (dynes cm ⁻¹)
3.0	390.0
1.0	395.1
0.3	398.9
0.1	402.9
0.03	406.4
0.01	410.8

Η επιφανειακή τάση (μέγιστη), μεταβάλλεται αναλόγως της συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη, π.χ.



Η πυκνότητα φορτίου στο ηλεκτρόδιο σε μια συγκεκριμένη τιμή της διαφοράς δυναμικού V δίνεται από την κλίση της ηλεκτροτριχοειδούς καμπύλης σε αυτό το δυναμικό. Η καμπύλη που φαίνεται είναι για υδράργυρο σε επαφή με 1,0 N HCl.





Όταν η πειραματική καμπύλη γ -E είναι τέλεια παραβολή, η πυκνότητα του φορτίου μεταβάλλεται γραμμικά συναρτήσει της διαφοράς δυναμικού. Περαιτέρω παραγωγή, δίνει τη **διαφορική χωρητικότητα**, μια χωρητικότητα, η οποία είναι ανεξάρτητη της εφαρμοζόμενης διαφοράς δυναμικού. Τα πειραματικά δεδομένα δείχνουν ότι η σχέση γ -E ποτέ δεν είναι τέλεια παραβολική.

$$K = \frac{q}{V} \quad \text{Ολοκληρωμένη χωρητικότητα}$$

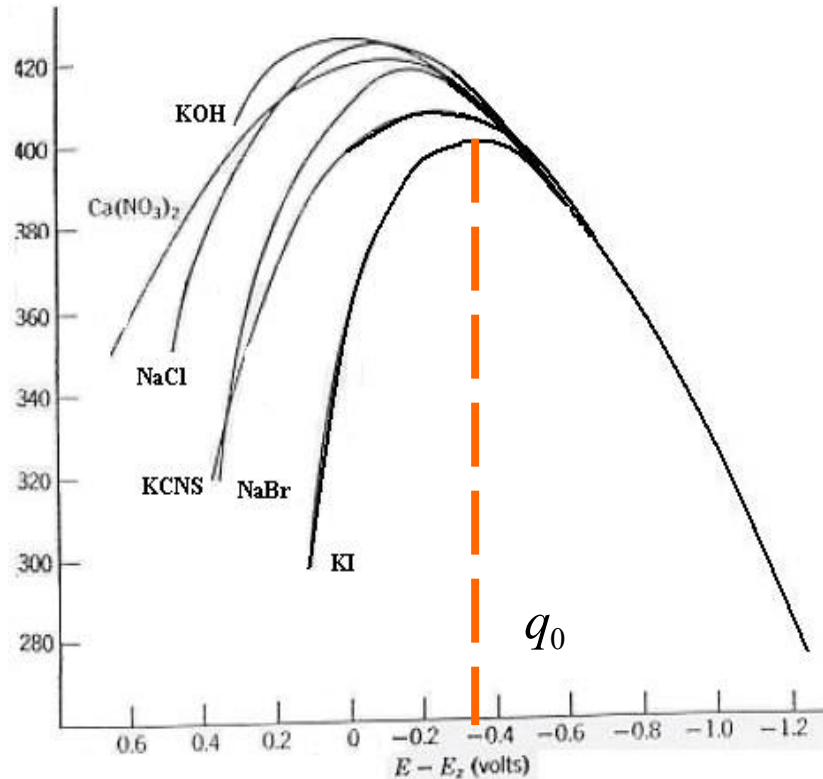
Διαφορικές χωρητικότητες

$$C = \left(\frac{\partial q_M}{\partial V} \right)_{\text{const.comp.}} = - \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial V^2} \right)_{\text{const.comp.}}$$

Ηλεκτροτριχοειδής καμπύλη

Εξίσωση Lippmann

$$q = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \varphi} \right)_{\mu_1, \mu_2, \dots, \mu_i}$$



Δυναμικό μηδενικού φορτίου: φ_0

(φ_{pzc} : δυναμικό στο οποίο το ηλεκτρόδιο έχει μηδενικό φορτίο)

$$\gamma = \gamma_m - \frac{C}{2} \varphi^2$$

Ηλεκτροτριχοειδείς καμπύλες για τον υδράργυρο σε διάφορους ηλεκτρολύτες 18 °C.

Θεωρητική απόδειξη της:

$$\gamma = \gamma_m - \frac{C}{2} \varphi^2$$

$$-d\gamma = qd\varphi, \quad q = C\varphi$$

$$-d\gamma = C\varphi d\varphi$$

$$-\int_{\gamma}^{\gamma_m} d\gamma = C \int_{\varphi}^{\varphi_0} \varphi d\varphi$$

$$-(\gamma_m - \gamma) = \frac{C}{2} (\varphi_0^2 - \varphi^2)$$

Επειδή η επιφανειακή περίσσεια συνδέεται με την διάταξη των μορίων στις διπλοστιβάδες είναι φανερό πως η επιφανειακή περίσσεια συνδέεται με την δομή της διπλοστιβάδας. Άρα οι ηλεκτροτριχοειδείς καμπύλες δίνουν σημαντικές πληροφορίες για την ηλεκτρική διπλοστιβάδα στην διαφανική επιφάνεια ηλεκτροδίου/ διαλύματος.

Από τις ηλεκτροτριχοειδείς καμπύλες μπορεί να υπολογισθεί το ηλεκτρικό φορτίο:

$$\sigma = - \frac{\partial \gamma}{\partial E}$$

και η διαφορική χωρητικότητα

$$C = \frac{\partial \sigma}{\partial E} = \frac{\partial^2 \gamma}{\partial E^2}$$

όπως φαίνεται (Σχήμα στη διαφ. 9), το ΣΜΦ μετατοπίζεται, ενώ η τιμή της επιφανειακής τάσης, η οποία αντιστοιχεί στο μέγιστο της ηλεκτροτριχοειδούς καμπύλης, γ_s , είναι μικρότερη για όλους τους ηλεκτρολύτες σε σύγκριση με του ΚΟΗ. Η μεταβολή αυτή οφείλεται στην ολοένα ισχυρότερη **ειδική προσρόφηση** των Cl^- , Br^- , CNS^- , I^- και S^{2-} με αυτήν την σειρά. Με την βοήθεια της **εξίσωσης Gibbs**:

$$\Gamma = - \left(\frac{\partial \gamma}{\partial \mu} \right)_E$$

Ποτενσιομετρικές τιτλοδοτήσεις (ΠΤ) (Για στερεές επιφάνειες)

Το τριχοειδές ηλεκτρόμετρο δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για κρυσταλλικά στερεά σε ισορροπία με υδατικά διαλύματα ηλεκτρολυτών (AgI σε νερό). Ισοδύναμες πληροφορίες μπορούν να ληφθούν με ΠΤ. Για ένα αιώρημα AgI σε νερό π.χ. χρησιμοποιούμε ηλεκτρόδιο AgI . Δύο διαλύματα με περίσσεια I^- τιτλοδοτούνται με Ag^+ . Το ένα περιέχει αιώρημα AgI με μεγάλη ολική επιφάνεια

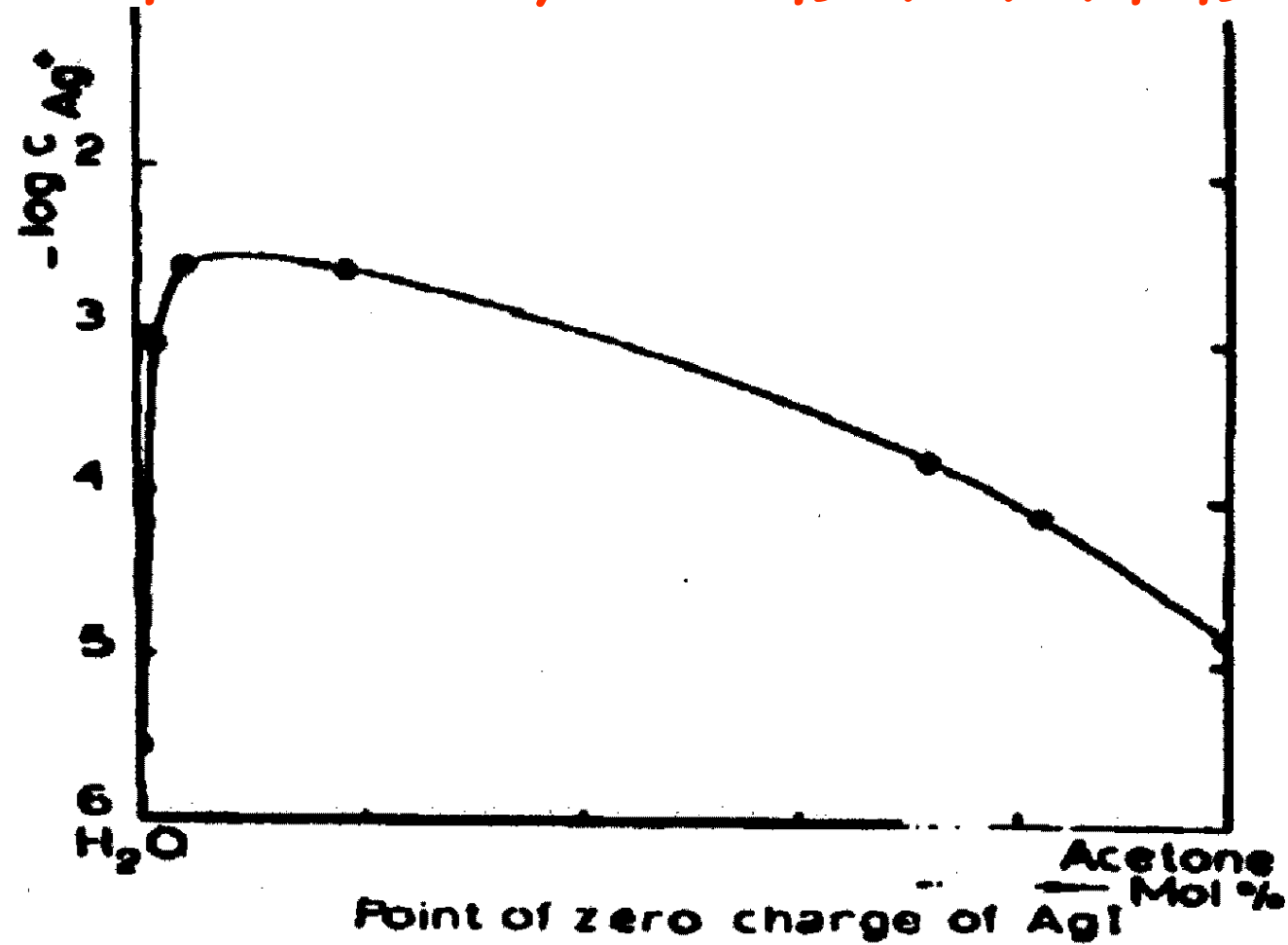
Οι καμπύλες τέμνονται στο ΣΜΦ. Σε ρAg μεγαλύτερο από αυτό, τα ιόντα Ag^+ προσροφούνται αρνητικά. Το ποσό που ροφείται είναι μέτρο της πυκνότητας φορτίου. Το αντίστοιχο επιφανειακό δυναμικό υπολογίζεται από τις ενεργότητες των ιόντων Ag^+ στο διάλυμα εξισώνοντας τις ελεύθερες ενέργειες των ιόντων Ag^+ στο πλέγμα και στο διάλυμα σε τυχόν σημείο και στο ΣΜΦ:

$$F\varphi_0 + \mu_{Ag}^{AgI} = F\varphi_{sol} + \mu_{Ag}^{sol} \quad (\text{στο } \phi_0)$$

$$F\varphi_0^0 (= 0) + \mu_{Ag^+}^{AgI} = F\varphi_{sol} + \mu_{Ag^+}^{0,sol} \quad (\text{στο ΣΜΦ})$$

με $\varphi_{\text{διαλ}} = 0$ αφαίρεση κατά μέλη και με $\mu_i = \text{σταθ} + RT \ln a_i$. Στην περίπτωση που έχουμε ειδική προσρόφηση, το ΣΜΦ μετατοπίζεται. Η επίδραση της προσρόφησης της ακετόνης στην διαφασική επιφάνεια AgI / H_2O στο ΣΜΦ φαίνεται στο σχήμα:

Μετατόπιση του ΣΜΦ λόγω ειδικής προσρόφησης



Στα προηγούμενα, είδαμε τρόπους με τους οποίους είναι δυνατόν να μετρηθούν **χαρακτηριστικές παράμετροι** της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας.

Τα μοντέλα, τα οποία αναπτύχθηκαν για την περιγραφή της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας αποτελούν προσπάθειες περιγραφής, όσο γίνεται λεπτομερέστερα, του τρόπου κατανομής του ηλεκτρικού φορτίου και του ηλεκτρικού δυναμικού στη γειτονία φορτισμένης ηλεκτρικής διπλής στιβάδας.

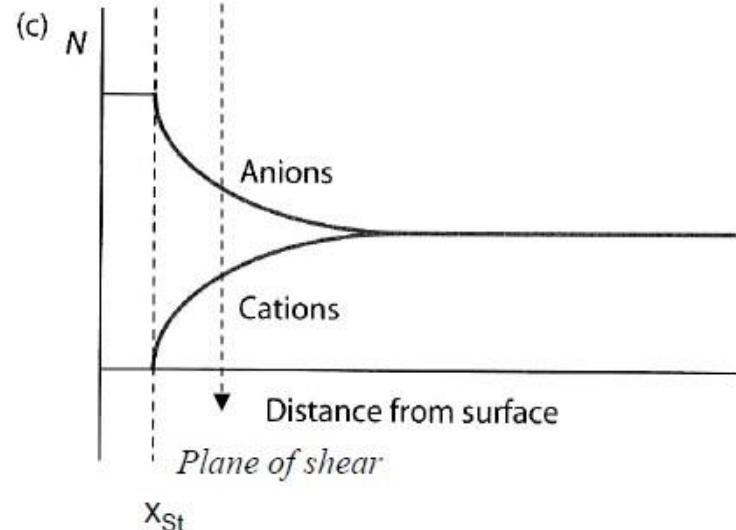
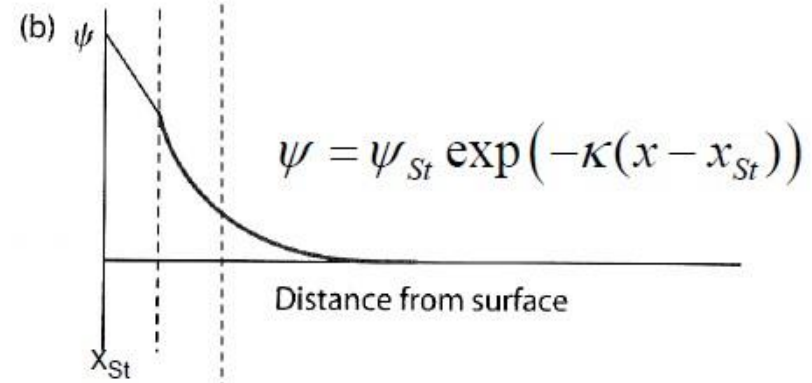
Επειδή δεν είναι δυνατόν να μετρηθεί άμεσα το ηλεκτρικό δυναμικό, θα πρέπει τα μοντέλα τα οποία αναπτύχθηκαν να υποβληθούν σε δοκιμές, όσο γίνεται αυστηρότερες.

Ένας από τους τρόπους εξαγωγής περισσοτέρων πληροφοριών για τη δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας είναι οι μετρήσεις των **ηλεκτροκινητικών παραμέτρων**

Μια επιφάνεια σε επαφή με ηλεκτρολυτικό διάλυμα, κατά κανόνα έχει φορτίο σ_0 . Αυτό το φορτίο έχει ως συνέπεια τη δημιουργία δυναμικού ψ_0 στην επιφάνεια, και ενός φθίνοντος δυναμικού, ψ , καθώς απομακρυνόμαστε από την επιφάνεια προς τη μεριά του διαλύματος. Συνέπεια είναι η αναδιάταξη των ιόντων.

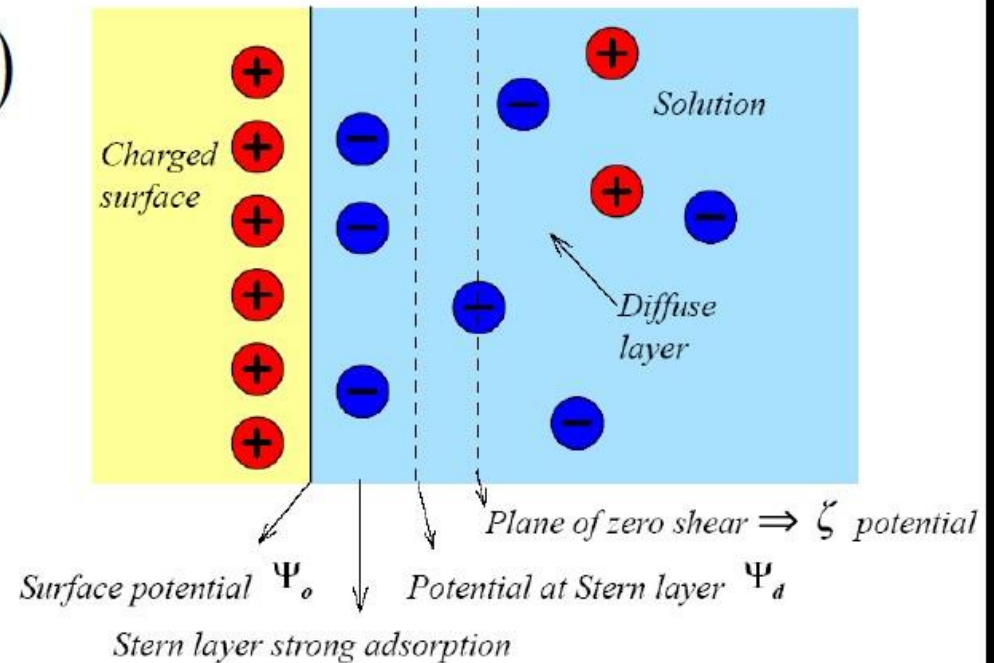
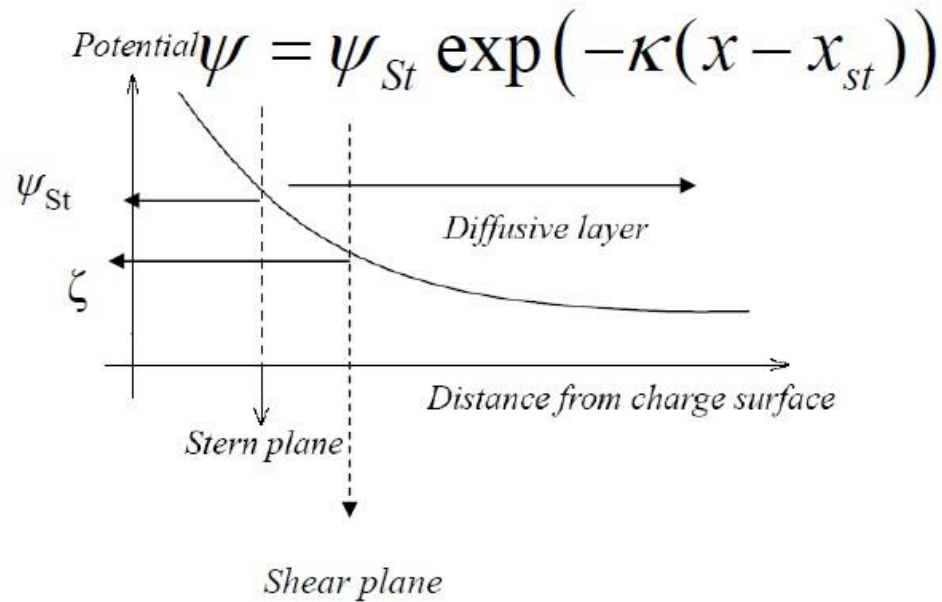
Δύο περιοχές: Η στιβάδα Stern αμέσως μετά την επιφάνεια, όπου σημασία έχει το μέγεθος των ιόντων ενώ έξω από αυτήν είναι η διάχυτη διπλοστιβάδα.

Λόγω της διαφοράς φορτίου μεταξύ επιφάνειας του στερεού και της διάχυτης διπλοστιβάδας, η σχετική κίνηση της μιας περιοχής ως προς την άλλη θα προκαλέσει διαχωρισμό φορτίου και συνεπώς τη δημιουργία διαφοράς δυναμικού. Διαφορετικά, η εφαρμογή δυναμικού μπορεί να προκαλέσει τη σχετική αυτή κίνηση των δύο φάσεων.



Η σχετική κίνηση (φορτισμένης ηλεκτρικά) επιφάνειας - υγρού γίνεται στο επίπεδο ολίσθησης. Το δυναμικό στο επίπεδο αυτό είναι γνωστό ως δυναμικό ζ και η τιμή του υπολογίζεται από μετρήσεις των ηλεκτροκινητικών φαινομένων. Το δυναμικό ζ είναι σχεδόν το ίδιο με το δυναμικό Stern οπότε δίνει μια ιδέα για το δυναμικό στο επίπεδο από το οποίο και πέρα εκτείνεται η διάχυτη διπλοστιβάδα

Ηλεκτροκινητικό δυναμικό



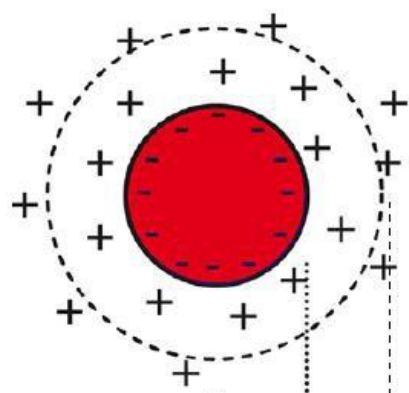
Το ηλεκτροκινητικό ή δυναμικό ζ είναι το ηλεκτροστατικό δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης

$$\zeta \approx \psi_{St}$$

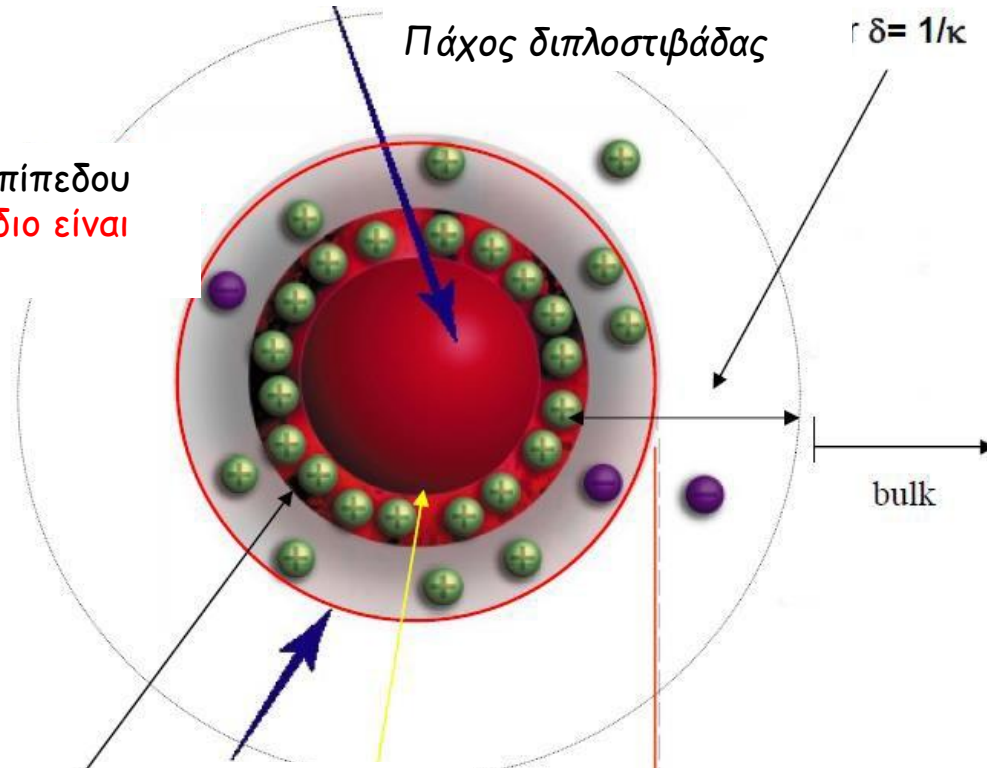
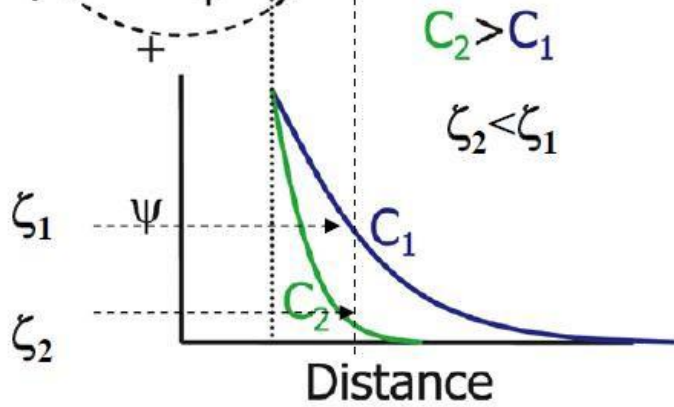
Θετικά φορτισμένο σωματίδιο με αρνητική ιοντική ατμόσφαιρα

Το επίπεδο ολίσθησης είναι πολύ κοντά στο εξωτερικό μέρος της στιβάδας Stern με αποτέλεσμα το δυναμικό Stern να προσεγγίζει το δυναμικό ζ σε χαμηλή συγκέντρωση ηλεκτρολύτη

Ηλεκτροκινητικό δυναμικό σωματιδίων

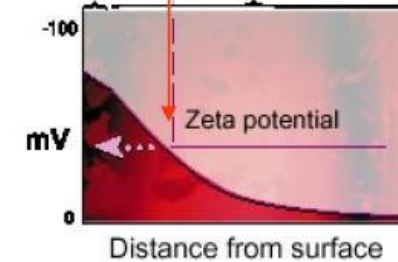


Στο εσωτερικό του επιπέδου ολίσθησης το σωματίδιο είναι μια ενιαία οντότητα



Επίπεδο Stern

Επίπεδο ολίσθησης



Ηλεκτροκινητικά φαινόμενα

Επιφάνεια
σωματιδίου

Ίοντα αντιθέτου φορτίου και
μόρια ύδατος

Δυναμικό
Nernst

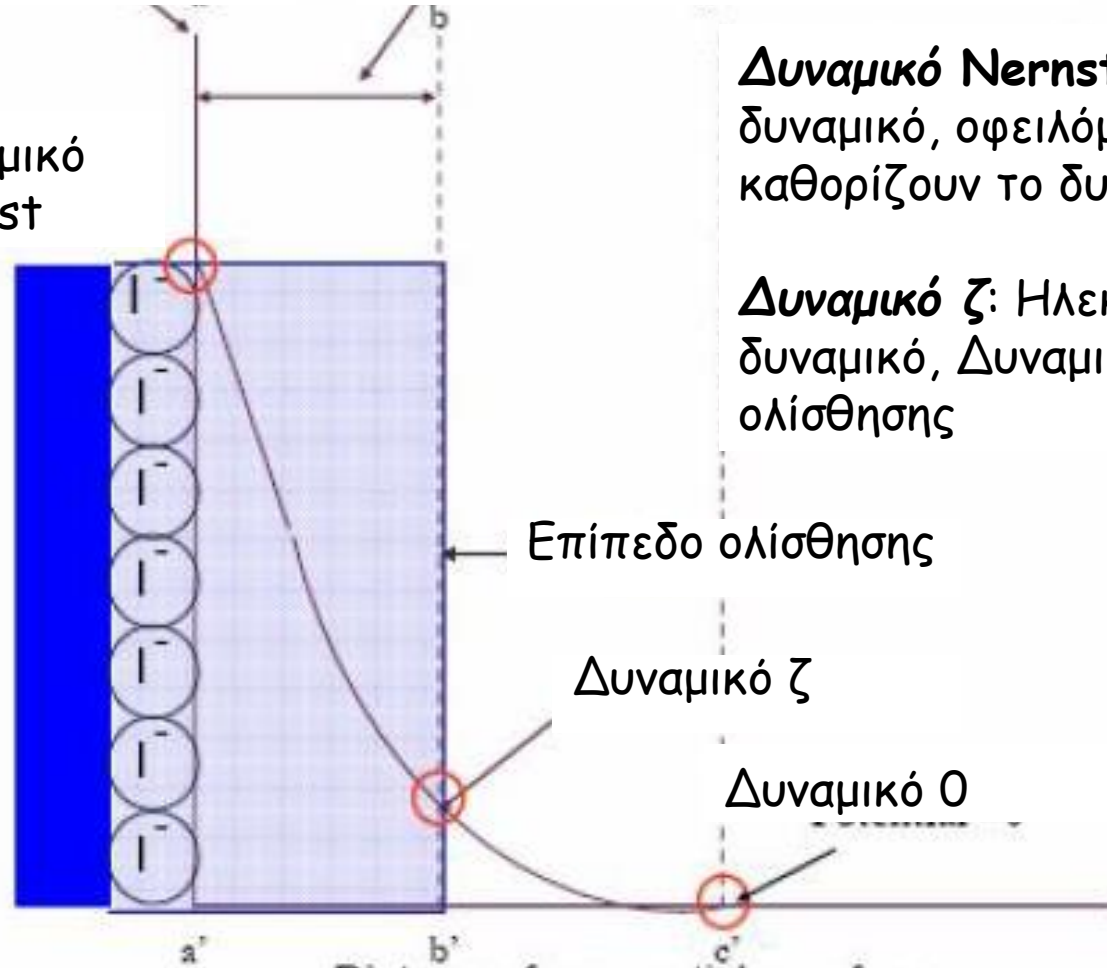
Δυναμικό Nernst: Ηλεκτροχημικό
δυναμικό, οφειλόμενο στα ιόντα που
καθορίζουν το δυναμικό

Δυναμικό ζ : Ηλεκτροκινητικό
δυναμικό, Δυναμικό στο επίπεδο
ολίσθησης

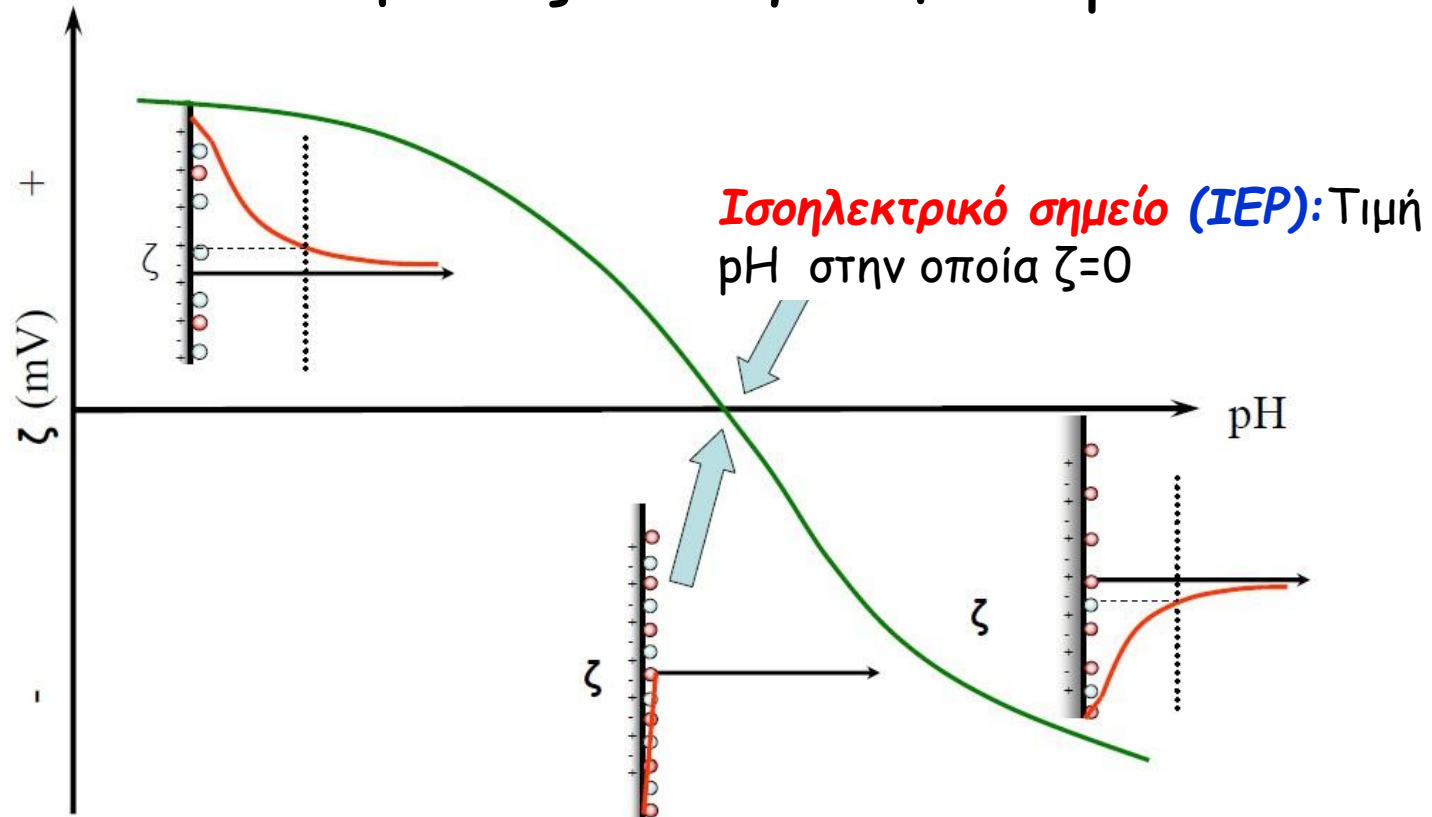
Επίπεδο ολίσθησης

Δυναμικό ζ

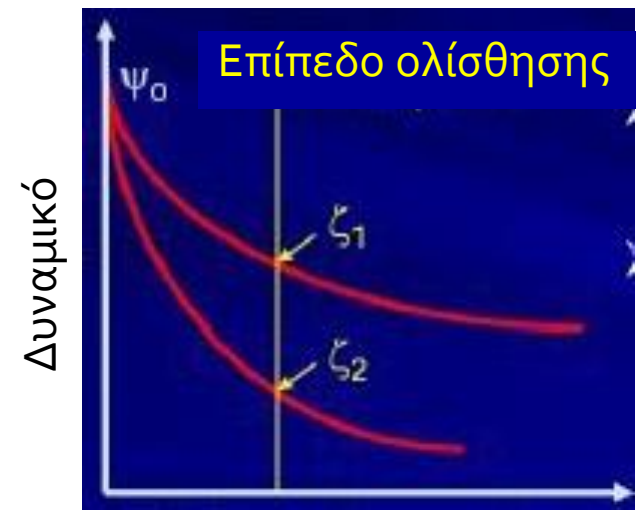
Δυναμικό 0



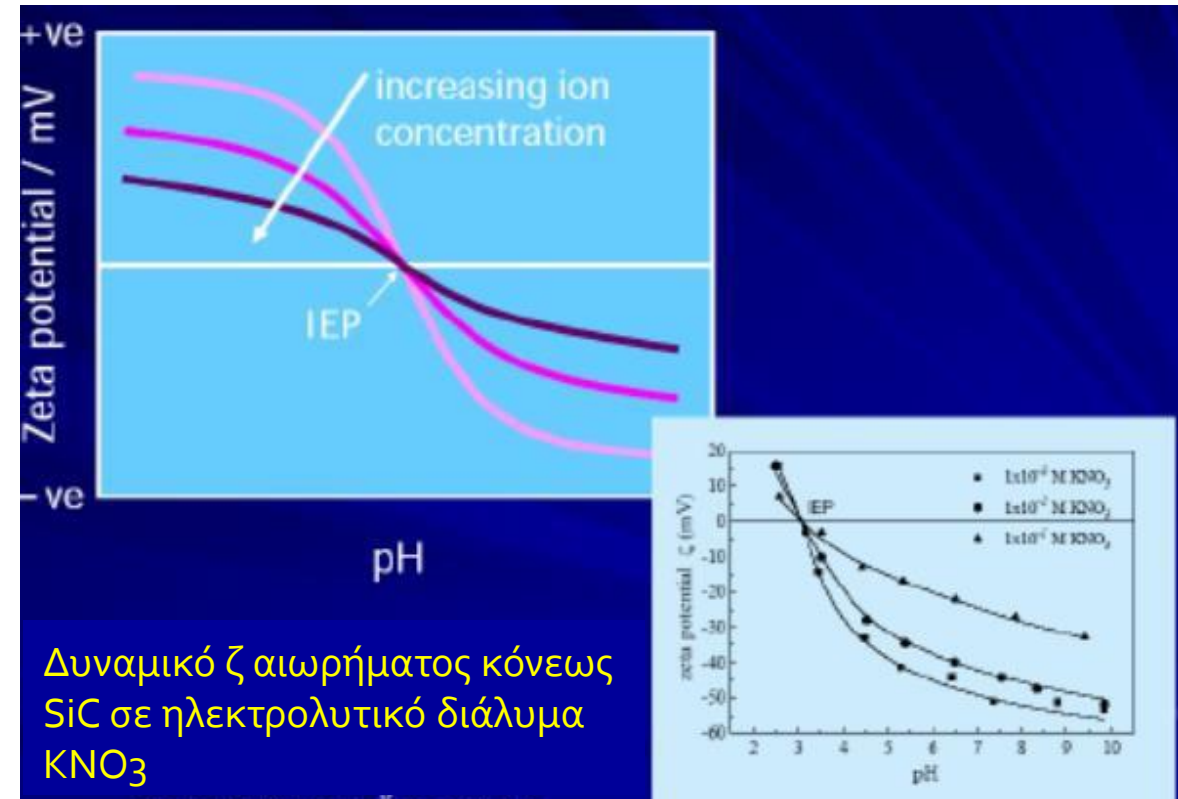
Δυναμικό ζ: Επίδραση του pH



Το δυναμικό ζ είναι υψηλότερο όταν η διπλή στιβάδα είναι παχύτερη-μεγαλύτερη τιμή κ^{-1}



Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα συμπιέζεται (μείωση κ^{-1}) αν η συγκέντρωση ή το σθένος (Mg^{2+} vs. Na^+ , SO_4^{2-} vs. Cl^-) των ιόντων του ηλεκτρολύτου με φορτίο αντίθετο εκείνου της επιφάνειας, είναι μεγαλύτερη

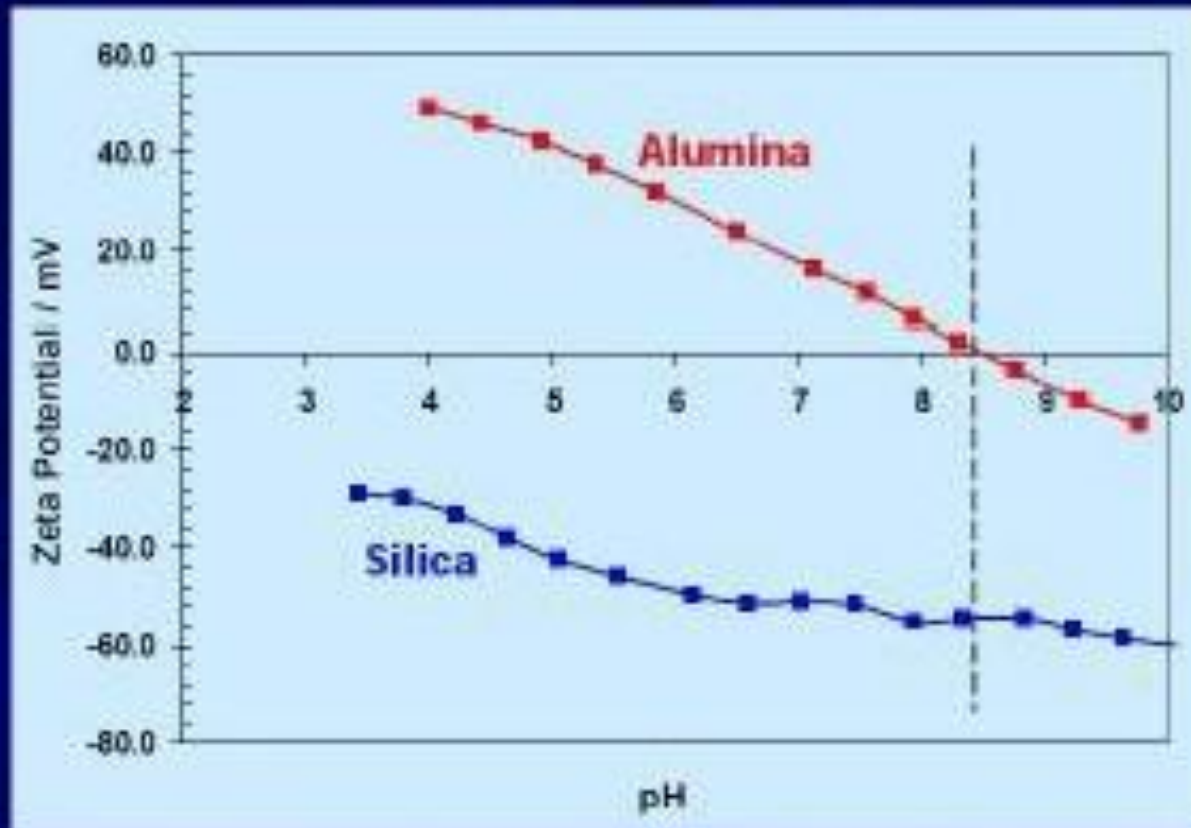


Ισοηλεκτρικό σημείο

Η τιμή του pH στην οποία το δυναμικό ζ παίρνει την τιμή 0 (δηλαδή στην οποία δεν υπάρχει καθαρό φορτίο στο επίπεδο ολίσθησης), ορίζεται ως **ισοηλεκτρικό σημείο, IEP**.

Για μια φορτισμένη ενυδατωμένη επιφάνεια, η μεταβολή της τιμής του pH από την αντίστοιχη του ισοηλεκτρικού σημείου, θα έχει ως συνέπεια την αύξηση της απόλυτης τιμής του δυναμικού ζ και στην συνέχεια μειώνεται λόγω της συμπίεσης της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας

Κατά την προσρόφηση μορίου πολυηλεκτρολύτη στην επιφάνεια ενός σωματιδίου, το δυναμικό ζ αυξάνεται επίσης ταχύτατα αρχικά και στη συνέχεια βραδύτερα



Το ισοηλεκτρικό σημείο διαφορετικών υλικών, αντιστοιχεί σε διαφορετικές τιμές pH. Αυτό, σημαίνει ότι τα σωματίδια μιγμάτων κόνεων διαφορετικών σωματιδίων συσσωματώνονται εφόσον τα αντίστοιχα φορτία στα σωματίδια είναι αντίθετα. Π.χ. Al_2O_3 και SiO_2 σε $\text{pH} < 8.5$

Ισοηλεκτρικό σημείο- επίδραση συγκέντρωσης ιόντων

