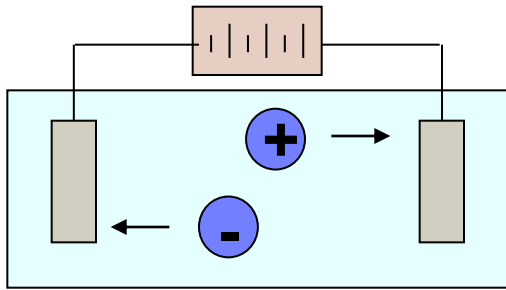


# CHM\_E\_B6 (και GCHM\_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



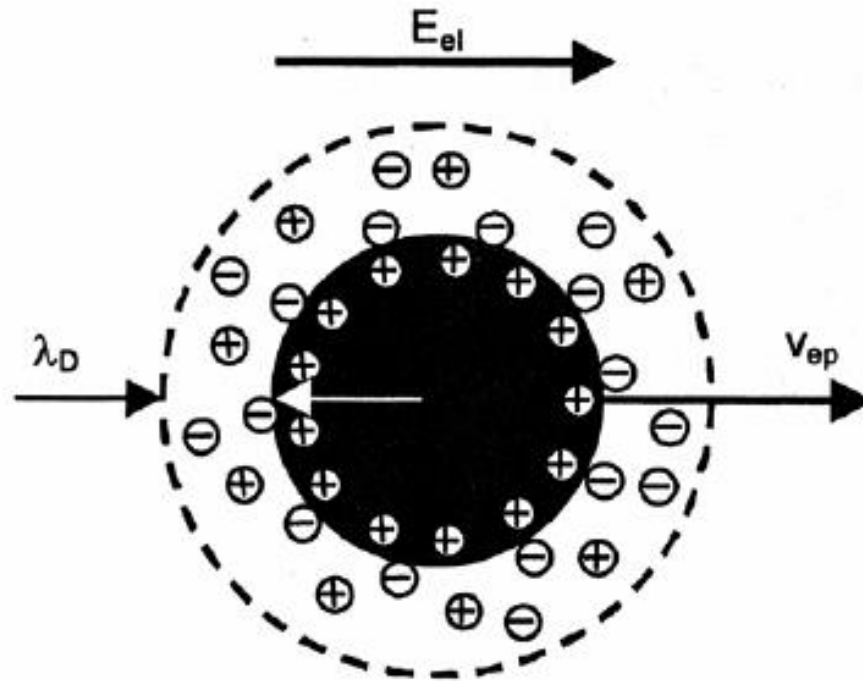
Εαρινό εξάμηνο Ακ.  
Έτους 2025-26

Μάθημα 9<sup>ο</sup>



# Ηλεκτροφόρηση

Κατανομή φορτίων σε φορτισμένο σωματίδιο  
αιωρήματος κατά την ηλεκτροφόρηση



Η ηλεκτροφορητική κινητικότητα,  $u$ , ενός σωματιδίου είναι δυνατόν να υπολογισθεί από την εξίσωση **Helmholtz-Smoluchowski**:

$$u \equiv \frac{v_{ep}}{E_z} = -\frac{\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{\mu}$$

$v_{ep}$ , η ηλεκτροφορητική ταχύτητα του σωματιδίου λόγω του εφαρμοζόμενου ηλεκτρικού πεδίου,  $E_z$ : Η ένταση του ηλεκτρικού πεδίου (V/m),  $\epsilon_r$ , η σχετική διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς,  $\epsilon_0$  η διηλεκτρική σταθερά του κενού ( $8.85 \times 10^{-12}$  F/m),  $\zeta$  το δυναμικό στο επίπεδο ολίσθησης (V) και  $\mu$  το δυναμικό ιξώδες ( $\text{kg m}^{-1}\text{s}^{-1}$ )

# Ηλεκτροφόρηση

ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ  $\zeta$  συνδέεται με την  
ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΤΙΚΗ ΚΙΝΗΤΙΚΟΤΗΤΑ

Με την ΕΞΙΣΩΣΗ HENRY

$$U_E = \frac{2 \varepsilon \zeta f(\kappa a)}{3 \eta}$$

$U_E$  = ηλεκτροφορητική κινητικότητα

$\zeta$  = δυναμικό  $\zeta$

$\varepsilon$  = διηλεκτρική σταθερά

$\eta$  = ιξώδες

$f(\kappa a)$  = Συνάρτηση Henry

# Η συνάρτηση Henry

Γενικότερος τύπος για την ηλεκτροφορητική κινητικότητα, είναι ο τύπος του Henry:

$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\mu} f(ka)$$

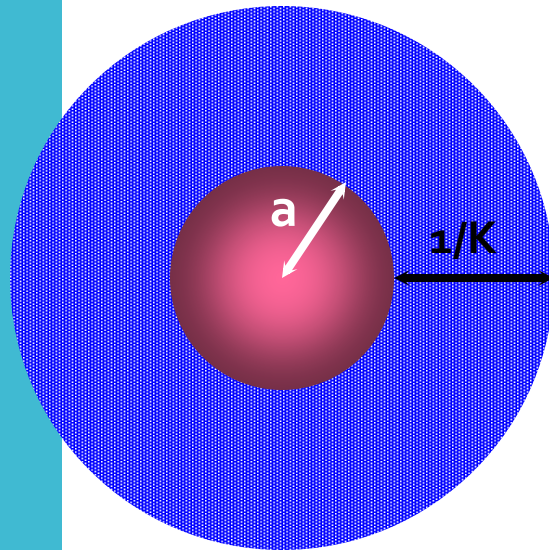
Όπου  $f(ka)$  είναι η συνάρτηση του Henry. Η τιμή της συνάρτησης πλησιάζει την 1 για μικρές τιμές του  $ka$  και την τιμή  $3/2$  για μεγάλες τιμές  $ka$

# Η συνάρτηση Henry $f(ka)$

- Οι μονάδες της  $k$  είναι αντιστρόφου μήκους και η  $1/k$  = “πάχος” της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (Μήκος Debye)
- $a$  = ακτίνα σωματιδίου
- $ka$  = ο λόγος της ακτίνας του σωματιδίου προς το πάχος της διπλοστιβάδας

Συνάρτηση  
Henry,  $F(\kappa a)$

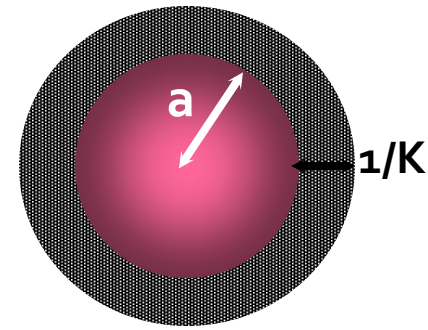
Μη-πολικό μέσο



Προσέγγιση Huckel

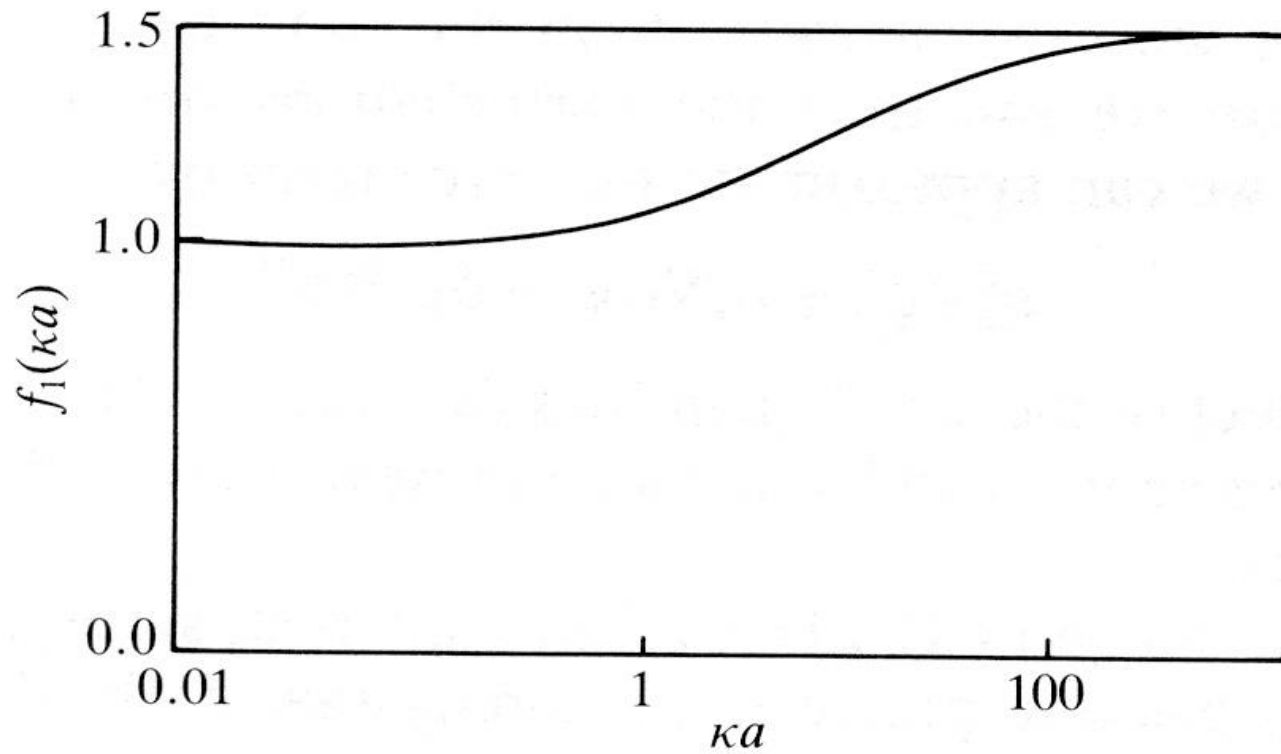
$$F(\kappa a) = 1.0$$

Πολικό μέσο



Προσέγγιση Smoluchowski

$$F(\kappa a) = 1.5$$



$v$  = ταχύτητα

$\epsilon_r$  = Διηλεκτρική σταθερά μέσου

$\epsilon_0$  = διαπερατότητα κενού

$\zeta$  = δυναμικό ζ

$\eta$  = Ιξώδες του μέσου

$E$  = Ένταση ηλεκτρικού πεδίου

$\mu_E$  = ηλεκτροφορητική

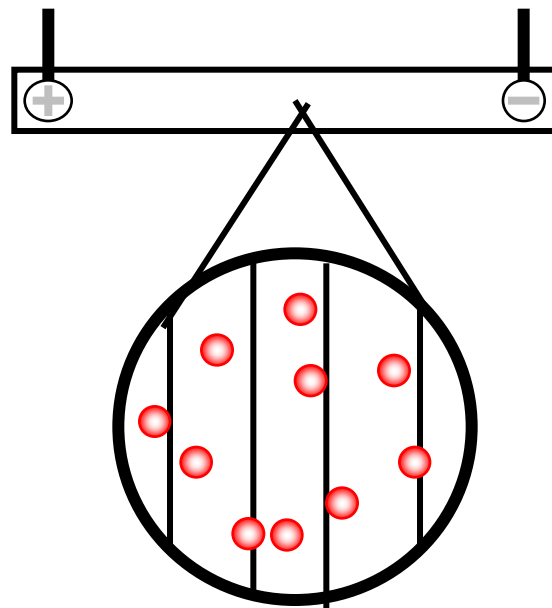
κινητικότητα      Αιωρήματα- Γαλακτώματα

$$v = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{3\eta} f_1(ka) E$$

$$\mu_E = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{3\eta} f_1(ka)$$

# Μέτρηση ηλεκτροφορητικής κινητικότητας

- Κυψελίδα με ηλεκτρόδια στα δύο άκρα, μεταξύ των οποίων εφαρμόζεται διαφορά
- Οι παλαιότερες μέθοδοι έκαναν χρήση της απ'ευθείας παρατήρησης των σωματιδίων με οπτικό μικροσκόπιο





$$u_{elf} = \frac{v_{elf}}{E_x} [=] \frac{(\mu\text{m/s})}{(\text{V/cm})} \quad \text{electrophoretic mobility}$$

$$v_{elf} = \frac{dx}{dt} [=] \mu\text{m/s} \quad \text{electric drift velocity}$$

$$E_x = \frac{U}{\ell} [=] \text{V/cm} \quad \text{electric field strength}$$

Smoluchowski equation

$$\zeta = u_{elf} \frac{\eta}{\epsilon_r}$$

(big particle thin double layer)

Hückel equation

$$\zeta = \frac{3}{2} u_{elf} \frac{\eta}{\epsilon_r}$$

(small particle thick double layer)

# Συσκευή μέτρησης ηλεκτροφορητικής κινητικότητας- δυναμικού $\zeta$ , RANK BROTHERS MK II



## Μέτρηση ηλεκτροφορητικής κινητικότητας

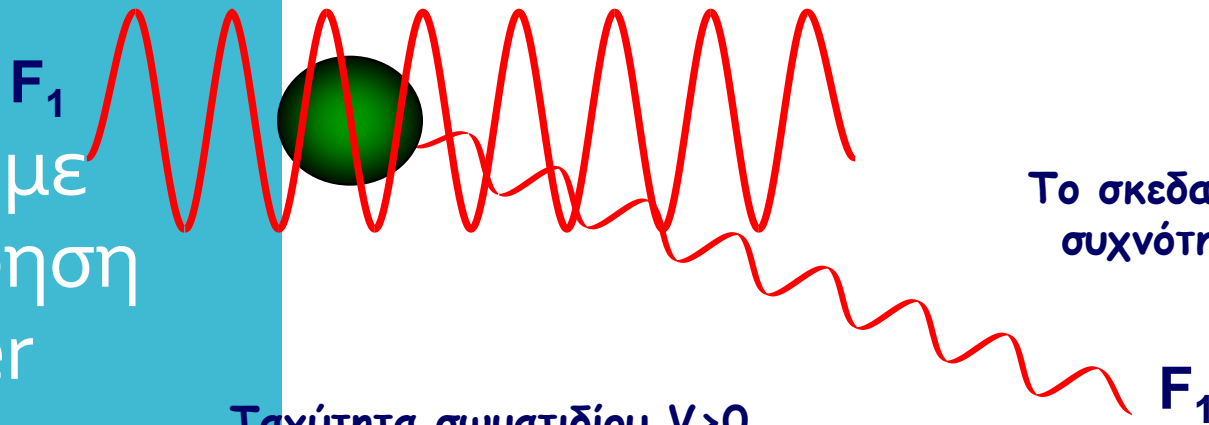
- Η πρόσφατη τεχνολογία χρησιμοποιεί ακτινοβολία lasers και επεξεργασία σήματος
- Η σειρά οργάνων της Malvern ZETASIZER χρησιμοποιεί την τεχνική της ΗΛΕΚΤΡΟΦΟΡΗΣΗΣ LASER DOPPLER

Μέτρηση  
δυναμικού ζ με  
Ηλεκτροφόρηση  
Laser Doppler

- Η ηλεκτροφόρηση Laser Doppler είναι τεχνική μέτρησης της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων σε ηλεκτρικό πεδίο, με τη χρήση του γνωστού φαινομένου Doppler.
- Το φως που σκεδάζεται από κινούμενο σωματίδιο υφίσταται μετατόπιση συχνότητας

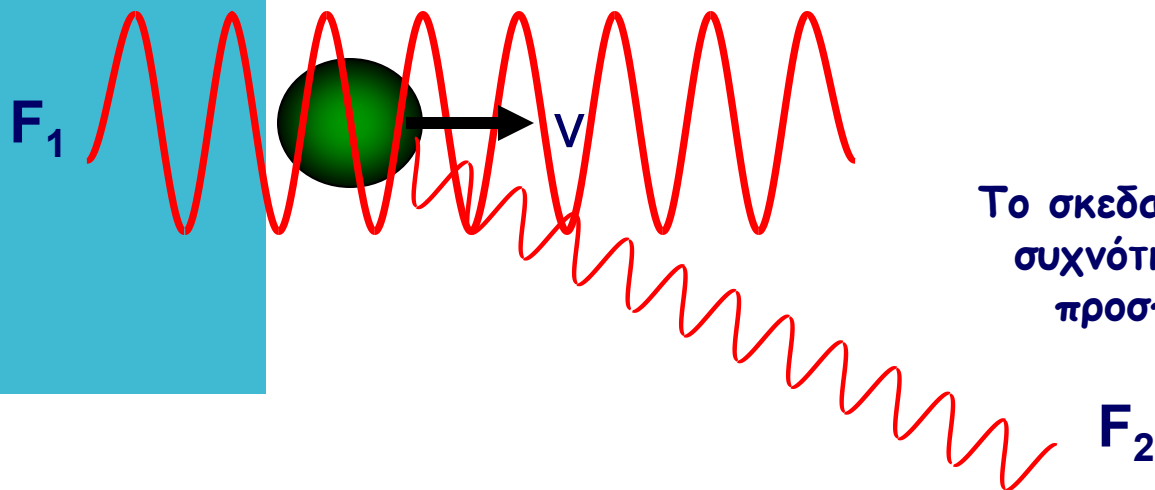
Μέτρηση  
δυναμικού ζ με  
Ηλεκτροφόρηση  
Laser Doppler

Ταχύτητα σωματιδίου  $V=0$



Το σκεδαζόμενο φως έχει την αυτή  
συχνότητα με την προσπίπτουσα  
ακτίνα laser

Ταχύτητα σωματιδίου  $V>0$



Το σκεδαζόμενο φως έχει μεγαλύτερη  
συχνότητα από την αντίστοιχη της  
προσπίπτουσας ακτίνας laser

# Μέτρηση δυναμικού ζ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

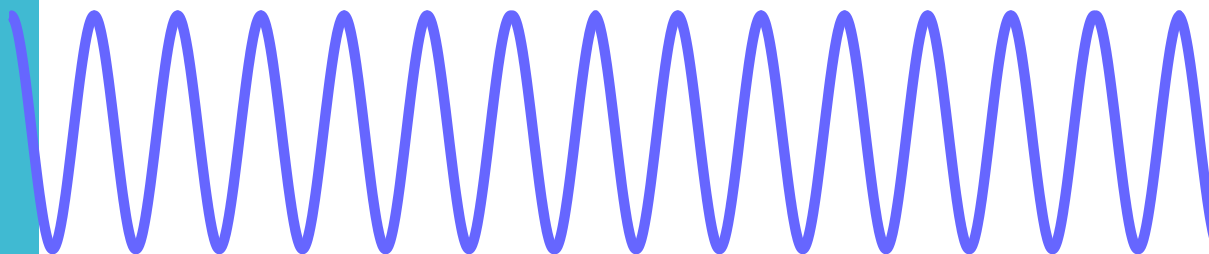
- Επειδή η συχνότητα του φωτός είναι πού υψηλή ( $10^{14}\text{Hz}$ ), η μετατόπιση της συχνότητας είναι δυνατόν να μετρηθεί μόνο με οπτική μίξη ή με μια συμβολομετρική τεχνική
- Αυτό γίνεται με δύο συγκλίνουσες ακτίνες laser οι οποίες παράγονται από την ίδια πηγή και ακολουθούν παρόμοιες διαδρομές
- Μία από τις δέσμες αυτές διέρχεται από το αιώρημα των σωματιδίων (σκεδάζουσα ακτίνα)
- Η άλλη ακτίνα (ακτίνα αναφοράς) δρομολογείται γύρω από την κυψελίδα
- Το σκεδαζόμενο από τα σωματίδια φως συνδέεται με την ακτίνα αναφοράς και δημιουργούνται διαφορές στην ένταση

Πώς  
προκύπτουν  
οι διαφορές  
στην ένταση;

Πώς  
προκύπτουν  
οι διαφορές  
στην ένταση;

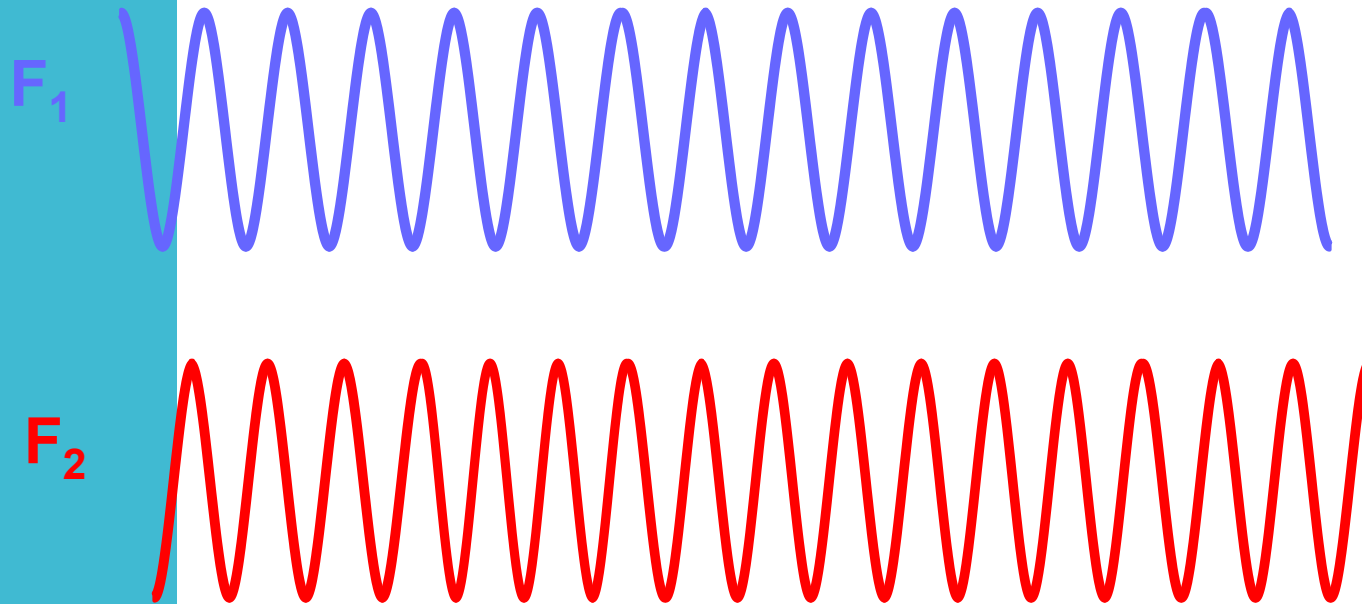
Δέσμη αναφοράς  $F_1$

$F_1$



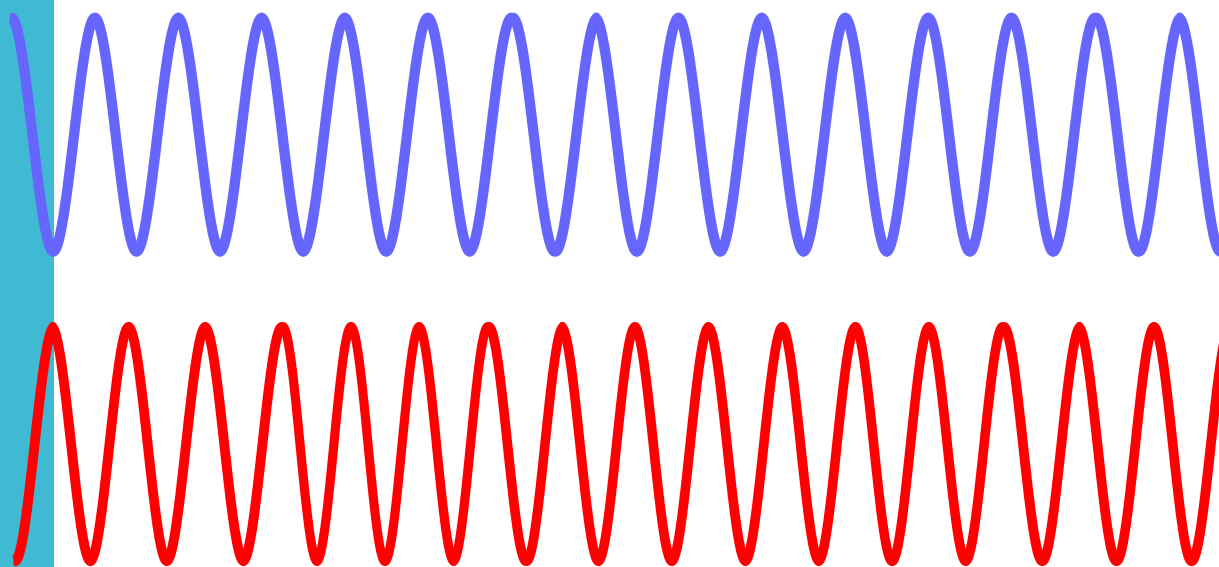
Πώς προκύπτουν  
οι διαφορές στην  
ένταση;

Δέσμη αναφοράς  $F_1$  και σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



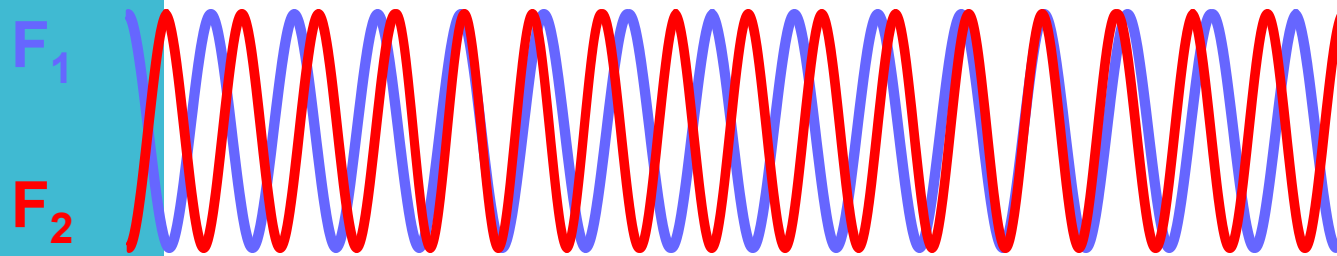
Πώς  
προκύπτουν  
οι διαφορές  $F_1$   
στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



Συνδυασμός:

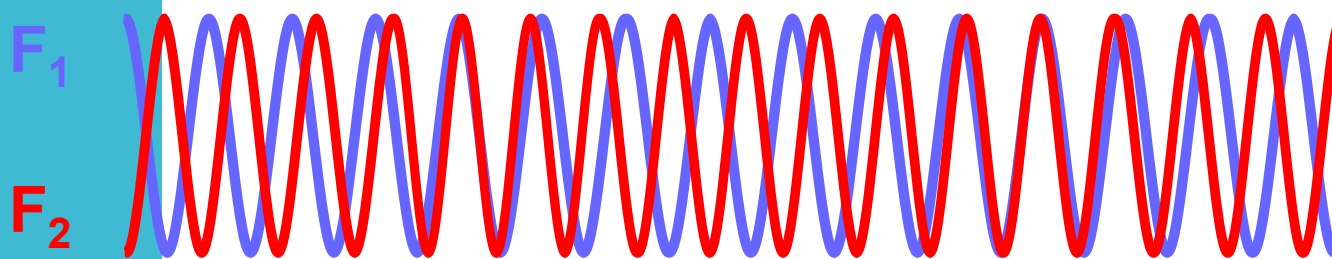
Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



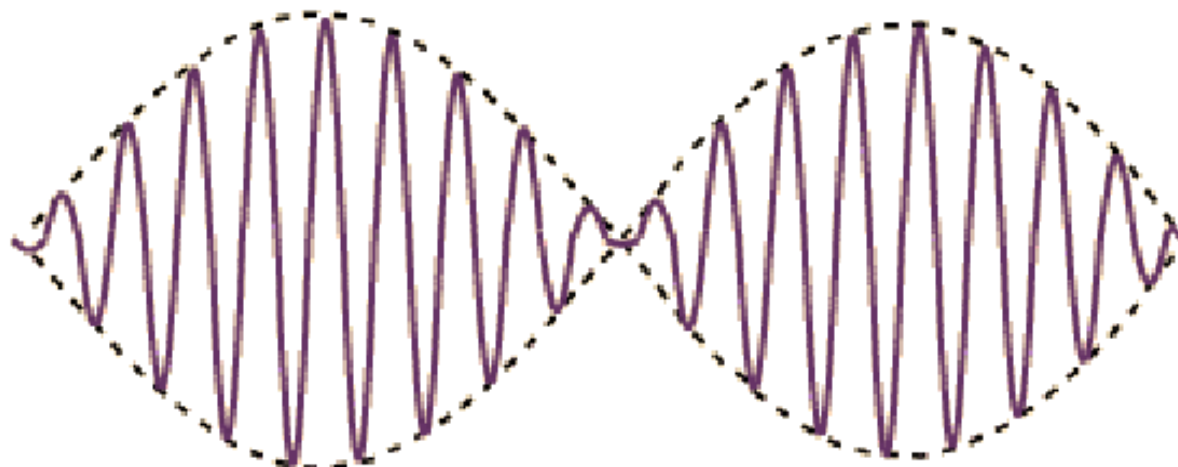
Πώς προκύπτουν οι  
διαφορές στην  
ένταση;

Πώς προκύπτουν  
οι διαφορές στην  
ένταση;

Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



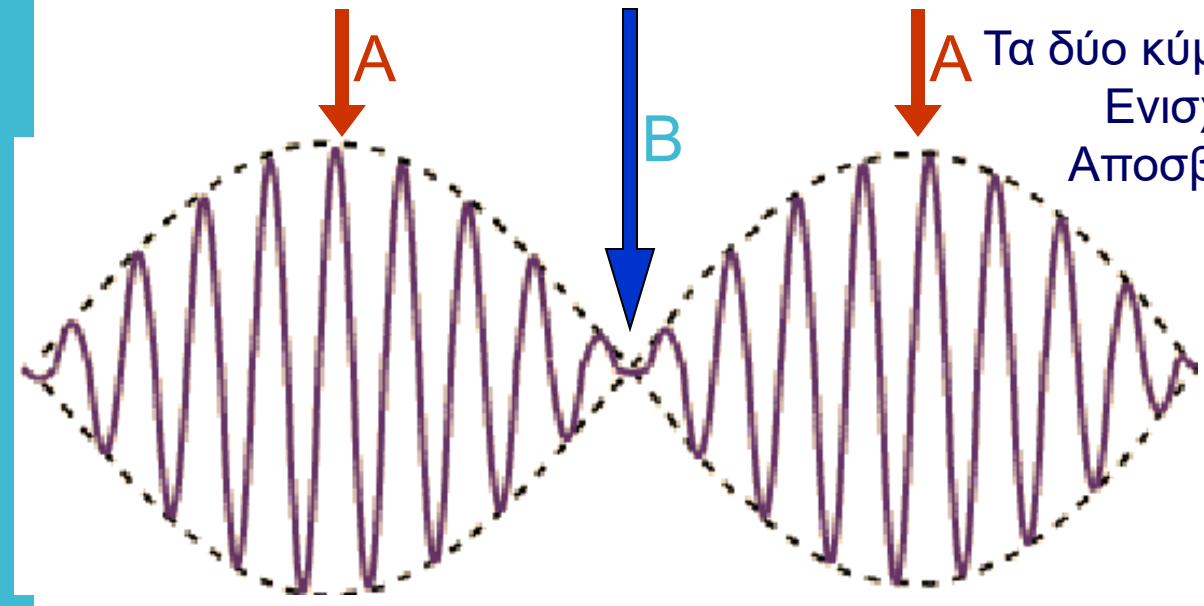
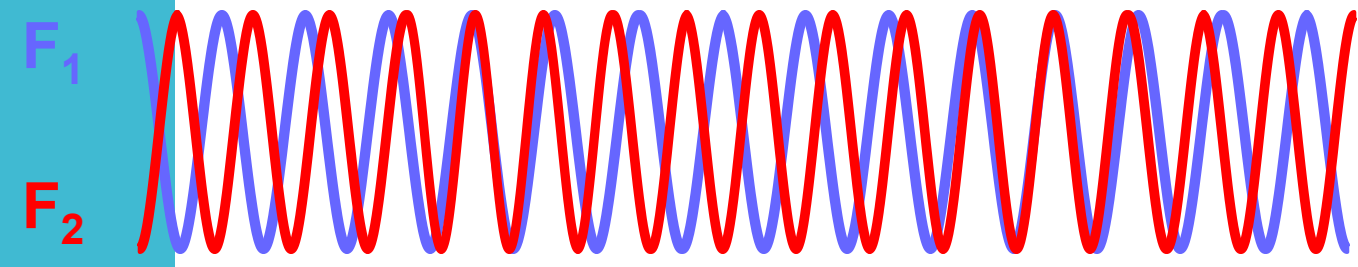
$$F_1 - F_2 = \Delta f$$



Πώς  
προκύπτουν  
οι διαφορές  
στην ένταση;

$$F_1 - F_2 = \Delta f$$

Ακτινοβολία αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$

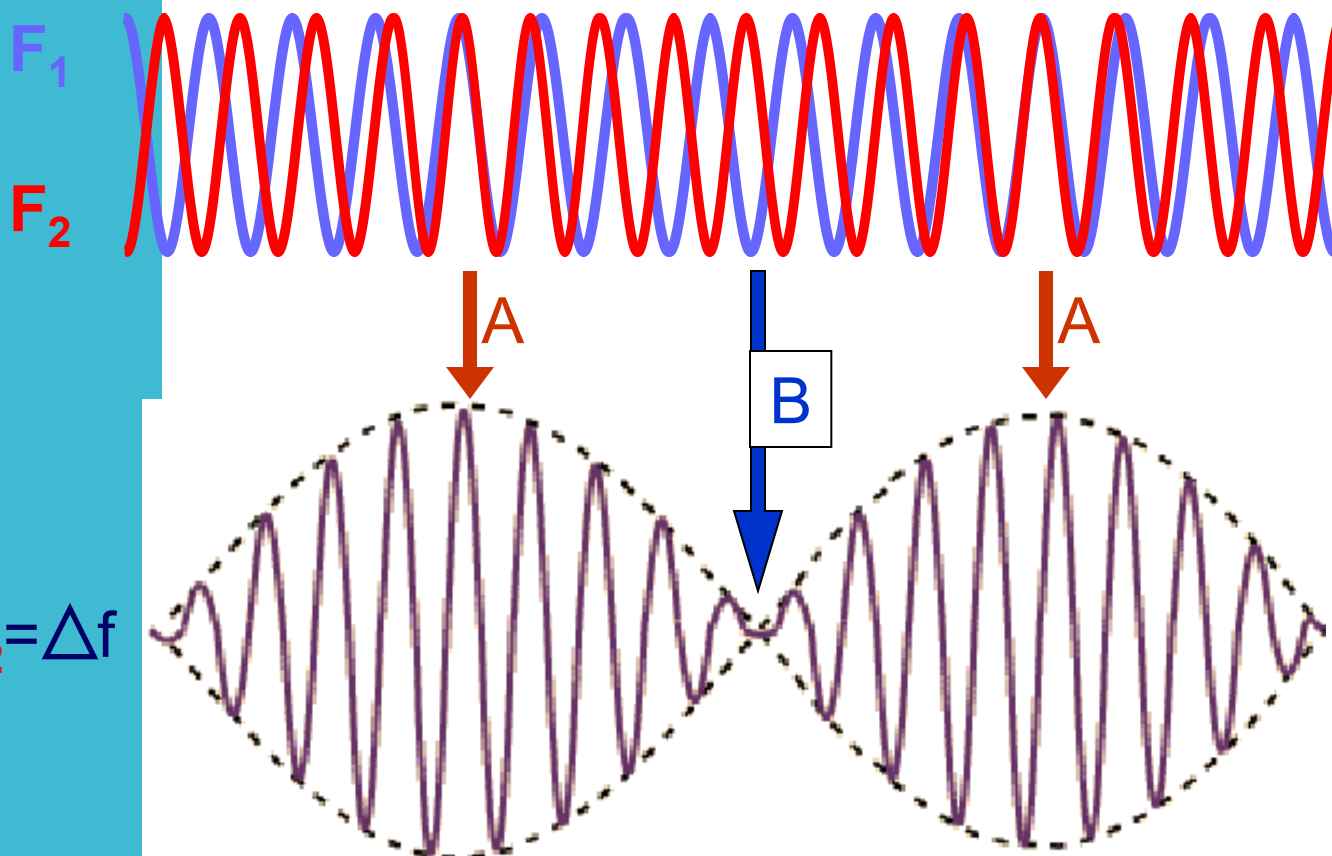


Τα δύο κύματα συμβάλλουν  
Ενισχυτικά **A** και  
Αποσβεστικά στο **B**

Πώς  
προκύπτουν  
οι διαφορές  
στην ένταση;

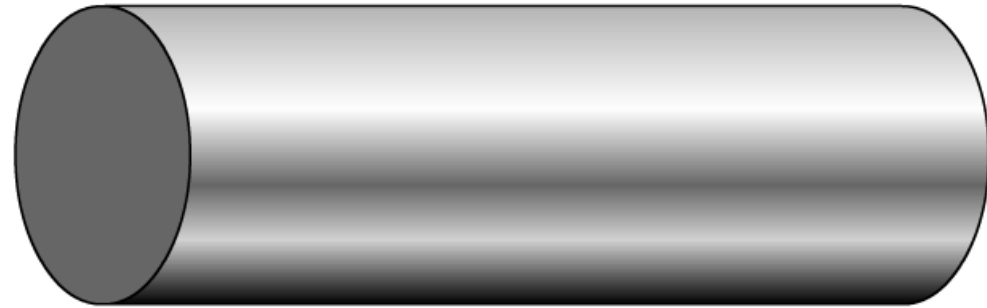
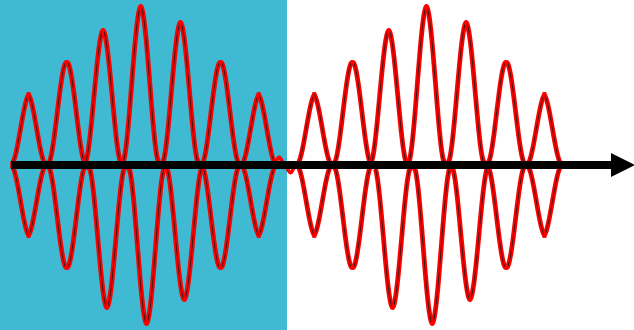
$$F_1 - F_2 = \Delta f$$

Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



Τα δύο κύματα  
συμβάλλουν  
Ενισχυτικά στο  
**A** και  
αποσβεστικά  
στο **B**

Η συμβολή παράγει δέσμη η οποία έχει πολύ μικρότερη  
συχνότητα ίση προς τη διαφορά  $F_1 - F_2$



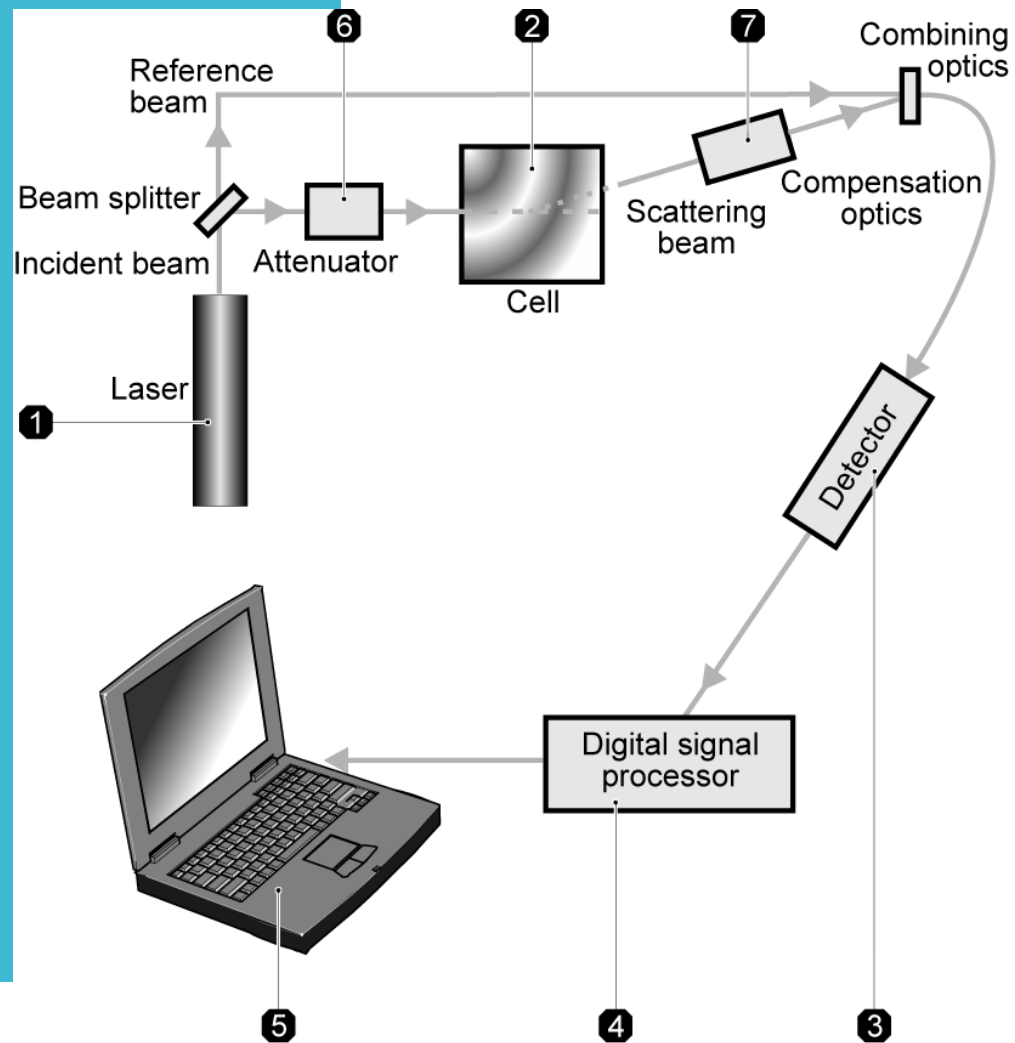
Η συχνότητα της ακτινοβολίας αυτής εισέρχεται στον ανιχνευτή

Η μεταβολές της έντασης της εισερχόμενης συχνότητας μεταφέρονται στον ανιχνευτή

## Προσδιορισμός του προσήμου της μετατόπισης Doppler

- Το πρόσημο της μετατόπισης Doppler προσδιορίζεται με σύγκριση της συχνότητας της ακτινοβολίας συμβολής με μια συχνότητα αναφοράς
- Η συχνότητα αναφοράς δημιουργείται από την αλληλεπίδραση μιας από τις ακτίνες laser με ένα ταλαντούμενο κάτοπτρο
- Η κινητικότητα των σωματιδίων σε εφαρμοζόμενο πεδίο έχει ως αποτέλεσμα την πρόκληση μετατόπισης της συχνότητας σε σύγκριση με τη συχνότητα αυτή (320 Hz)
- Η μετατόπιση αυτή δίδει ένα μοναδικό μέτρο του προσήμου του δυναμικού  $\zeta$

## ➤ Phase Analysis Light Scattering (PALS)



- ❑ Η ακτίνα αναφοράς δρομολογείται γύρω από την κυψελίδα
- ❑ Η διάταξη απόσβεσης (attenuator) ρυθμίζει την ένταση της σκεδαζόμενης ακτίνας η οποία περνάει μέσα από το δείγμα
- ❑ Είναι δυνατή η μέτρηση δειγμάτων μεγάλου εύρους συγκεντρώσεων

# Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΖΗΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΔΡΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

Όταν το δυναμικό ζ είναι **υψηλό**, οι απωστικές ηλεκτρικές δυνάμεις υπερβαίνουν τις ελκτικές δυνάμεις Van der Waals. Τα σωματίδια που διασπείρονται με αυτόν τον τρόπο χαρακτηρίζονται ως αποδιασπαρμένα (deflocculated) ή λέμε ότι το **αιώρημα είναι σταθερό**.

Το δυναμικό ζ **μπορεί να μειωθεί** με την προσθήκη ιόντων αντίθετου φορτίου, τα οποία εξουδετερώνουν το επιφανειακό δυναμικό.

Σε μια συγκεκριμένη συγκέντρωση των προστιθέμενων ιόντων, οι ηλεκτρικές δυνάμεις μειώνονται αρκετά ώστε οι ελκτικές δυνάμεις να υπερισχύσουν. Αυτό επιτρέπει στα σωματίδια να πλησιάσουν μεταξύ τους και να σχηματίσουν χαλαρά συσσωματώματα που ονομάζονται κροκίδες (flocs). Η συνεχής προσθήκη του κροκιδωτικού παράγοντα μπορεί να αντιστρέψει τη διαδικασία, εάν προστεθεί σε αρκετά υψηλή συγκέντρωση ώστε το ζήτα δυναμικό **να αυξηθεί ξανά, αλλά προς την αντίθετη κατεύθυνση**.

# Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ ΖΗΤΑ ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ ΣΤΗ ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ ΤΩΝ ΑΔΡΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

ΚΟΛΛΟΙΔΕΙΣ ΔΙΑΣΠΟΡΕΣ

Το ζήτα δυναμικό αποτελεί έναν σημαντικό και εύκολα μετρήσιμο δείκτη της σταθερότητας των κολλοειδών διασπορών.

- Το μέγεθος του ζήτα δυναμικού δείχνει τον βαθμό ηλεκτροστατικής άπωσης μεταξύ γειτονικών, ομοίως φορτισμένων σωματιδίων μέσα στη διασπορά.
- Για μόρια και σωματίδια αρκετά μικρού μεγέθους, **υψηλό ζήτα δυναμικό** προσδίδει σταθερότητα, δηλαδή το διάλυμα ή η διασπορά αντιστέκεται στη συσσωμάτωση.
- Όταν το ζήτα δυναμικό είναι μικρό, οι ελκτικές δυνάμεις μπορεί να υπερνικήσουν τις απωστικές, με αποτέλεσμα η διασπορά να διασπαστεί και να κροκιδωθεί.

Έτσι:

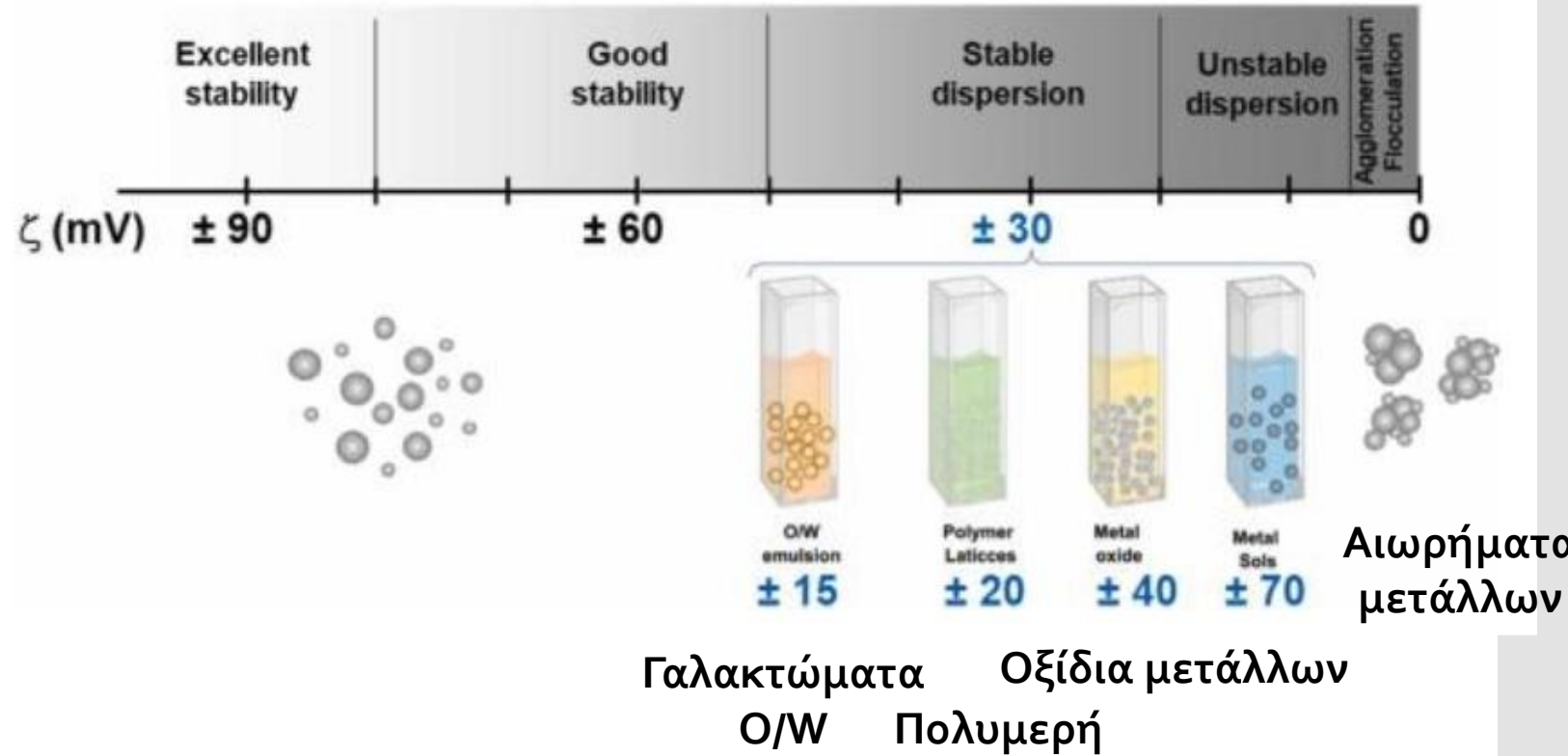
- Κολλοειδή με **υψηλό ζήτα δυναμικό** (θετικό ή αρνητικό) είναι **ηλεκτρικά σταθεροποιημένα**.
- Κολλοειδή με **χαμηλό ζήτα δυναμικό** τείνουν να **συγκολλώνται** ή να **κροκιδώνονται**

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ  
ΖΗΤΑ  
ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ  
ΣΤΗ  
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ  
ΤΩΝ  
ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ  
ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

<b>MAGNITUDE OF ZETA POTENTIAL(mV)</b>	<b>STABILITY BEHAVIOUR</b>
0 to 5	Rapid coagulation or flocculation
10 to 30	Incipient instability
30 to 40	Moderate stability
40 to 60	Good stability
>61	Excellent stability

Ο ΡΟΛΟΣ ΤΟΥ  
ΖΗΤΑ  
ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ  
ΣΤΗ  
ΣΤΑΘΕΡΟΤΗΤΑ  
ΤΩΝ  
ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ  
ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

Σταθερότητα διασπορών κολλοειδών  
σωματιδίων ανάλογα με την αντίστοιχη  
τιμή του δυναμικού ζ.



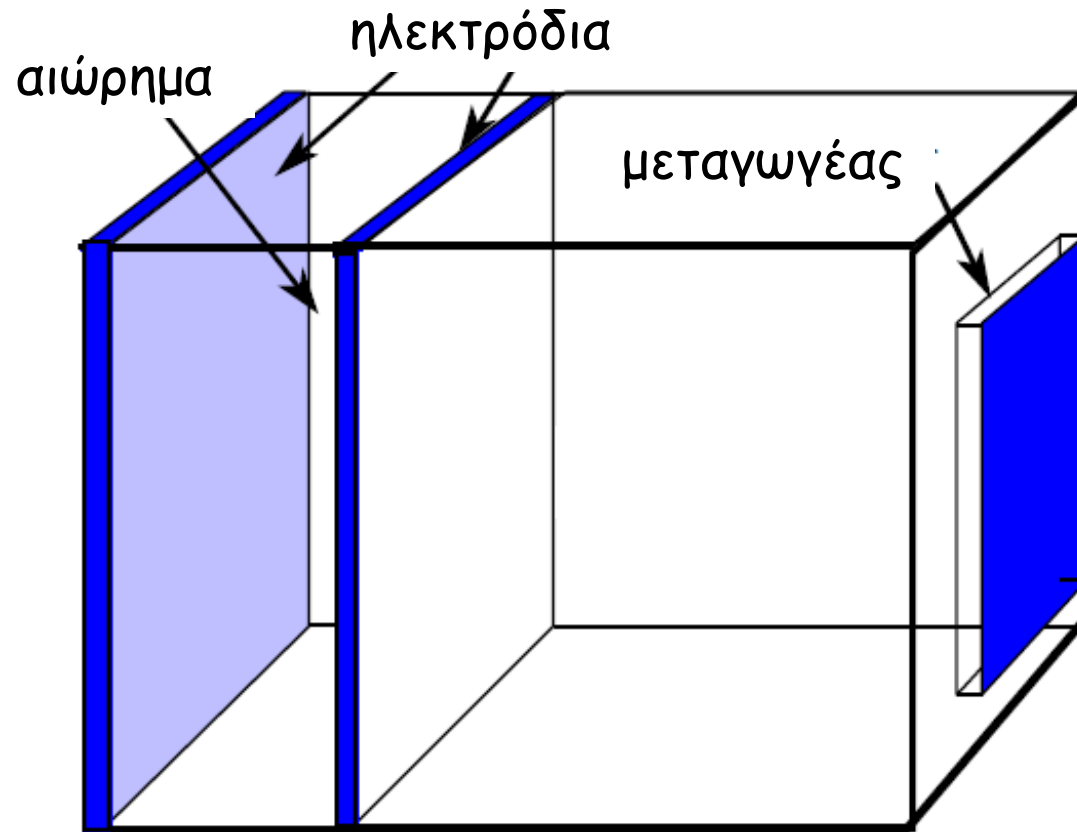
## Coagulation in the human blood system

	Numerical "Grade" (arbitrary)	"Degree" of Clump (Observed in Sclera)	Probable ZP of Red Blood Cells (in situ) mV
A low Zeta Potential will cause blood cells to clump together.	0	Absent	-17
	1	Slight	-16
	2	Moderate	-15
	3	Significant	-14
	4	Heavy	-13
	5	Very Heavy	-12
	6	Terminal (death)	-11
	8	Fluid gel (5 min.)	-7
	10	Rigid gel (10 min.)	-7

S. No	Title	Inventor	Year
1	Zeta potential at extracellular vesicles: Towards understanding the attributes that determine colloidal stability.	G.Midekessa, K. Godakumara Jord	2020
2	Expermental methods in chemical engineering zeta potential	CN Lunardi, AJ Gomes, Fsrocha	2021
3	Zeta potential changing nanoemulsion impact at PEG_ - Corona on phosphate cleavage	Szaichik, Cstenbring, M Jelkmann	2020
4	Effect at isotonic solution and peptide adsorption on zeta potential of porous silicon nanoparticle drug delivery formulation	M. Kaasalwnen, E. Makila, J Rikonen	2012
5	Influence of metal oxide nanoparticle concentration on their zeta potential	R Tantra, P schulze, P Guincey	2010
6	Effect of zeta potential on the properties of nano-drug delivery system	S Honry, F Zahir	2013
7	Development and <i>in-vitro</i> evaluation of zeta potential changing self emulsifying drug delivery system for enhanced mucus	W Suchaoin, IP desousa, K Nelsomboon	2016
8	Zeta potential changing self emulsifying drug delivery system containing phosphorylated polysaccharides	J Grienser, S Burticher, S Koler, I Nardin	2017
9	Self emulsifying drug delivery system containing their zeta potential via a flip-flop mechanism	E Salimi, B Le-Vinh, F Zahir Jouzdani	2018
10	Zeta potential changing self-emulsifying drug delivery system: A promising strategy to sequentially overcome mucus and epithelial barrier	I Nazir, A Furst, N Lupo, A Hupfauf, R Gust.	2019
11	Phosphorylated PEG-emulsifier: Powerful tool for development of zeta potential changing self-emulsifying drug delivery system	JD Wolf, M Kurpiers, RX Golz, S Zaichik	2020

# Ηλεκτροακουστική Μέθοδος Μέτρησης Δυναμικού ζ

Δημιουργία ηλεκτρικού πεδίου 100  
volt/cm 0.2 - 20 MHz



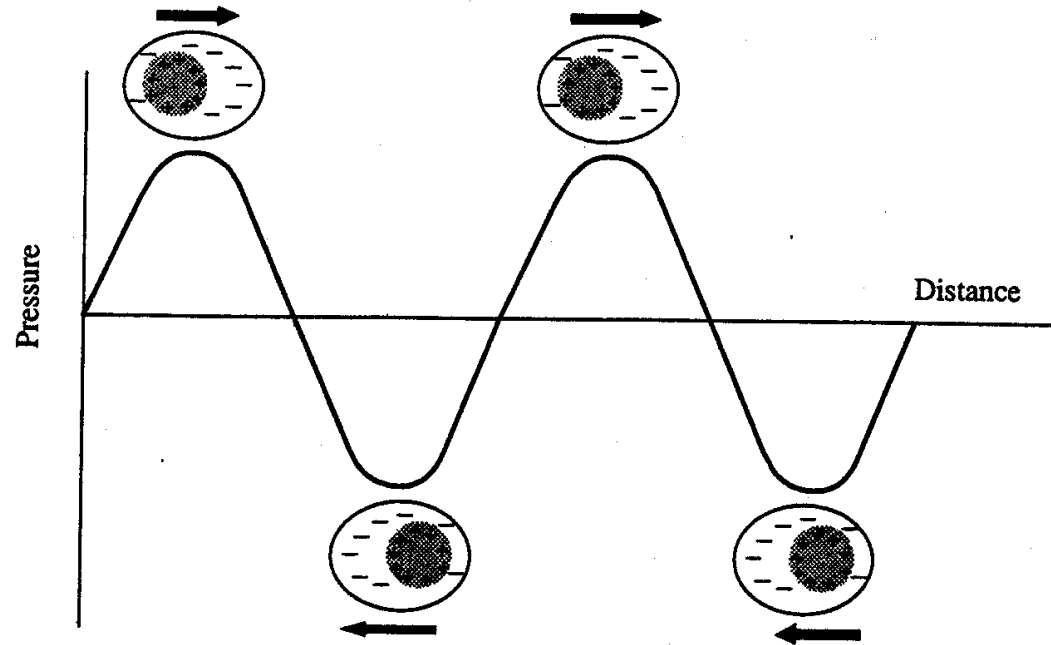
Το ηλεκτρικό πεδίο αναγκάζει τα σωματίδια να ταλαντώνονται με την ίδια συχνότητα. Εντός του αιωρήματος οι ταλαντώσεις αυτές αλληλοαναιρούνται αλλά κοντά στα ηλεκτρόδια δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο με αποτέλεσμα να δημιουργείται ηχητικό κύμα.

## Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (1)

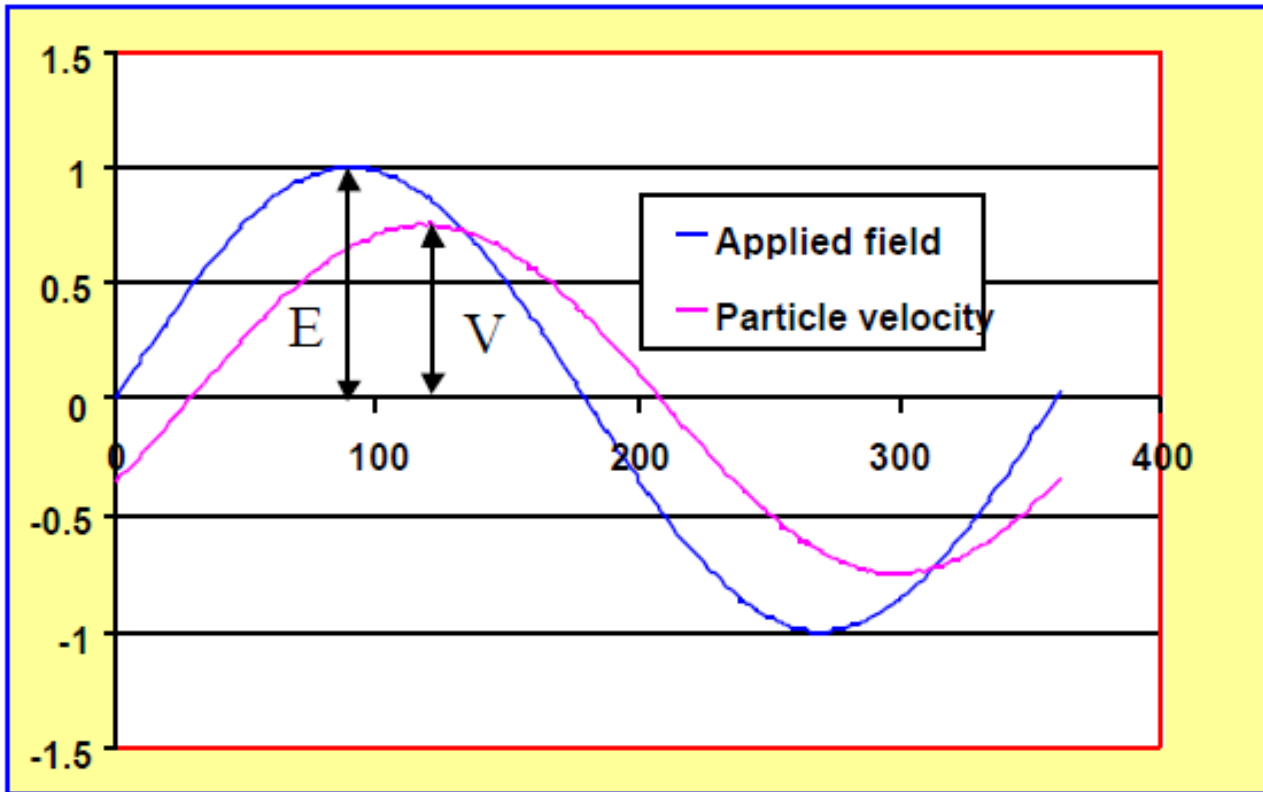
- Εφαρμογή ακουστικών σημάτων υψηλής συχνότητας (μέχρι 15MHz)
- Κίνηση των σωματιδίων και των ιόντων στις διπλοστοιβάδες των με την ίδια συχνότητα – διαφορετικό εύρος κίνησης
- Δημιουργία διπόλων
- Δυναμικό δόνησης διπόλων κολλοειδών σωματιδίων (Colloid vibration potential)
- Εφαρμογή εναλλασόμενου ηλεκτρικού πεδίου δημιουργεί ακουστικά σήματα (πιεζοηλεκτρικοί κρύσταλλοι) : Electrokinetic Sonic Amplitude (ESA) effect
- Εφαρμογή σε πυκνά και αδιαφανή αιωρήματα (χρώματα, μελάνια, πυκνά αιωρήματα – χαρτοποιία, επεξεργασία ορυκτών, κεραμικά)

# Ηλεκτροακουστική

## Μέθοδος (2)



- Μέτρηση της διαφοράς φάσης
- Προσδιορισμός του μέσου μαζικού μεγέθους των σωματιδίων
- Εκτίμηση του φορτίου του σωματιδίου



Η ταχύτητα του σωματιδίου,  $V$ , στην περίπτωση αυτή έχει διαφορά φάσης σε σχέση με το πεδίο  $E$  κατά περίπου  $30^\circ$

# Ηλεκτροακουστική

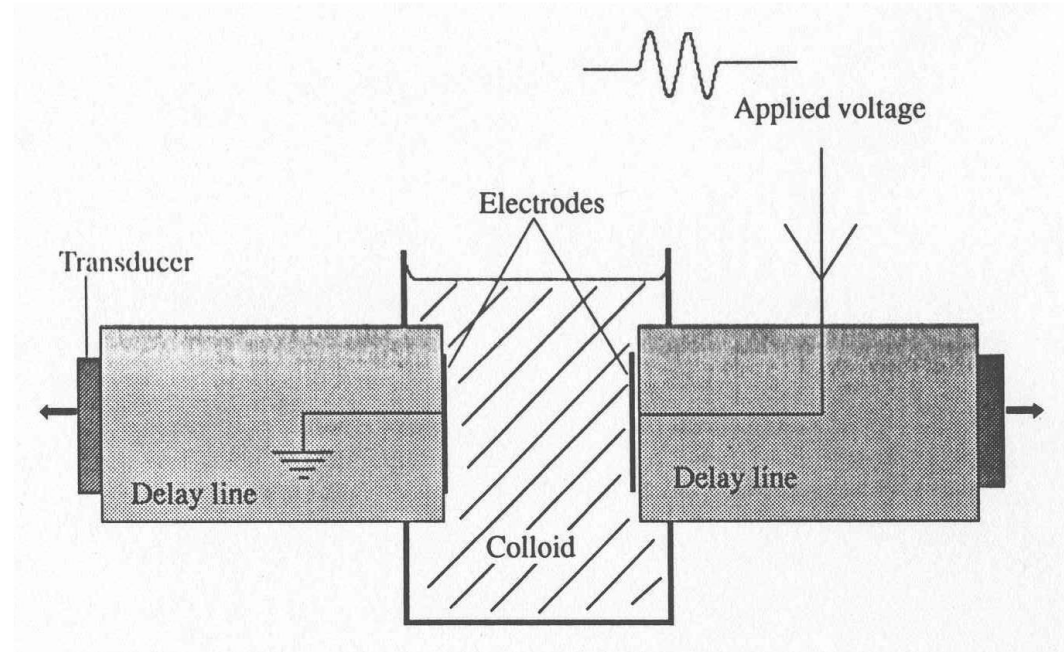
## Μέθοδος (3)

- Το μέγεθος του δυναμικού δόνησης είναι ανάλογο της κινητικότητας των σωματιδίων
- Προσδιορισμός της δυναμικής κινητικότητας
- Για σωματίδια μεγαλύτερα από 0.1μm, η κινητικότητα είναι συνάρτηση της συχνότητας
- Προσδιορισμός της κατανομής της κινητικότητας και του μεγέθους των σωματιδίων
- Τροποποιημένη εξίσωση Smoluchowski (δυναμική κινητικότητα)

$$\mu_d = (\epsilon\zeta/\eta)G(\omega a^2 / \nu)$$

$\nu$ : κινηματικό ιξώδες  $= \eta/\rho$ ,  $a$ : ακτίνα σωματιδίου,  
 $G$ : συντελεστής για δυνάμεις αδρανείας,  $\omega$   
συχνότητα κύματος

## Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (4)



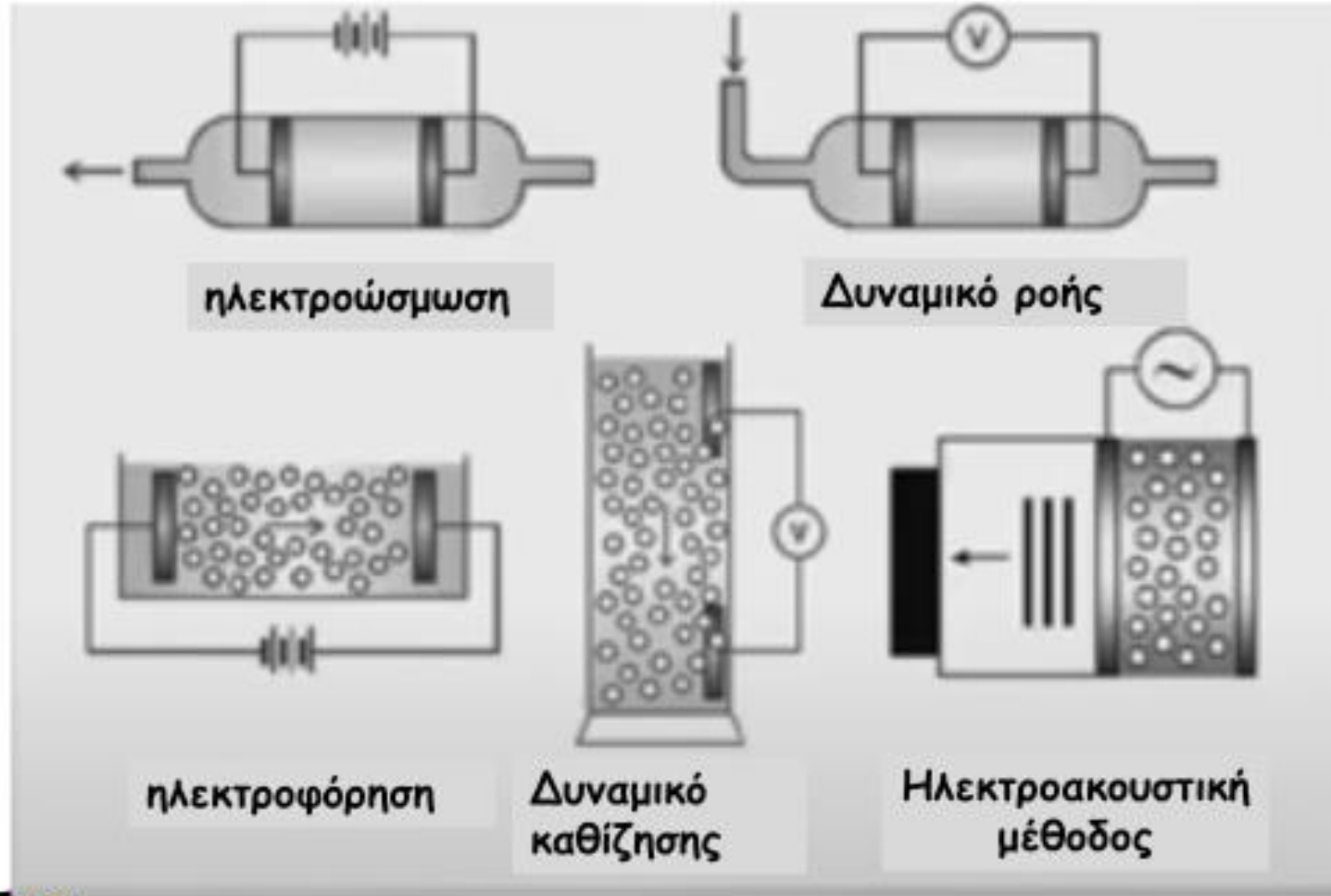
- Φαινόμενο ESA [Ηλεκτροακουστικό φαινόμενο] (τροποποιημένη τεχνική)
- Πλεονεκτήματα :
  - Πυκνά και/ή Αδιαφανή δείγματα
  - Δεν χρειάζεται αραιώση των δειγμάτων
  - On-line μετρήσεις



Η **εξωτερική δύναμη πεδίου** παράγει ένα δίπολο λόγω της παραμόρφωσης της ιοντικής ατμόσφαιρας γύρω από την επιφάνεια του σωματιδίου και, παρόλο που το ένα φαινόμενο είναι στατικό και το άλλο δυναμικό, τα αποτελέσματα παρουσιάζουν πολλές συσχετίσεις. Ο Marlow και οι συνεργάτες του περιγράφουν επίσης την επέκταση του φαινομένου CVP (Colloidal Vibration Potential) σε πιο συμπυκνωμένα εναιωρήματα και δείχνουν ότι μια διόρθωση μέσω κυτταρικού μοντέλου μπορεί να δώσει ικανοποιητική περιγραφή της συμπεριφοράς μέχρι **συγκεντρώσεις της τάξης του 30% κατ' όγκο**.

Robert J. Hunter, Review: Recent developments in the electroacoustic characterization of colloidal suspensions and emulsions, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **141** (1998) 37–65

# ΣΥΝΟΨΗ-ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ



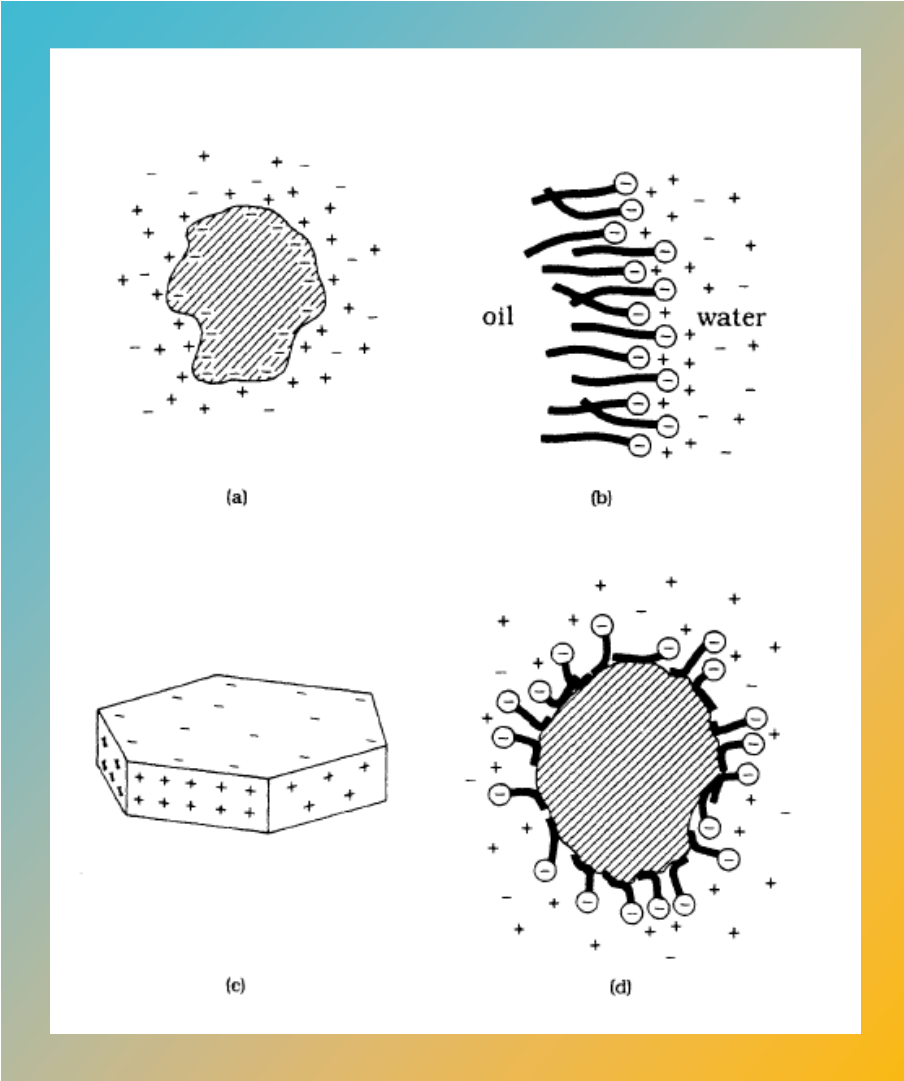
## Βιβλιογραφία

### **Calculation of zeta-potentials from electrokinetic data**

N. Spanos, P.G. Klepetsanis and P.G. Koutsoukos

Encyclopedia of Surface and Colloid Science

Marcel Dekker 2002

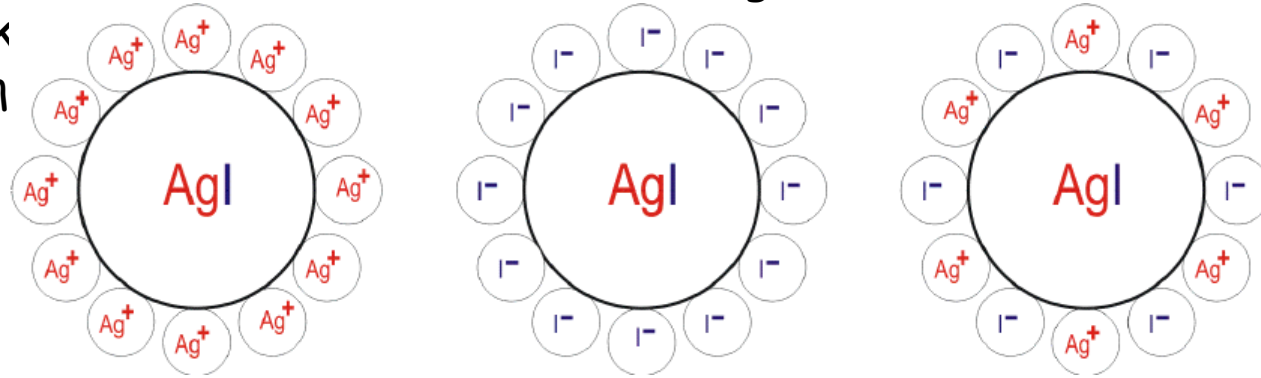


## Επιφανειακό φορτίο:

- ❖ (α) γύρω από κάθε σωματίδιο
- ❖ (β) σε ιοντισμένο μονόστρωμα ανιοντικών τασιενεργών, τα οποία έχουν προσροφηθεί στη διαφασική επιφάνεια ελαίου – νερού
- ❖ (γ) σε εξαγωγικό σωματίδιο πηλού σε χαμηλή τιμή pH (παρουσιάζεται μόνο το επί του σωματιδίου φορτίο)
- ❖ (δ) Διπλοστιβάδα, η οποία δημιουργείται από την προσρόφηση ανιοντικών τασιενεργών σε υδρόφοβη επιφάνεια.

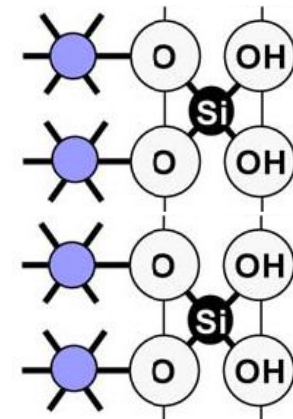
Τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν φορτίο επιφάνειας με την επιλεκτική προσρόφηση ή εκρόφηση ορισμένων ιόντων.

Αντιπροσωπευτικό μοντέλο είναι αυτό του  $\text{AgI}$  το οποίο είναι δυνατό να έχει θετική προσροφή

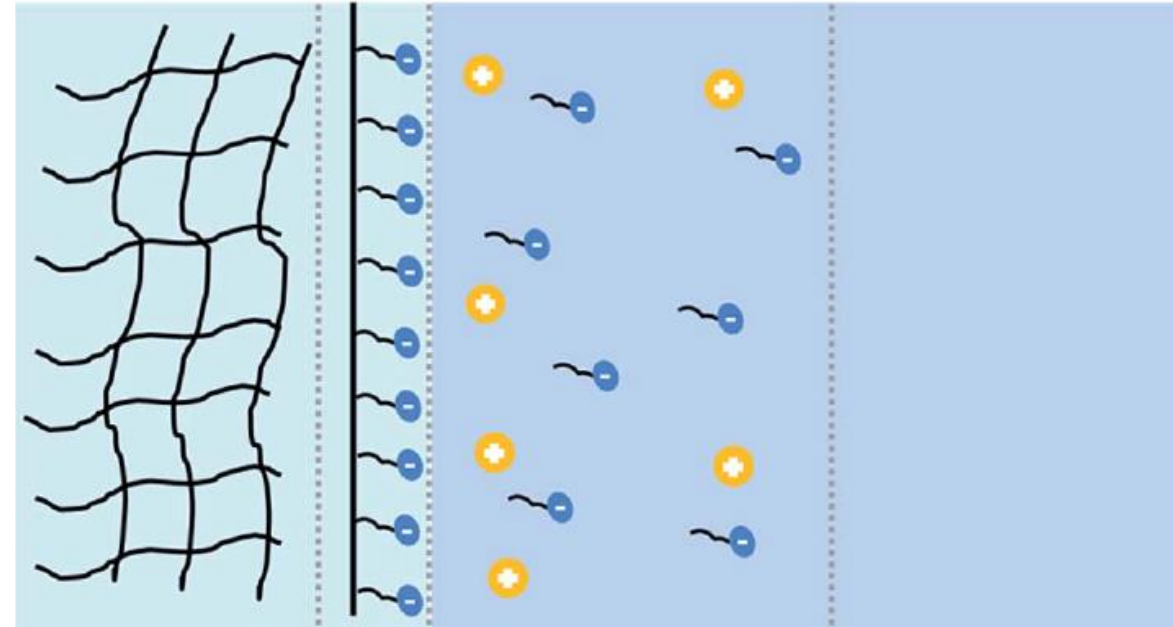


Τα οξίδια προσλαμβάνουν ή χάνουν πρωτόνια αποκτώντας με τον τρόπο αυτό θετικό ή αρνητικό φορτίο.

Το φορτίο αντιστάθμισης από την μεριά του ηλεκτρολύτη κατανέμεται με φθίνοντα τρόπο από το σωματίδιο προς το διάλυμα



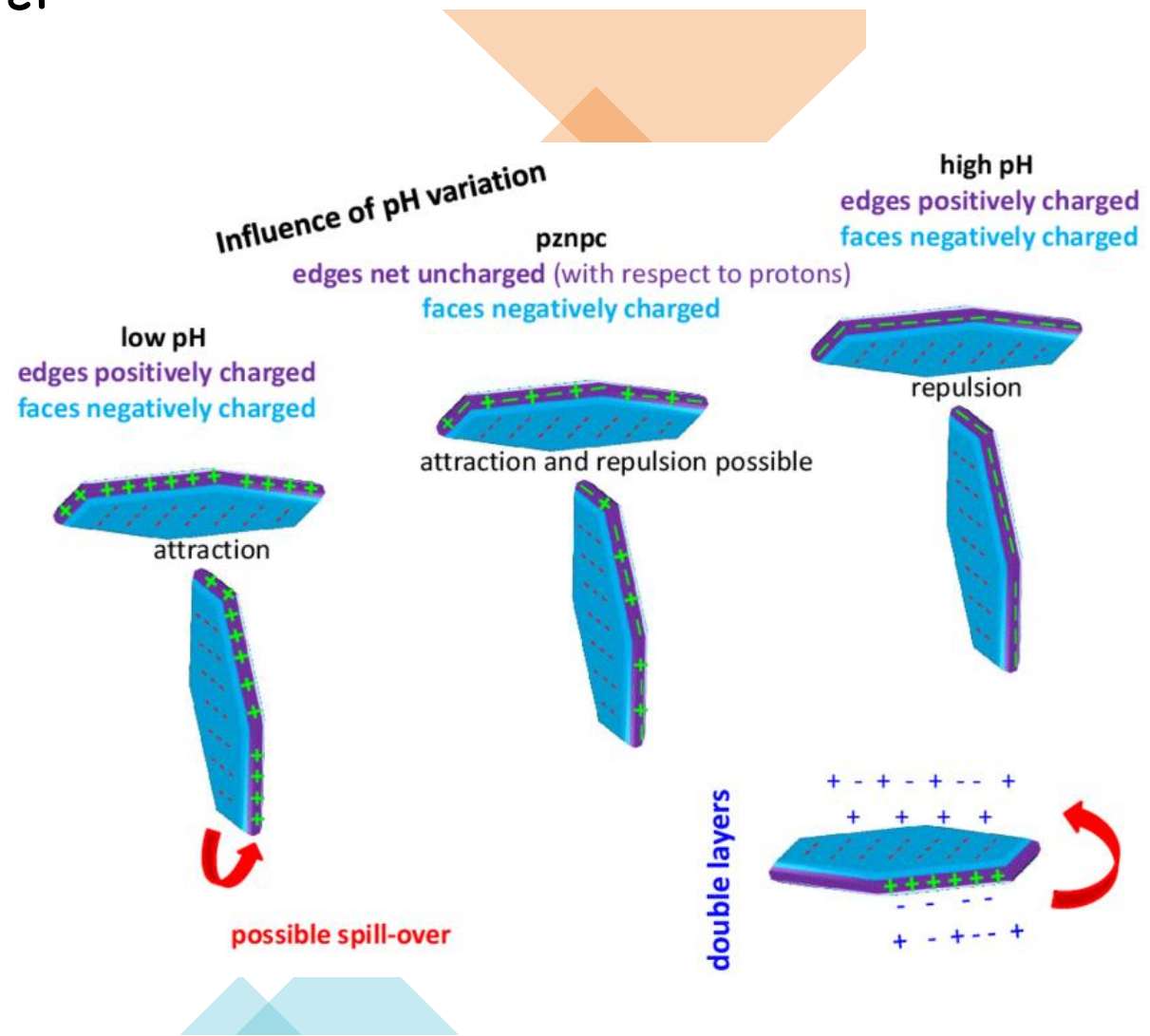
Η προτίμηση των υδρόφιλων ουρών των τασιενεργών (ανιοντικών) για την ελαϊκή φάση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικής διπλής στιβάδας. Αυτού του είδους οι ηλεκτρικές διπλές στιβάδες συναντώνται σε μερικά γαλακτώματα. Και στην διεπιφάνεια αέρα-νερού. Κινούσα δύναμη η άπωση των υδρογονανθρακικών αλυσίδων σε διεύθυνση αντίθετη προς εκείνη της υδατικής φάσης. Ιοντισμένα μονοστρώματα.



Μορφή μεικτής διπλοστιβάδας είναι αυτή που σχηματίζεται σε πηλούς. Στις ακμές υπάρχει φορτίο συγκρίσιμο με το αντίστοιχο των οξιδίων (σε χαμηλό pH οι ακμές έχουν θετικό φορτίο και στα επίπεδα είναι αρνητικό).

Στις επίπεδες έδρες το φορτίο προέρχεται από την ισομορφική υποκατάσταση στο εσωτερικό του στερεού (υποκατάσταση ιόντων  $Al^{3+}$  με ιόντα μικρότερου σθένους  $Mg^{2+}$ ).

Αυτού του είδους οι υποκαταστάσεις δημιουργούνται κατά το σχηματισμό των πετρωμάτων, λόγω περιορισμένης διαθεσιμότητας ορισμένων ιόντων. Η έλλειψη θετικού φορτίου γίνεται αντιληπτή ως αρνητικό φορτίο, το οποίο φαίνεται στις επίπεδες έδρες (μεγαλύτερες).



- ❑ Διπλοστιβάδα σχηματίζεται και με την προσρόφηση ανιοντικού τασιενεργού σε σωματίδιο το οποίο κατά τα άλλα μπορεί να στερείται ηλεκτρικού φορτίου, π.χ. άνθρακα σε νερό. Το γεγονός αυτό είναι ένα ισχυρό εργαλείο για τη σταθεροποίηση υδρόφοβων υλικών στο νερό
- ❑ Συνδυασμός περισσότερων του ενός μηχανισμών φόρτισης
- ❑ Π.χ. προσρόφηση τασιενεργών στην επιφάνεια AgI που ήδη έχει φορτίο. Η συνεισφορά ιόντων  $Ag^+$ ,  $I^-$  τασιενεργού, δεν είναι προσθετικές στο ηλεκτρικό φορτίο
- ❑ Μπορούμε να πάρουμε πληροφορίες για τη σχετική περίσσεια ενός είδους από την προσρόφηση μορίων με τη βοήθεια ηλεκτροστατικών αλληλεπιδράσεων (ηλεκτρορόφηση). Ο όρος περιορίζεται κυρίως στα οργανικά μόρια.

- ❖ Χαλαρωμένες διπλοστιβάδες: Όλες, πλην αυτών οι οποίες σχηματίζονται με ισομορφική υποκατάσταση
- ❖ Σχηματίζονται αυθόρμητα από την προσρόφηση ουσιών που έχουν φορτίο.
- ❖ Το φορτίο της επιφάνειας που προκύπτει, εξαρτάται, σύμφωνα με κάποια εξίσωση προσρόφησης από την συγκέντρωση των ειδών που καθορίζουν το φορτίο ( $pAg$  για  $AgI$ ,  $pH$  για οξίδια, συγκέντρωση τασιενεργού ( $\beta$ ))
- ❖ Το φορτίο το οφειλόμενο σε ισομορφική υποκατάσταση είναι **μη χαλαρωμένο ή πολωμένο**. Δεν μεταβάλλεται μεταβάλλοντας τη σύσταση των διαλυμάτων
- ❖ Ημιαγωγοί με εγγενή κενά πλέγματος ή με ενδοπλεγματικά ιόντα, ανάλογα με το βαθμό στον οποίο είναι δυνατό να χαλαρώσει το φορτίο
- ❖ Επιφάνειες με μεταβλητό φορτίο και επιφάνειες με σταθερό φορτίο

**TABLE 11.1** Examples of Charging Mechanisms that Lead to Charges at an Interface<sup>a</sup>

	Nature of the interface	
	Air-Water Mercury-Water Oil-Water	Solid-Water
Preferential adsorption of ions	+	+
Dissociation of surface groups	-	+
Isomorphic substitution	-	+
Adsorption of polyelectrolytes	+	+
Accumulation of electrons	+	+

*Source:* J. Lyklema, Fundamentals of Electrical Double Layers in Colloidal Systems. In *Colloidal Dispersions* (J. Goodwin, Ed.), Royal Society of Chemistry, London, 1982, pp. 47-70.

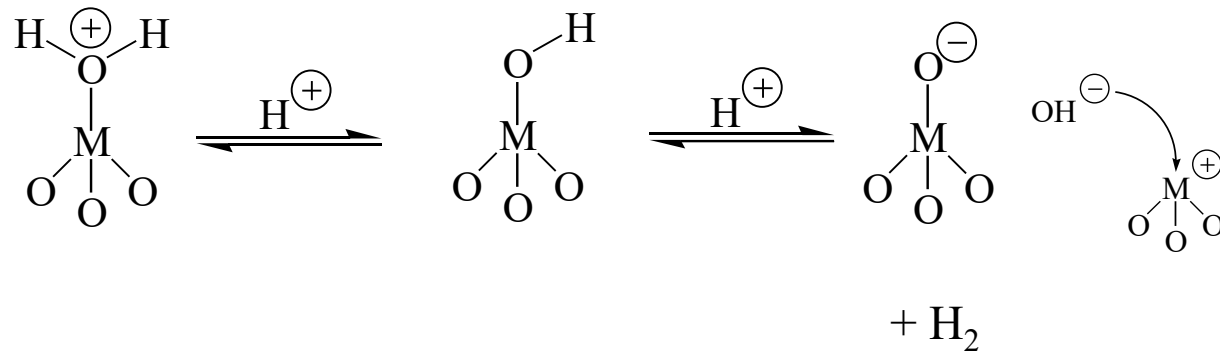
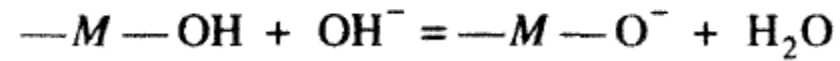
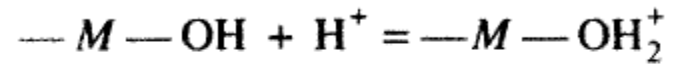
<sup>a</sup>The signs in the table indicate the sign of the acquired charges.

# 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 υδροξειδίων



## Ιοντισμός

- ❖ Το φορτίο των πρωτεϊνών οφείλεται κατά κύριο λόγο στον ιοντισμό των καρβοξυλομάδων και αμινομάδων, οπότε προκύπτουν ιόντα  $\text{COO}^-$  and  $\text{NH}_3^+$ .
- ❖ 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**.

- ❖ 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 σε 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  $\text{Fe}^{3+}$  τα οποία υπάρχουν στο διάλυμα. Αυτό συμβαίνει επειδή τα ιόντα  $\text{Fe}^{3+}$  είναι κοινά με το πλέγμα του σωματιδίου του  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ . Τα ιόντα  $\text{Fe}^{3+}$  τα οποία προσροφούνται προσδίδουν θετικό φορτίο στα σωματίδια.

- ❖ 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 με την παρουσία αρνητικής επιφανειακής περίσσειας ιόντων .
- ❖ Οι σχετικές 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.