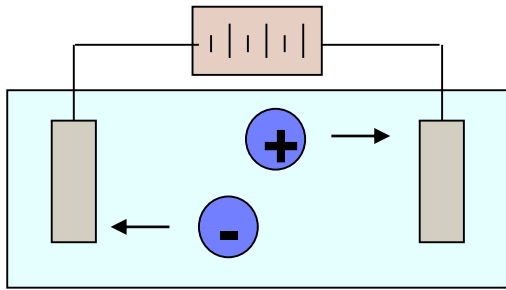




# CHM\_E\_B6 (και GCHM\_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα

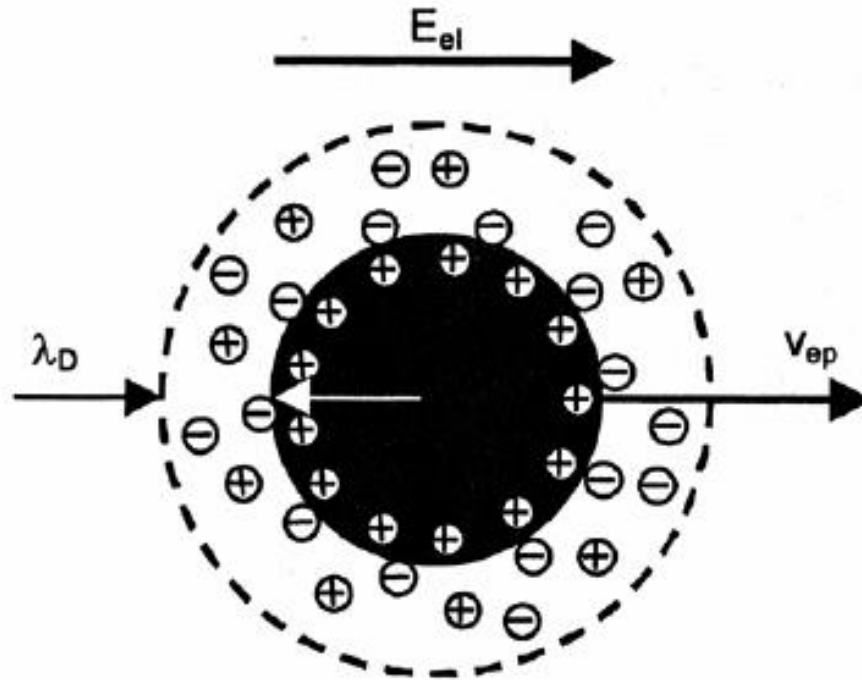


Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-24  
Μάθημα 9ο



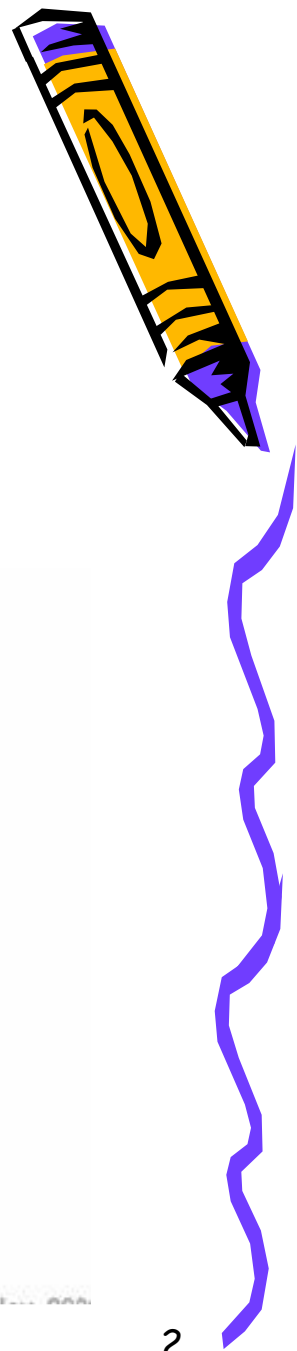
# Ηλεκτροφόρηση

Κατανομή φορτίων σε φορτισμένο σωματίδιο  
αιωρήματος κατά την ηλεκτροφόρηση



23/5/2024

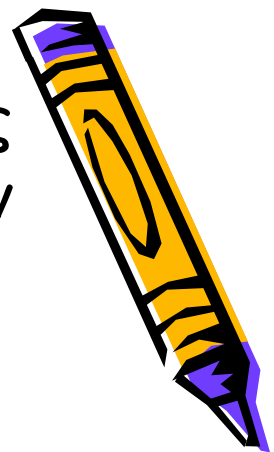
Αιωρήματα- Γαλακτώματα



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

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

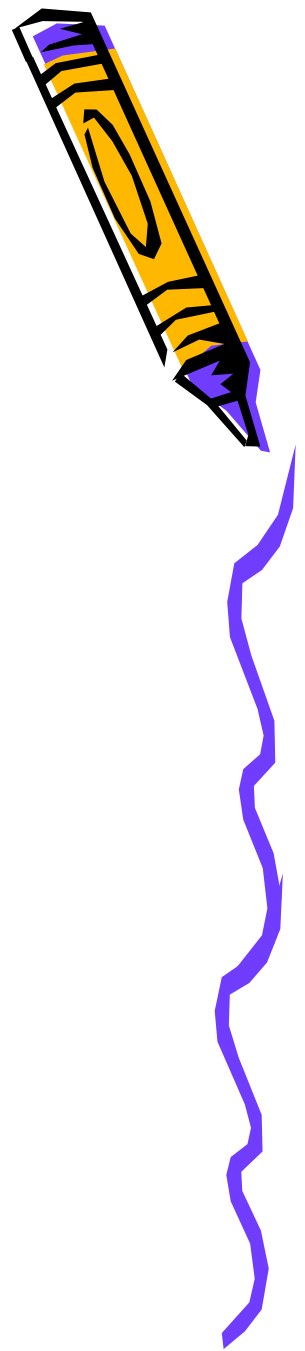
$U_E$  = ηλεκτροφορητική κινητικότητα

$\zeta$  = 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:

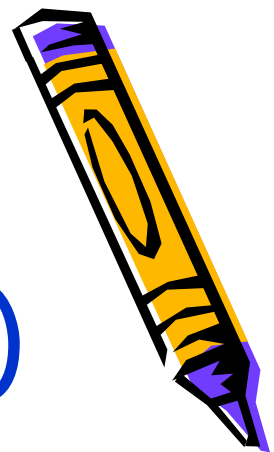
$$u = \frac{2}{3} \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{\mu} f(ka)$$

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 $f(ka)$

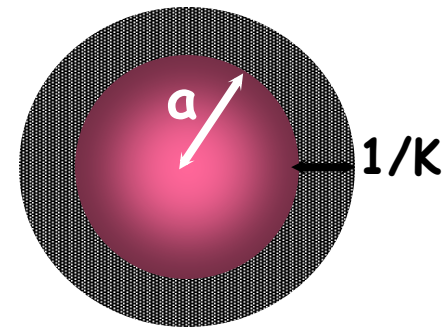
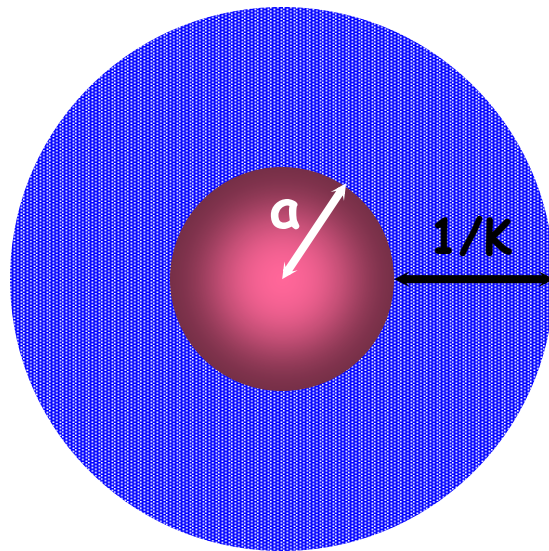
- Οι μονάδες της  $k$  είναι αντιστρόφου μήκους και η  $1/k = \text{"πάχος"}$  της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας (Μήκος Debye)
- $a =$  ακτίνα σωματιδίου
- $ka =$  ο λόγος της ακτίνας του σωματιδίου προς το πάχος της διπλοστιβάδας



# Συνάρτηση Henry $F(\kappa a)$

Μη-πολικό μέσο

Πολικό μέσο

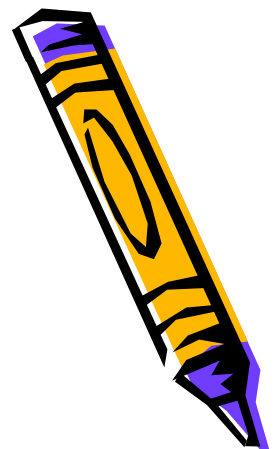


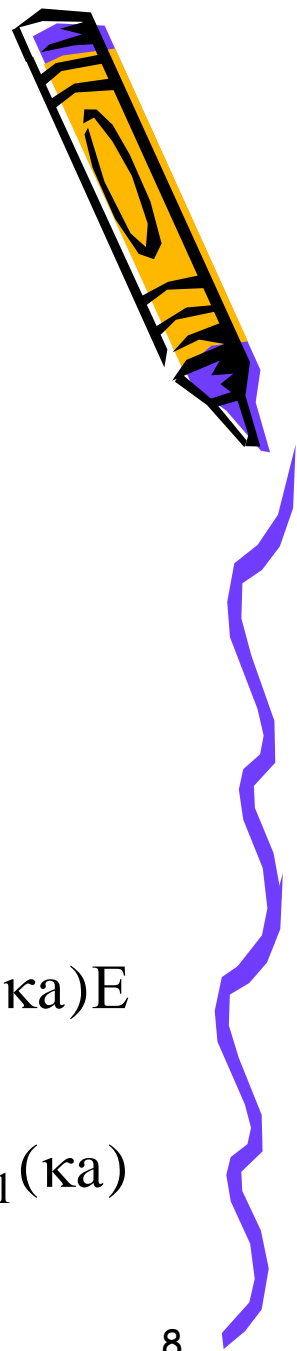
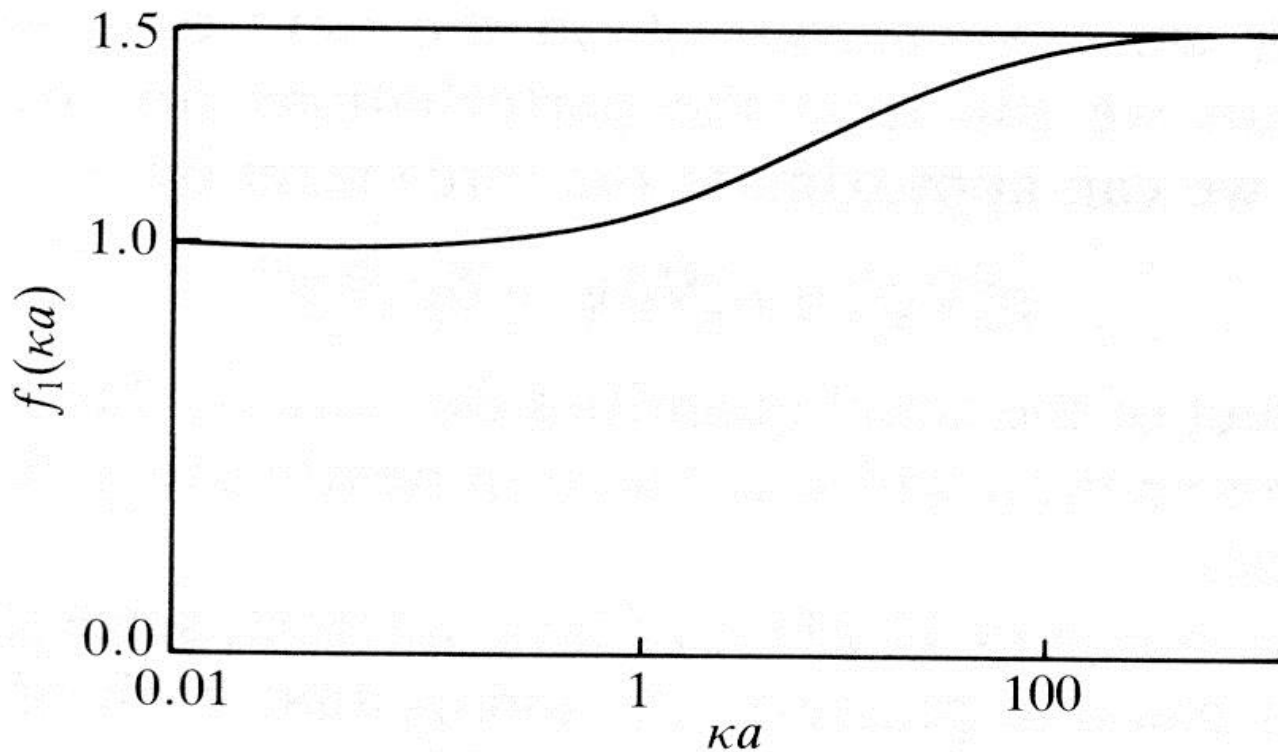
Προσέγγιση Huckel

Προσέγγιση Smoluchowski

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

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





$v$  = 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

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

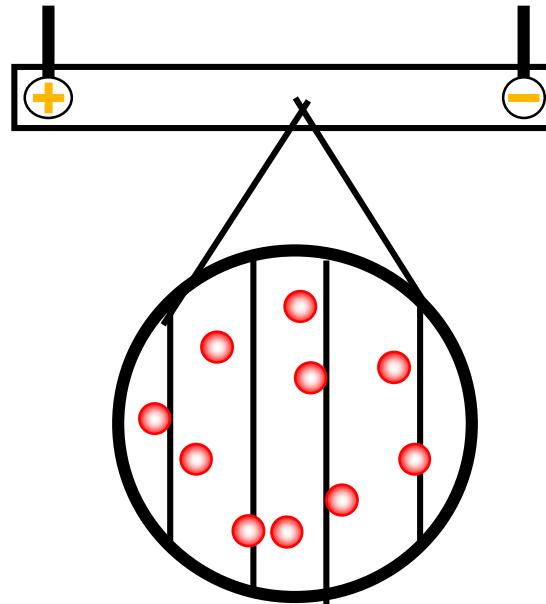
$$\mu_E = \frac{2\epsilon_r \epsilon_0 \zeta}{3\eta} f_1(ka)$$

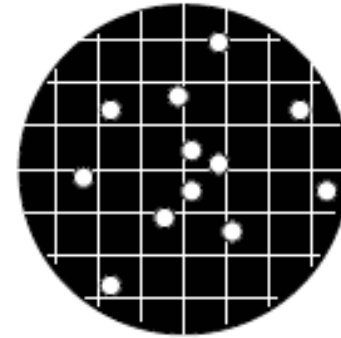
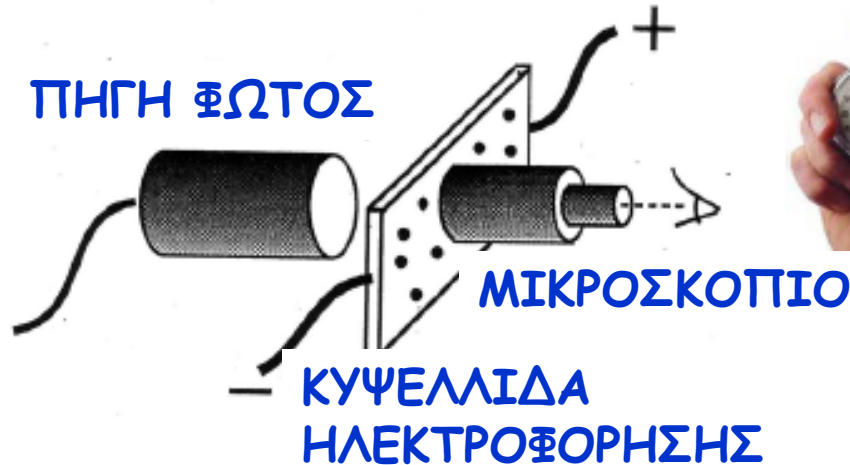
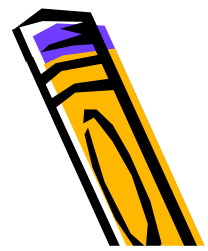


# Μέτρηση ηλεκτροφορητικής κινητικότητας



- 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





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

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

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

Smoluchowski equation

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

(big particle thin double layer)

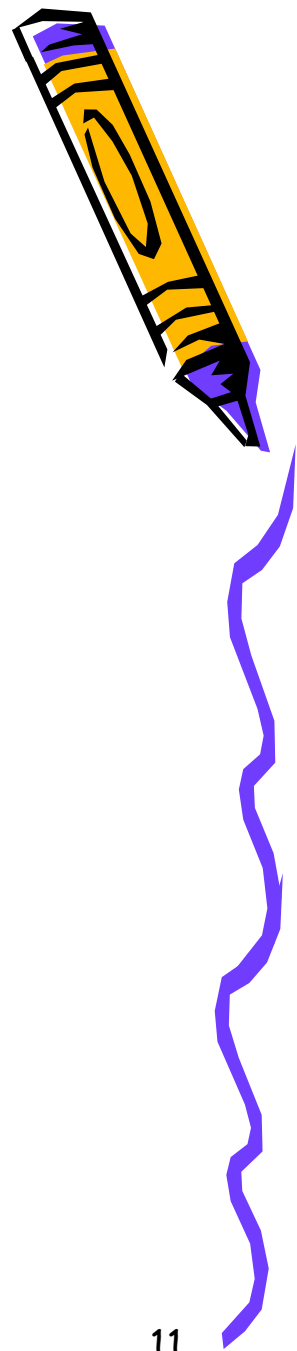
Hückel equation

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

(small particle thick double layer)



# Συσκευή μέτρησης ηλεκτροφορητικής κινητικότητας- δυναμικού ζ , RANK BROTHERS MK II



23/5/2024

Αιωρήματα- Γαλακτώματα

# 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



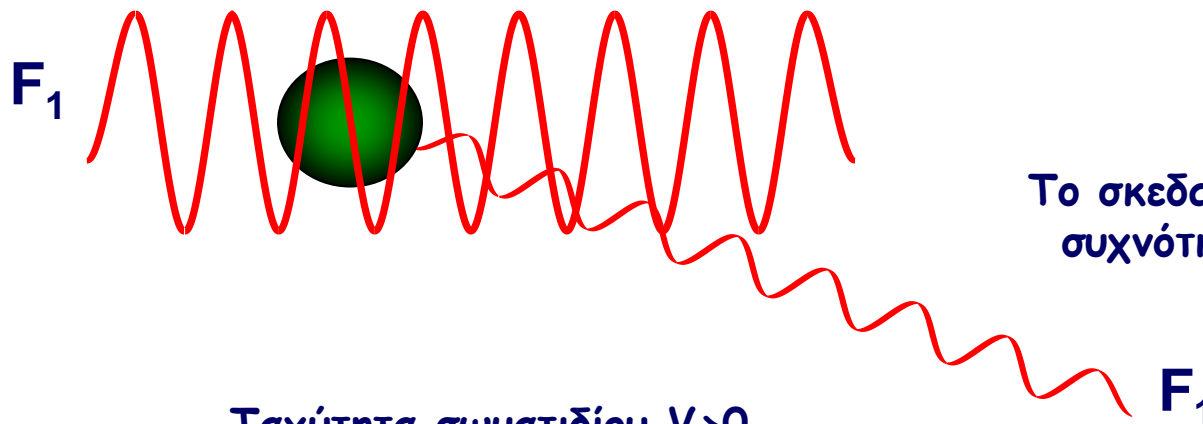
- Η ηλεκτροφόρηση Laser Doppler είναι τεχνική μέτρησης της κίνησης φορτισμένων σωματιδίων σε ηλεκτρικό πεδίο, με τη χρήση του γνωστού φαινομένου Doppler.
- Το φως που σκεδάζεται από κινούμενο σωματίδιο υφίσταται μετατόπιση συχνότητας



# Μέτρηση δυναμικού $\zeta$ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

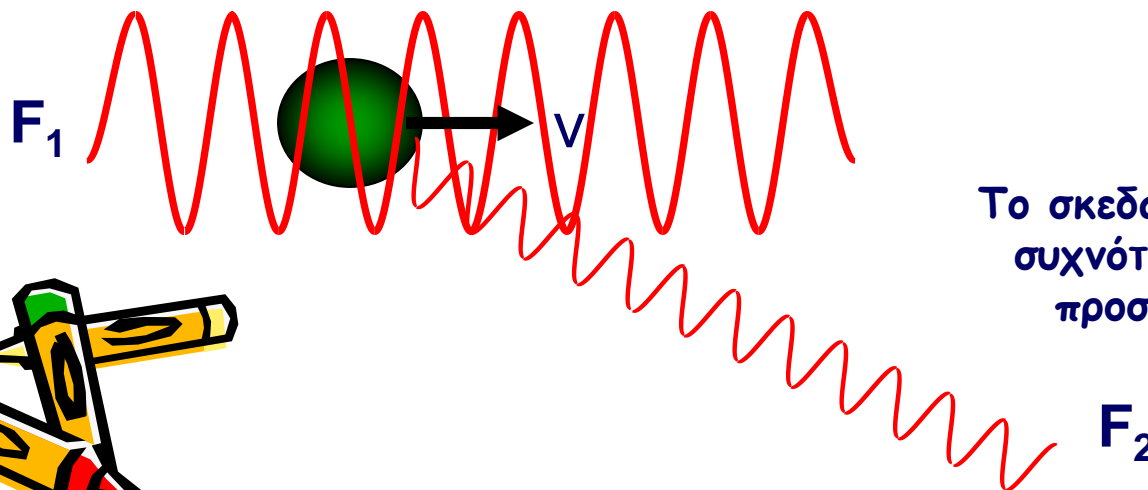


Ταχύτητα σωματιδίου  $V=0$



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

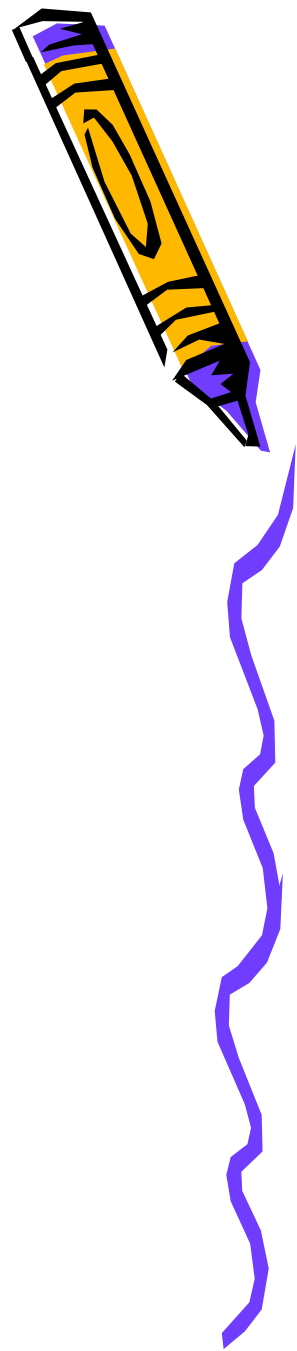


# Μέτρηση δυναμικού ζ με Ηλεκτροφόρηση Laser Doppler

- Επειδή η συχνότητα του φωτός είναι πολύ υψηλή ( $10^{14}$ 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
- Η σκεδασζόμενη από τα σωματίδια φως συνδέεται με την ακτίνα αναφοράς και δημιουργούνται διαφορές στην ένταση



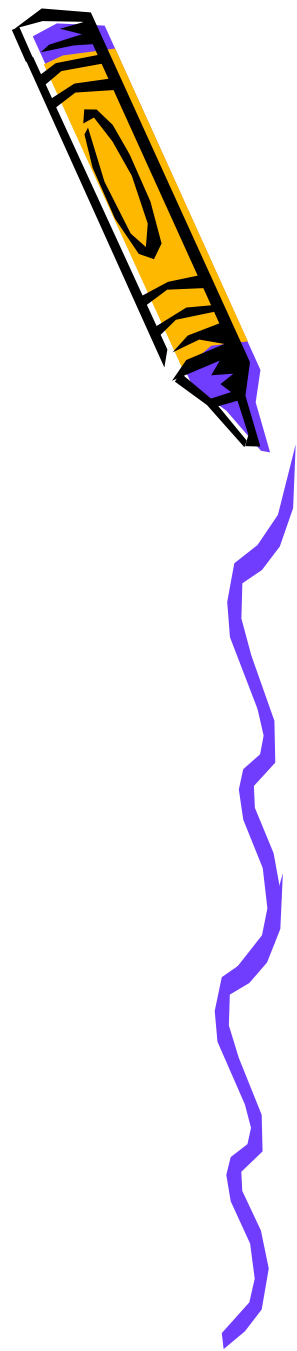
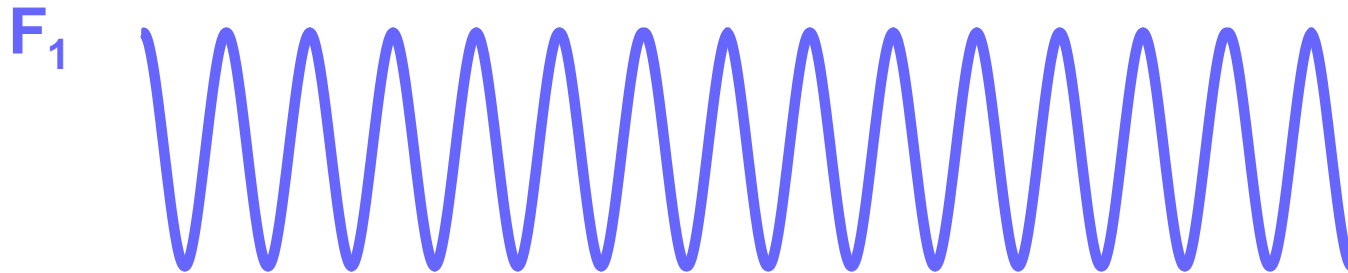
Πώς προκύπτουν οι  
διαφορές στην ένταση;





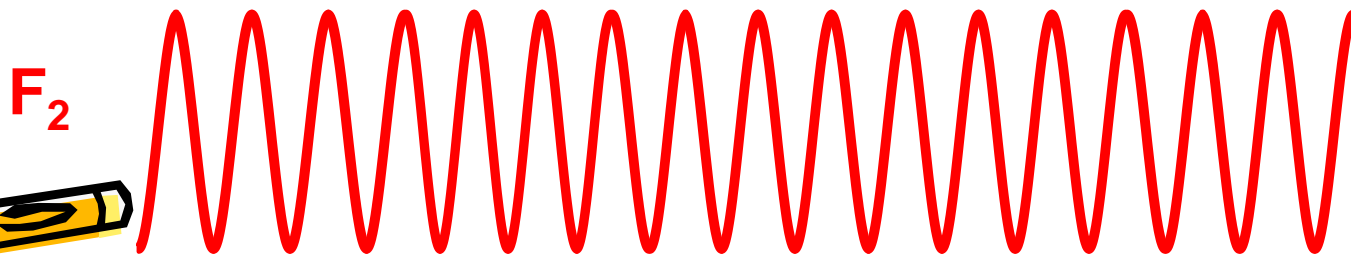
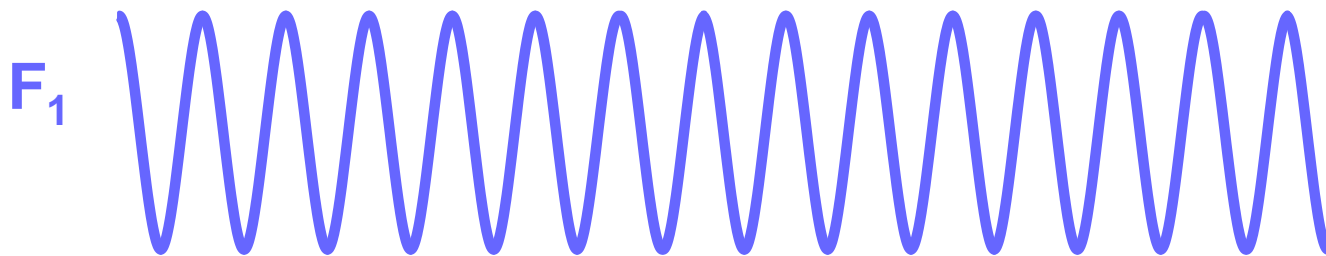
# Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς  $F_1$

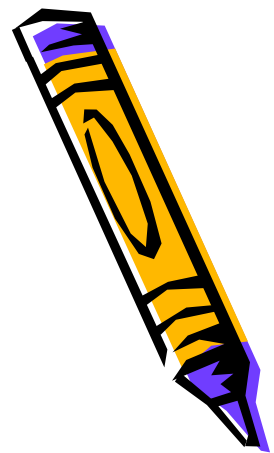


# Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

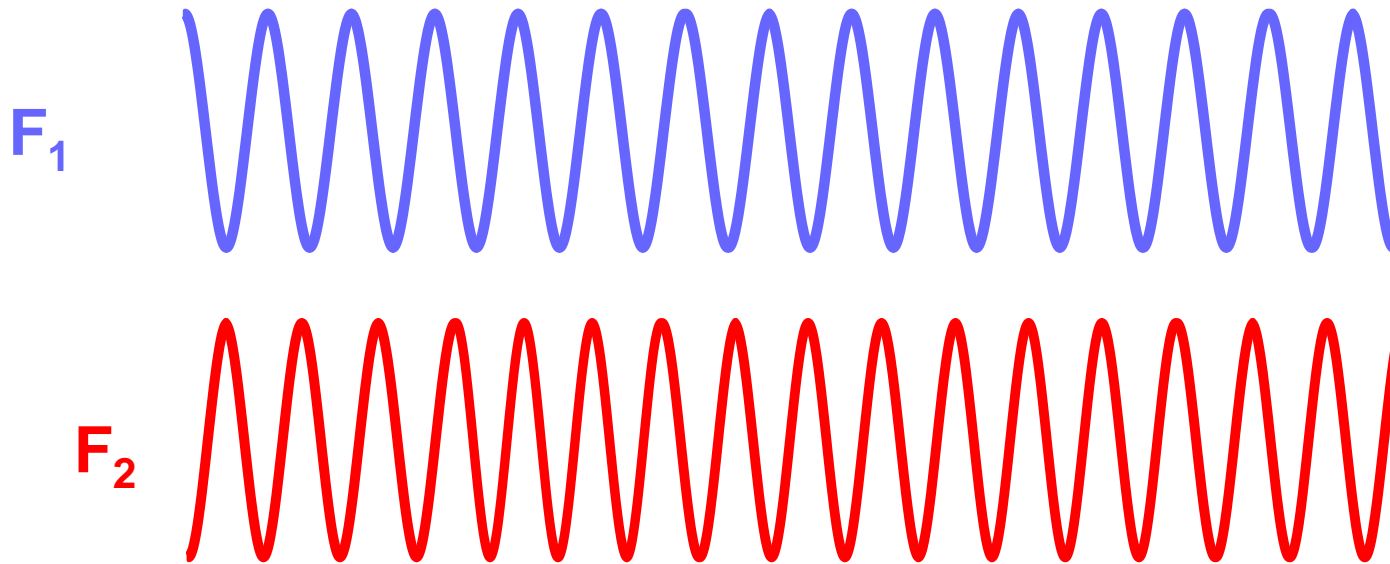
Δέσμη αναφοράς  $F_1$  και σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



# Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;



Δέση αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$

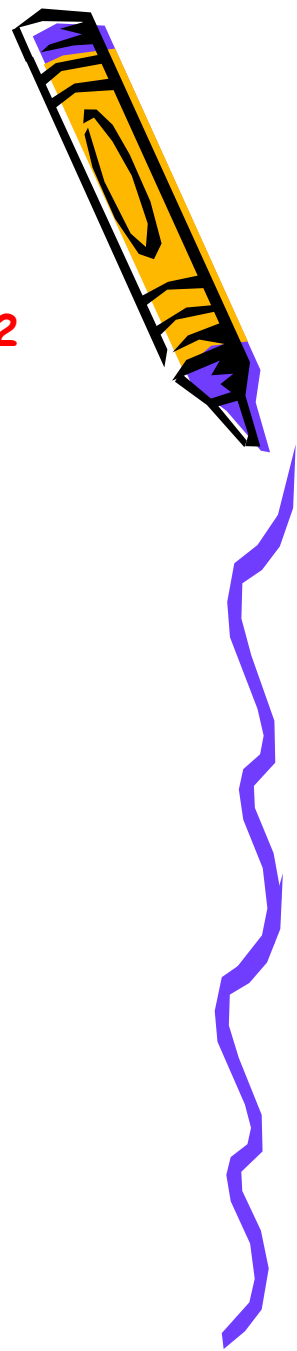
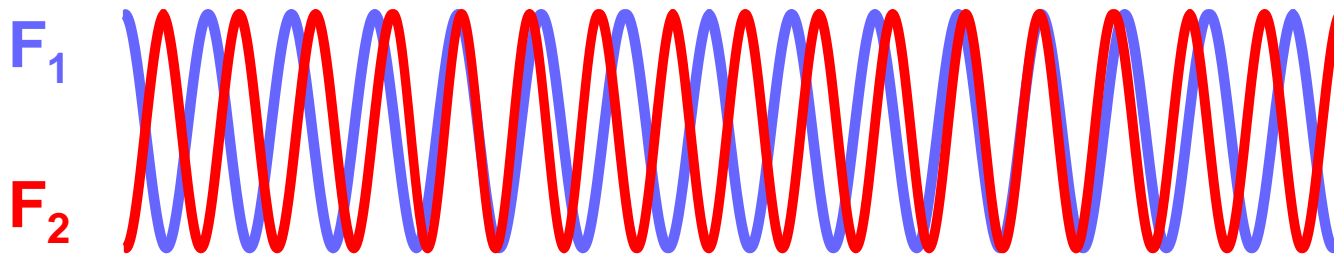


Συνδυασμός:



Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

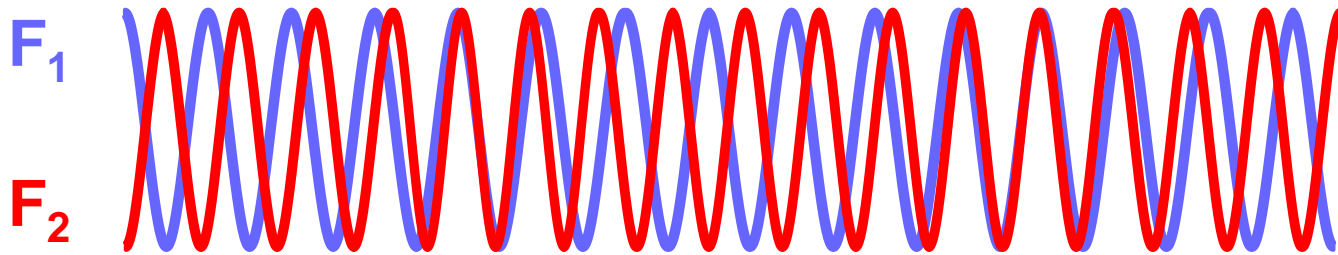
Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



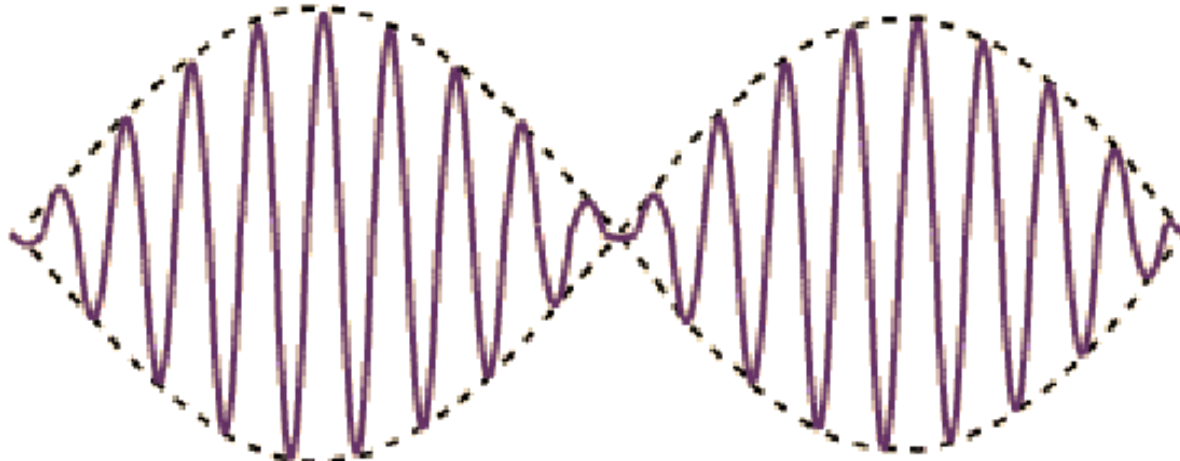
# Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;



Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$

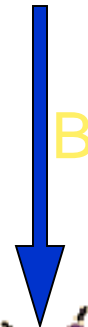
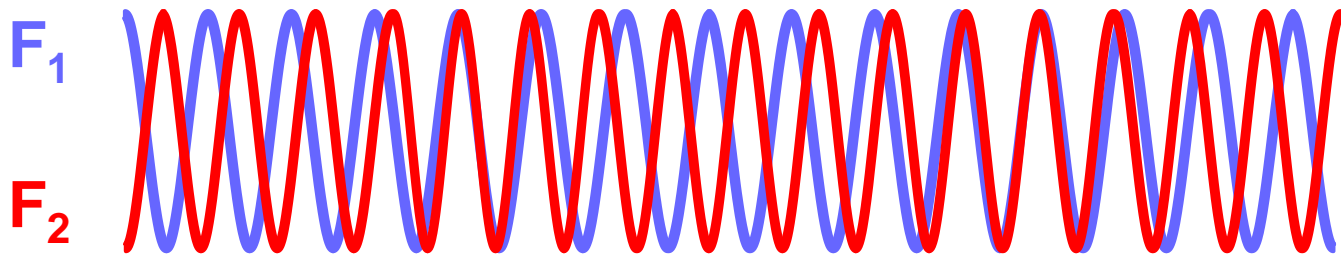


$$F_1 - F_2 = \Delta f$$



# Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Ακτινοβολία αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



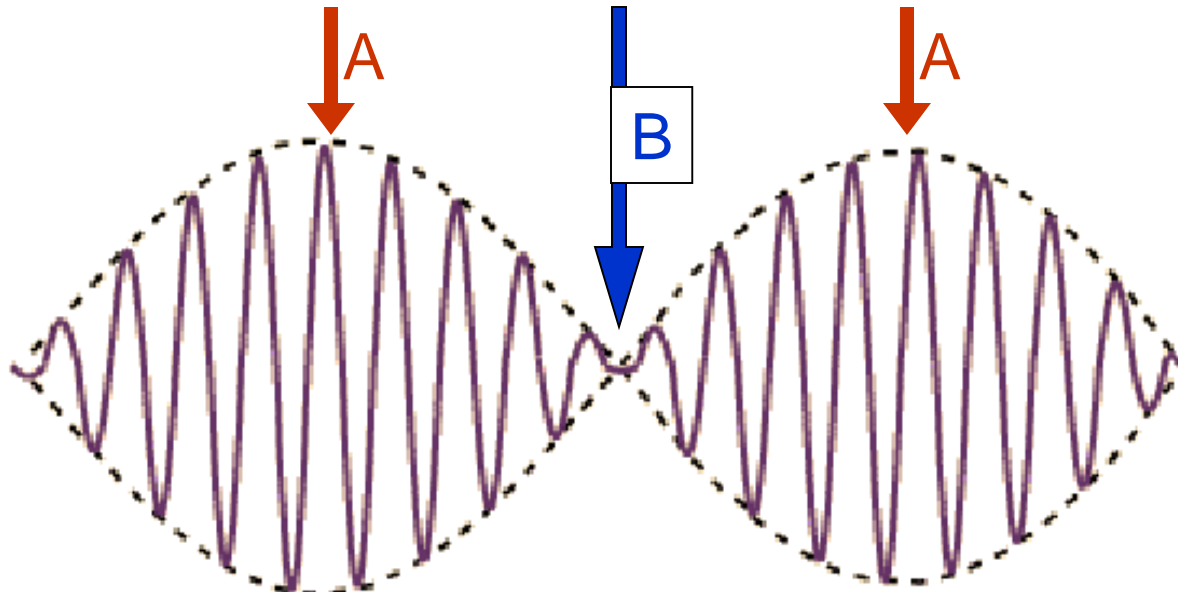
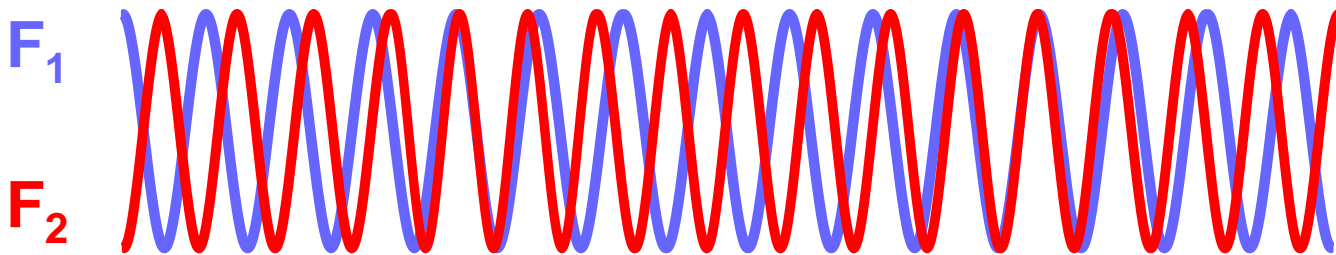
Τα δύο κύματα συμβάλλουν  
Ενισχυτικά **A** και  
Αποσβεστικά στο **B**

$$F_1 - F_2 = \Delta f$$



# Πώς προκύπτουν οι διαφορές στην ένταση;

Δέσμη αναφοράς  $F_1$  σκεδαζόμενη ακτινοβολία  $F_2$



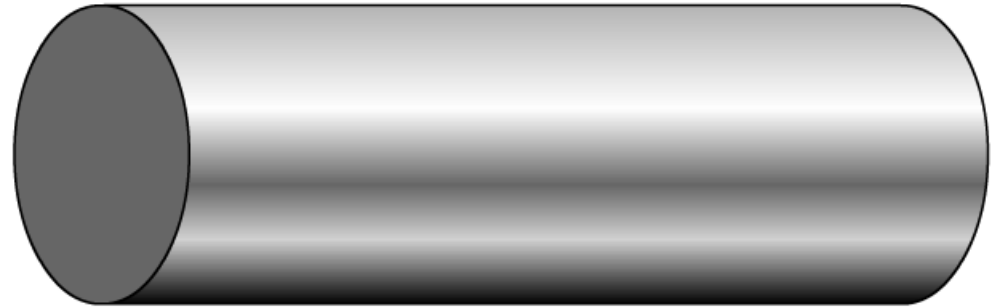
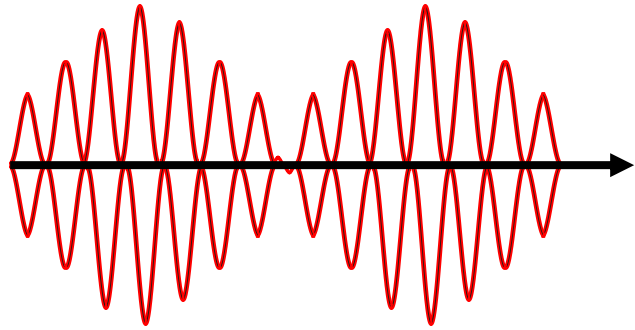
$$F_1 - F_2 = \Delta f$$

Τα δύο κύματα συμβάλλουν ενισχυτικά στο A και αποσβεστικά στο B

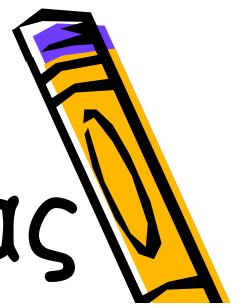
Η συμβολή παράγει δέσμη η οποία έχει πολύ μικρότερη συχνότητα ίση προς τη διαφορά  $F_1 - F_2$



Η συχνότητα της ακτινοβολίας  
αυτής εισέρχεται στον ανιχνευτή



Η μεταβολές της έντασης της εισερχόμενης  
συχνότητας μεταφέρονται στον ανιχνευτή





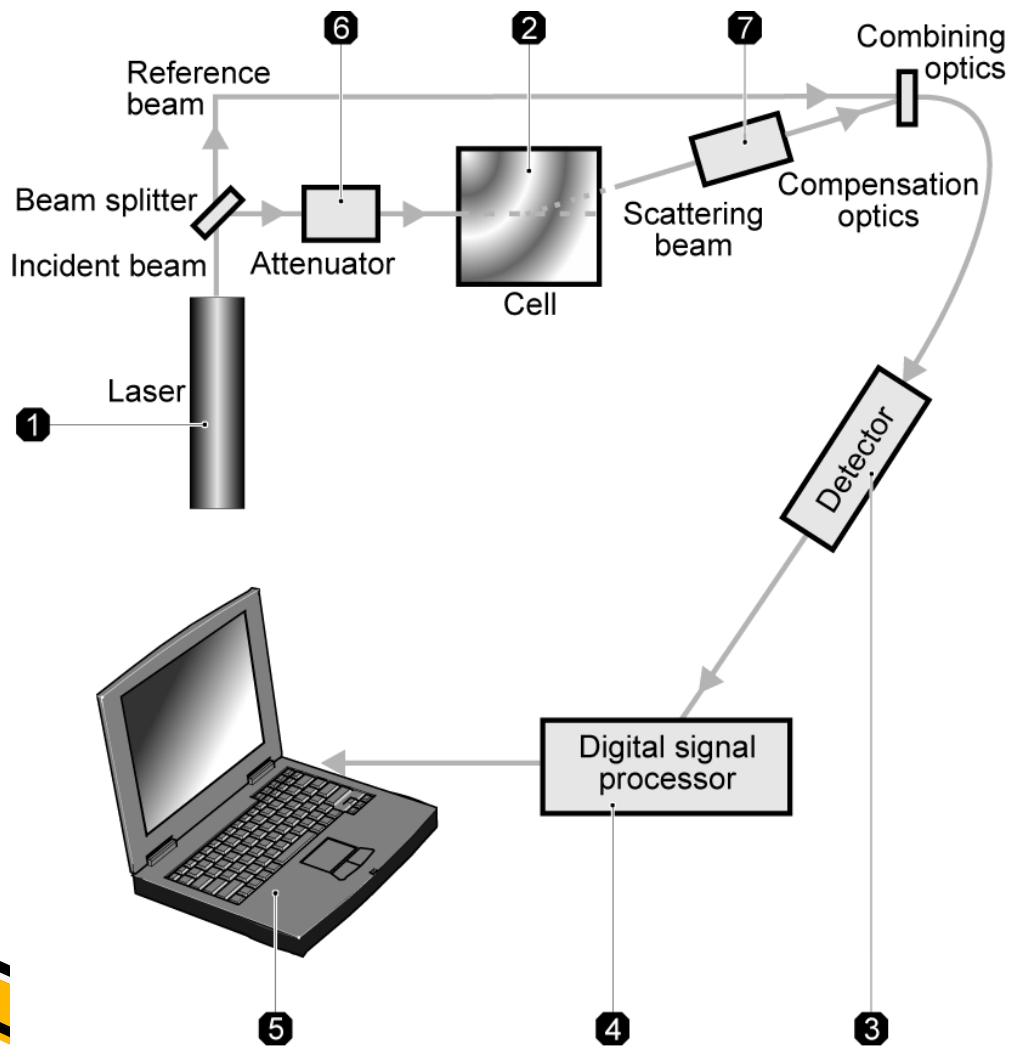
# Προσδιορισμός του προσήμου της μετατόπισης Doppler



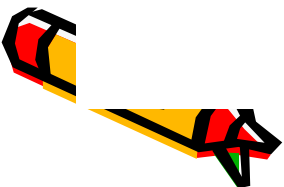
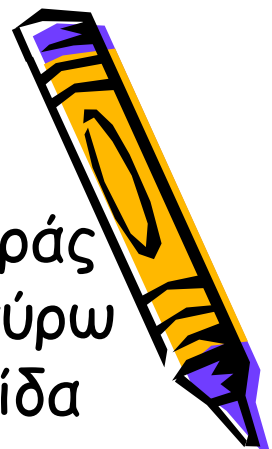
- Το πρόσημο της μετατόπισης Doppler προσδιορίζεται με σύγκριση της συχνότητας της ακτινοβολίας συμβολής με μια συχνότητα αναφοράς
- Η συχνότητα αναφοράς δημιουργείται από την αλληλεπίδραση μιας από τις ακτίνες laser με ένα ταλαντούμενο κάτοπτρο
- Η κινητικότητα των σωματιδίων σε εφαρμοζόμενο πεδίο έχει 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

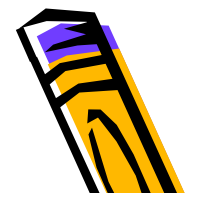


# Coagulation in the human blood system

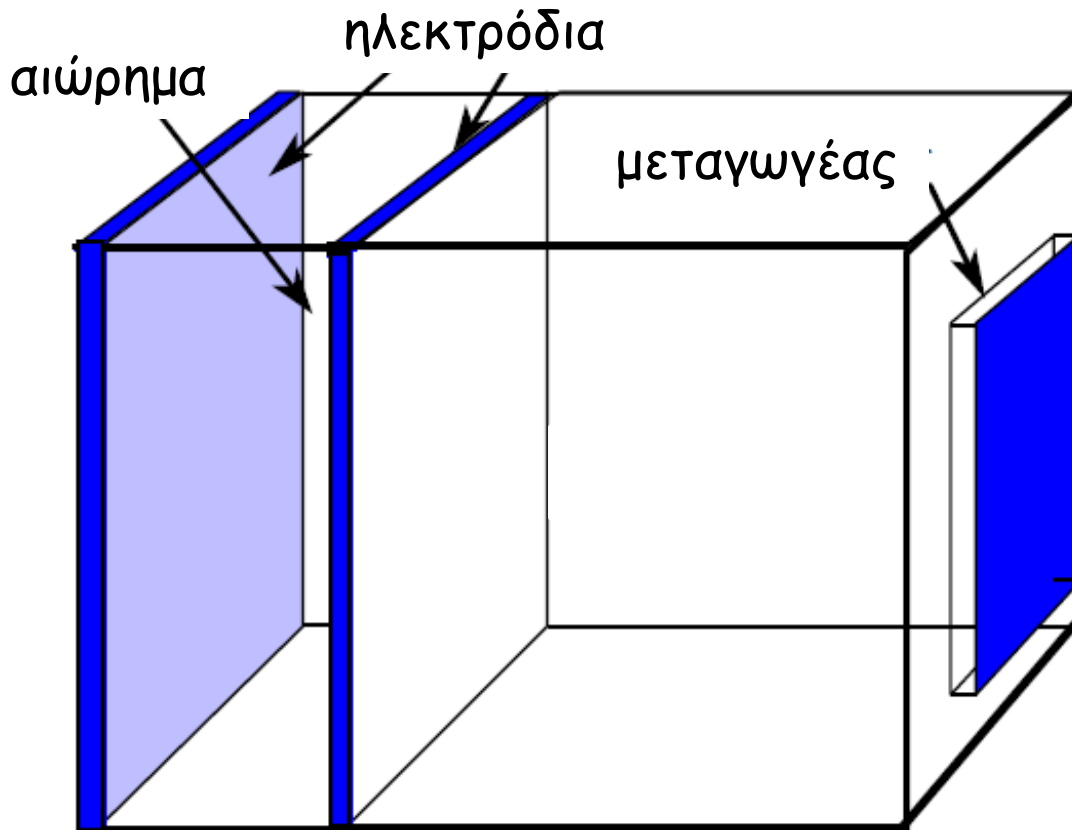
A low Zeta Potential will cause blood cells to clump together.

Numerical "Grade" (arbitrary)	"Degree" of Clump (Observed in Sclera)	Probable ZP of Red Blood Cells (in situ) mV
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

# 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 αλληλοανααιρούνται αλλά κοντά στα ηλεκτρόδια δεν συμβαίνει κάτι τέτοιο με αποτέλεσμα να δημιουργείται ηχητικό κύμα.



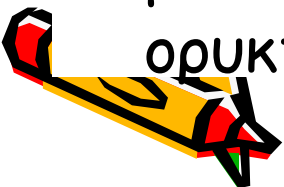
23/5/2024

Αιωρήματα- Γαλακτώματ

# 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 - χαρτοποία, επεξεργασία ορυκτών, κεραμικά)

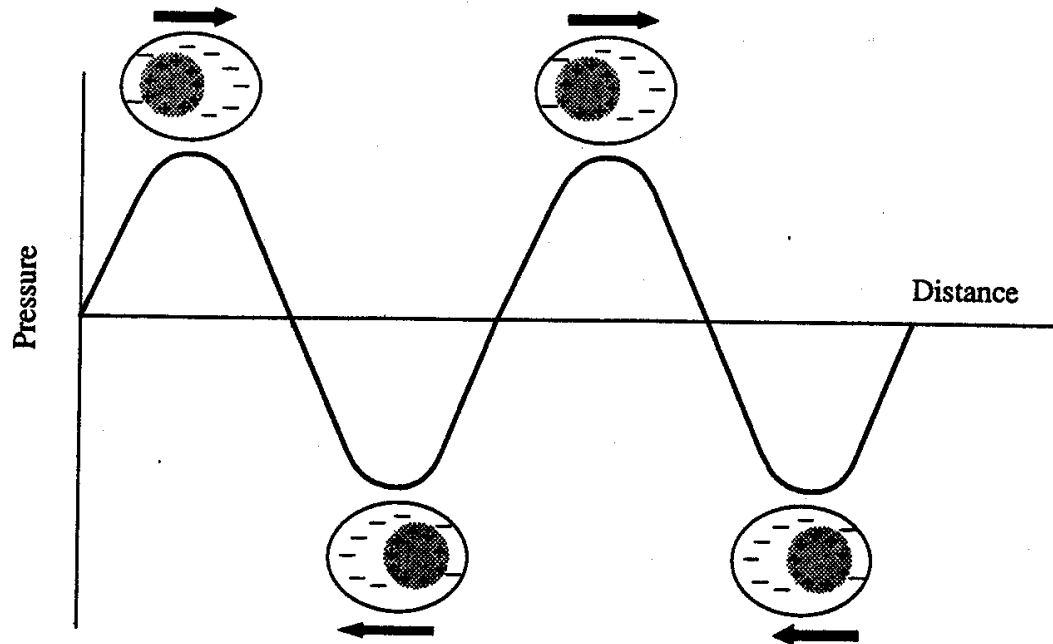


23/5/2024

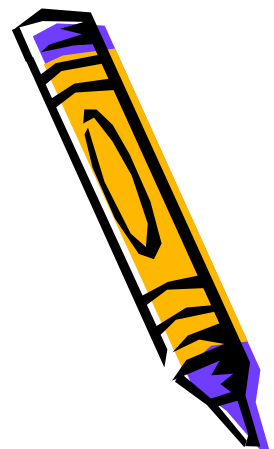
Αιωρήματα- Γαλακτώματα

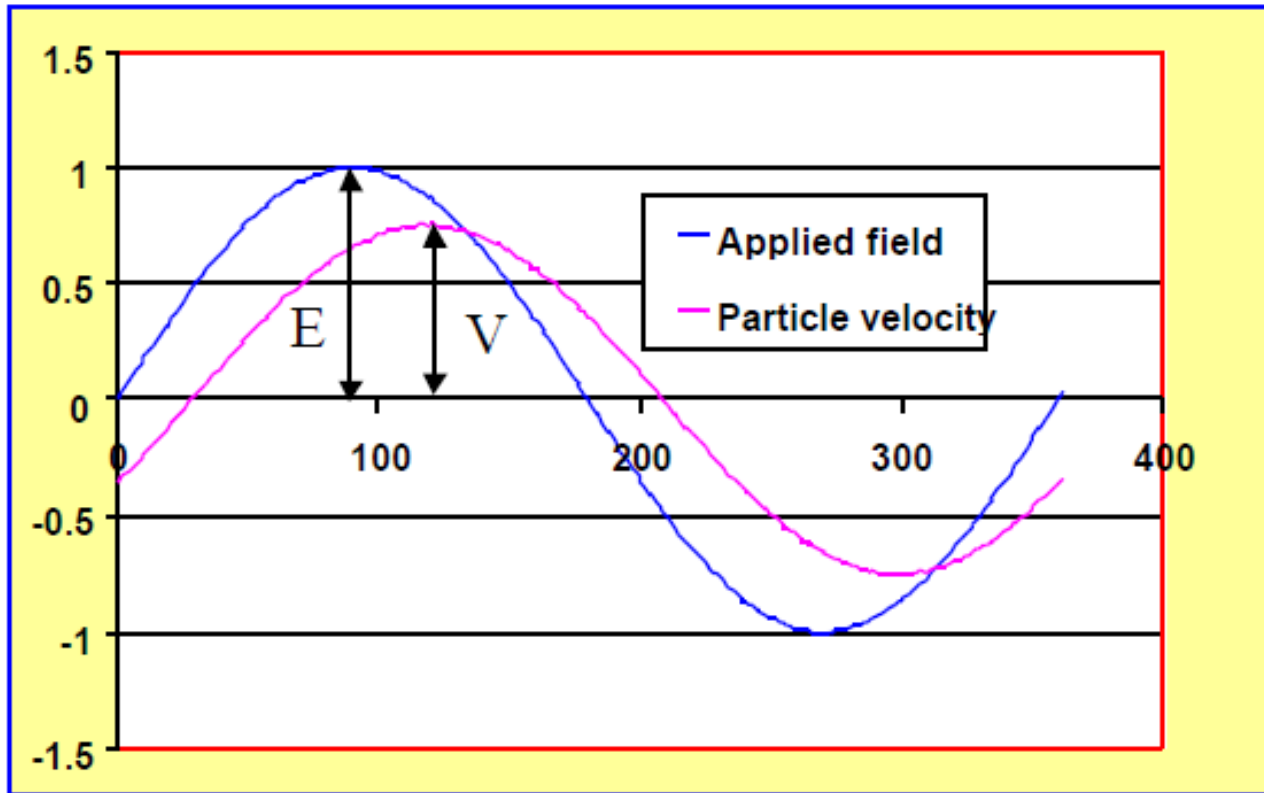
29

# Ηλεκτροακουστική Μέθοδος (2)



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

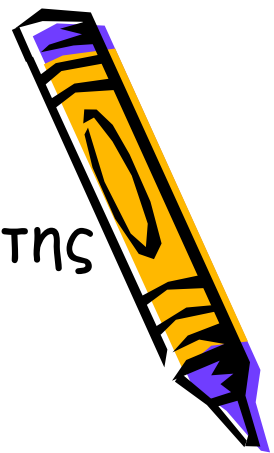




Η ταχύτητα του σωματιδίου,  $V$ , στην περίπτωση αυτή έχει διαφορά φάσης σε σχέση με το πεδίο  $E$  κατά περίπου  $30^\circ$



# 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)

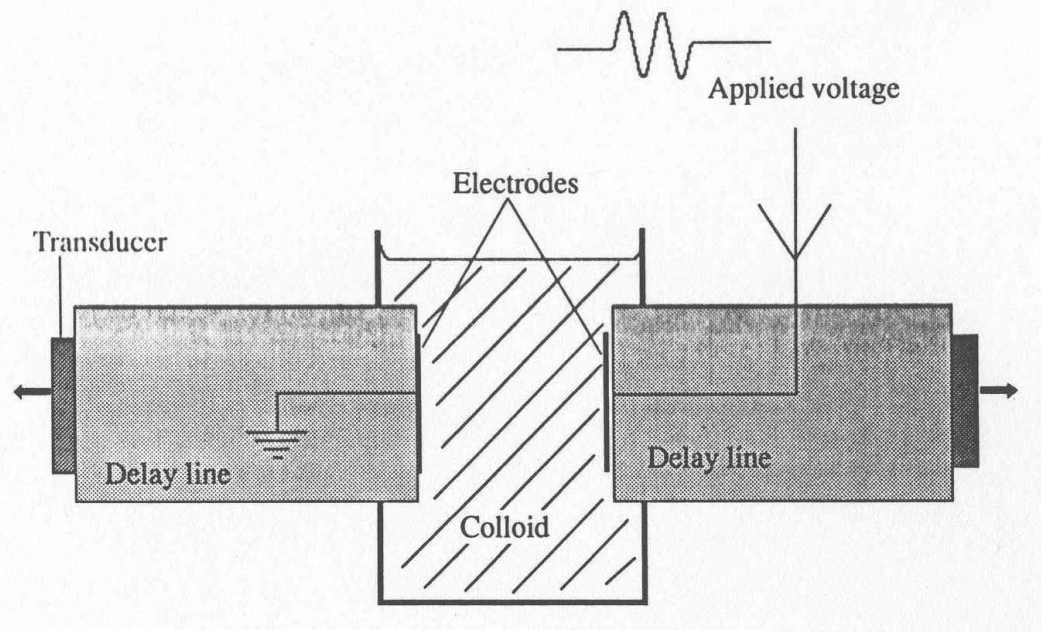
$$\mu_d = (\epsilon\zeta/\eta)G(\omega a^2 / \nu)$$

$\nu$ : 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



# Δυναμικό καθίζησης



➤ Όταν ένα κολοειδές σωματίδιο καθιζάνει σε ένα ηλεκτρολυτικό διάλυμα, το σωματίδιο προηγείται του αντισταθμιστικού του φορτίου με αποτέλεσμα την δημιουργία διαφοράς δυναμικού, η οποία και ονομάζεται δυναμικό καθίζησης,  $E_{sed}$ .

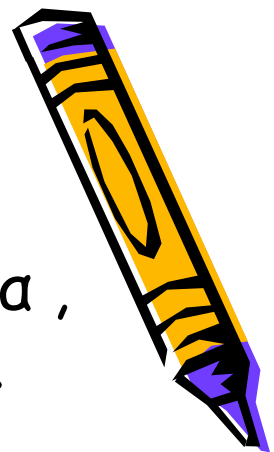
➤ Το ηλεκτρικό πεδίο που δημιουργείται με τον τρόπο αυτόν,  $E_z$ , είναι παράλληλο (ή αντιπαράλληλο) προς την κατεύθυνση της κίνησης των σωματιδίων και ίσο προς  $E_{sed}/l$ ,

➤ όπου  $l$  η απόσταση μεταξύ δύο ηλεκτροδίων τα οποία και μετρούν την διαφορά δυναμικού. Η μέτρηση

της  $E_{sed}$  επιτρέπει τον προσδιορισμό του δυναμικού-ζ



Είναι δυνατή η εξαγωγή προσεγγιστικής σχέσης μεταξύ  $E_{sed}$  και  $\zeta$  για  $ka \ll 1$  υποθέτοντας ότι καθιζάνουν  $N$  σωματίδια φορτίου  $Q$  και ακτίνας  $a$ , ανά μονάδα όγκου σε ένα υγρό με ταχύτητα  $u_{sed}$ .

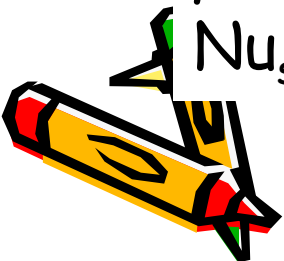


Λόγω της καθίζησης σωματιδίων δημιουργείται ηλεκτρικό ρεύμα προς μία κατεύθυνση, η πυκνότητα του οποίου είναι  $Nu_{sed}Q$ , ενώ τα ιόντα που κινούνται υπό την επίδραση του ηλεκτρικού πεδίου καθίζησης, δημιουργούν ηλεκτρικό ρεύμα αντίθετης διεύθυνσης με πυκνότητα ίση προς  $E_{sed}K^L/l$ .

$K^L$ : αγωγιμότητα του ιοντικού διαλύματος

Στην **μόνιμη κατάσταση** οι πυκνότητες των δύο ρευμάτων εξισώνονται:

$$Nu_{sed}Q = E_{sed}K^L/l$$

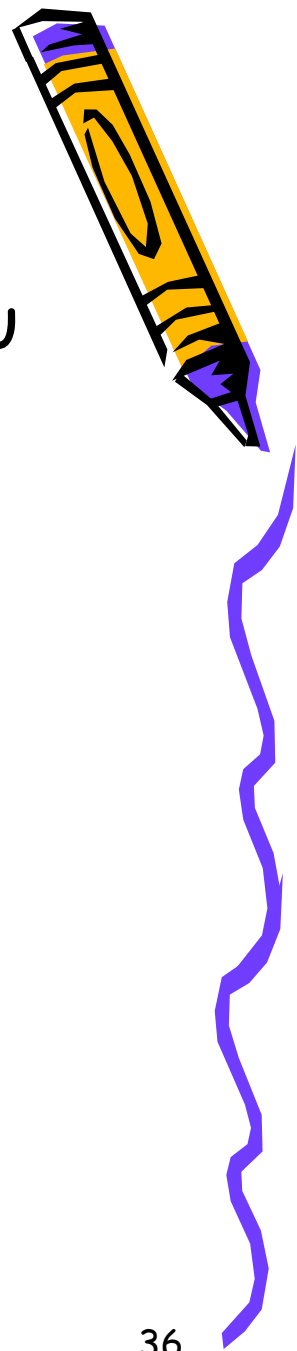


Αντικατάσταση της  $u_{sed}$  από τον νόμο του Stokes :

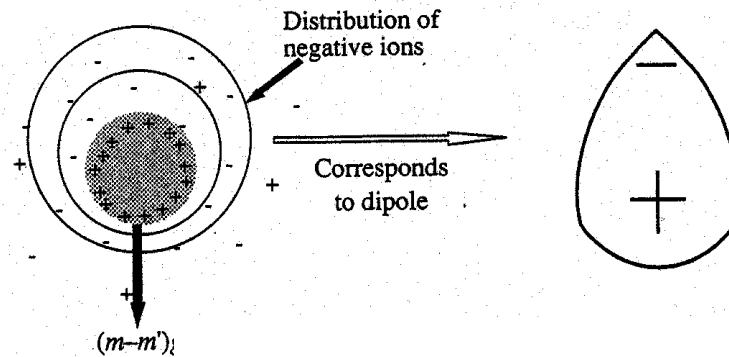
$$u_{sed} = 2a^2g\Delta d \mid$$

$\Delta d$  : Διαφορά πυκνότητας μεταξύ  
σωματιδίου και μέσου αιώρησης  
 $g$  : Επιτάχυνση βαρύτητας,

Και αντικατάσταση του  $Q$  με  $4\pi\epsilon\epsilon_0 a\zeta$



# Δυναμικό Καθίωσης (Φαινόμενο Dorn)



1.  $ka \ll 1$  :

$$E_{sed} = \frac{8\pi\epsilon\epsilon_0\zeta\alpha^3 g\Delta dNI}{9\eta K^L}$$

2.  $ka \gg 1$  :

$$E_{sed} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\zeta\alpha^3 g\Delta dNI}{3\eta K^L}$$

Διαφορά κατά ένα παράγοντα  $3/2$  όπως και στην ηλεκτροφόρηση

Ηλεκτροώσμωση, καθίζηση, δυναμικό ροής συσχετίζονται

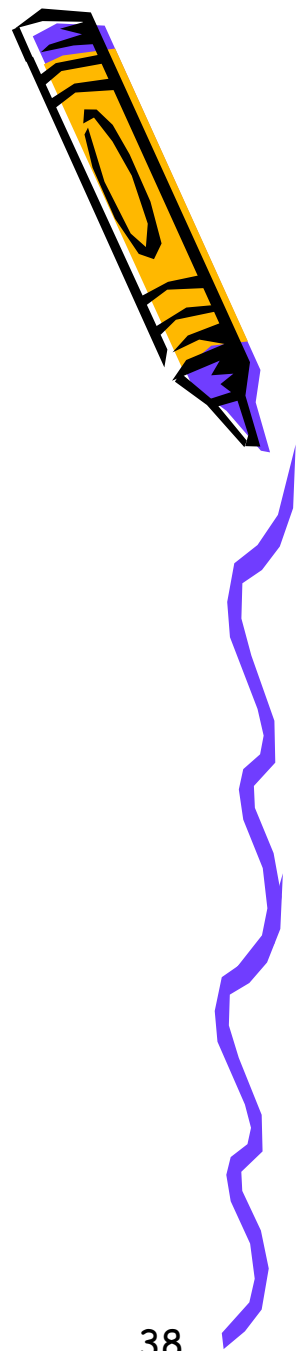
23/5/2024

# Δυναμικό Καθίωσης (Φαινόμενο Dorn) (2)

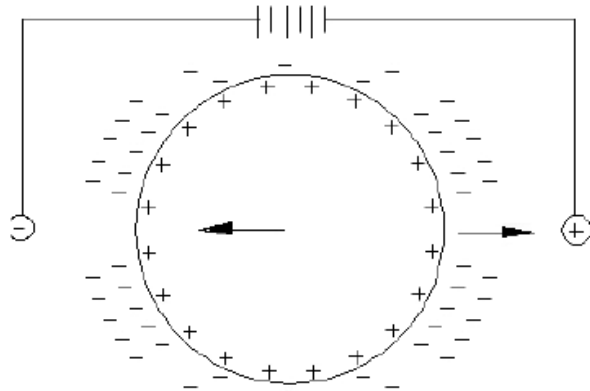
Υγρό ορισμένου ιξώδους (π.χ. Σταγονίδια γαλακτώματος)

$$E_{\text{sed}} = \frac{4\pi\epsilon\epsilon_0\zeta\alpha^3 g\Delta dNI}{3K^L(2\eta + 3\eta' + \sigma_e^2/K^L)}$$

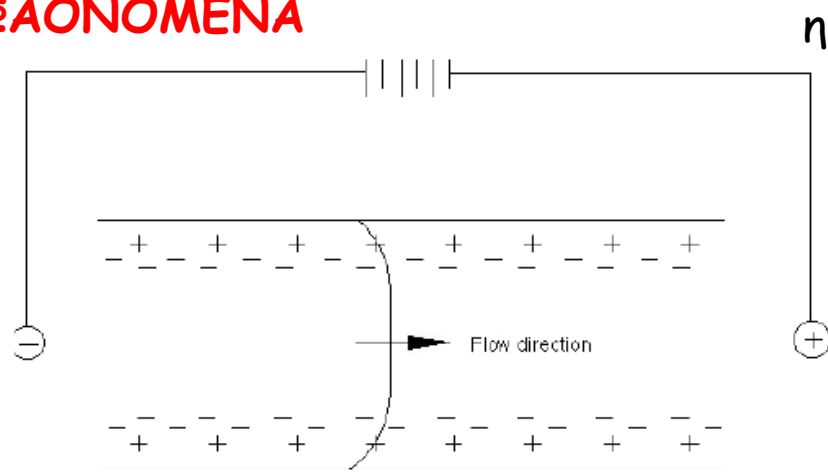
όπου  $\eta'$  το ιξώδες της υγρής σταγόνας  
and  $\sigma_e$  η πυκνότητα φορτίου στο  
επίπεδο ολίσθησης



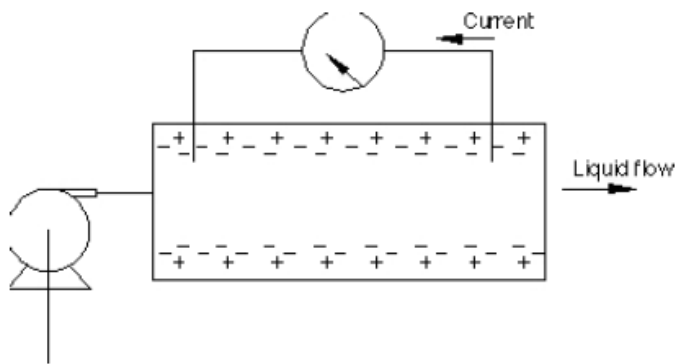
# ΣΥΝΟΨΗ-ΤΑ ΗΛΕΚΤΡΟΚΙΝΗΤΙΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ



Ηλεκτροφόρηση

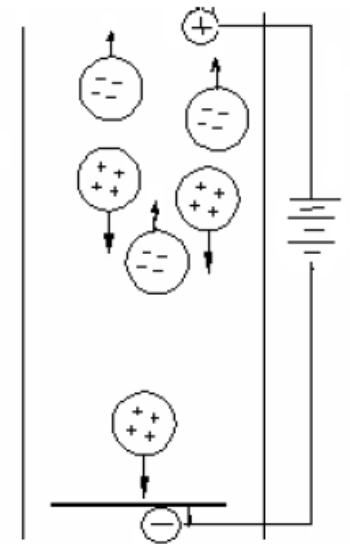
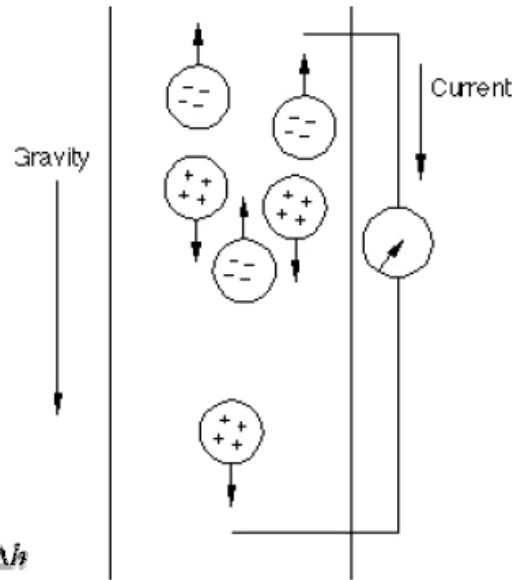


ηλεκτροώσμωση



Δυναμικό ροής

$$U_{ind} = C \cdot \frac{\epsilon_s \cdot \epsilon_0 \cdot \zeta \cdot N}{\eta \cdot \kappa} \cdot V \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g \cdot \Delta h$$



Δυναμικό καθίζησης και ηλεκτροεναπόθεση



# 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



23/5/2024

Αιωρήματα- Γαλακτώματα

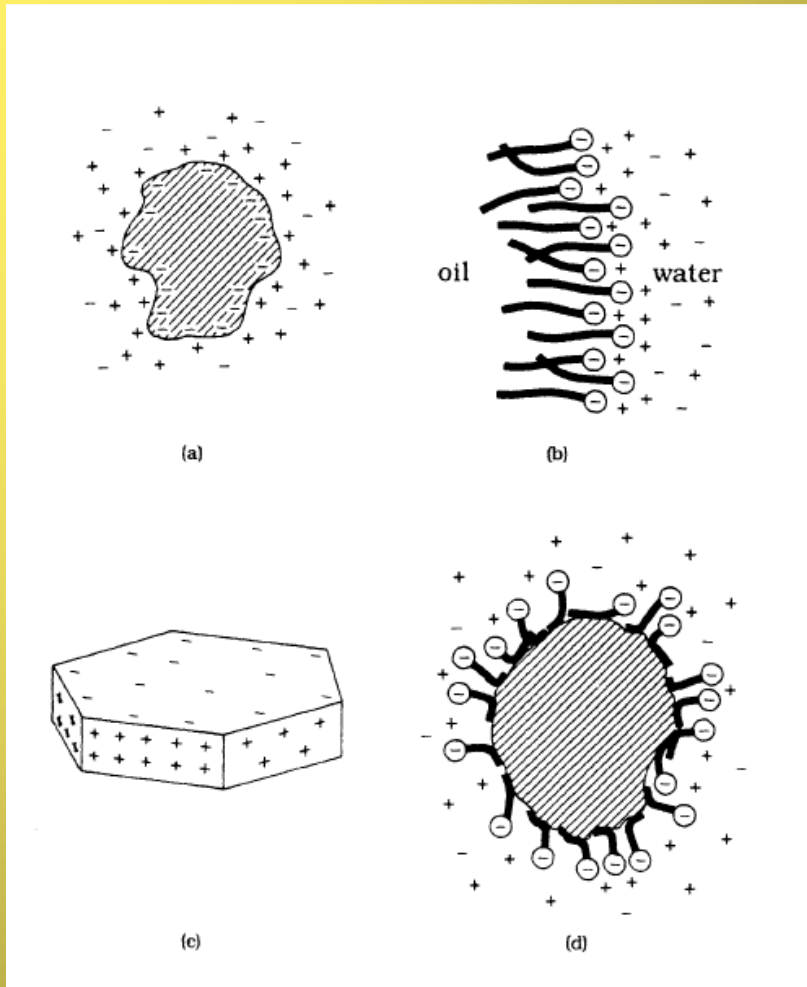
40





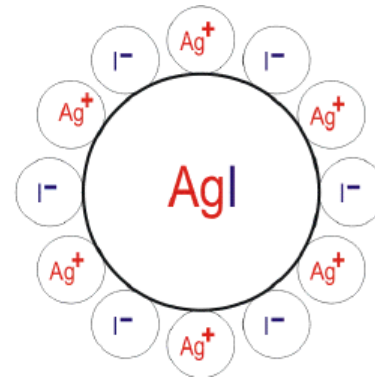
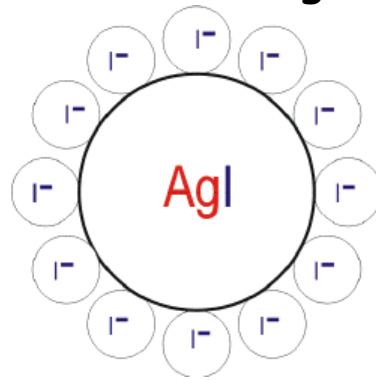
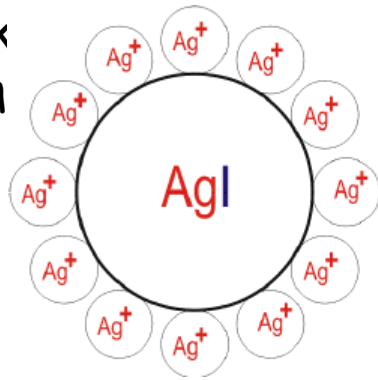
## Επιφανειακό φορτίο:

- ❖ (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.



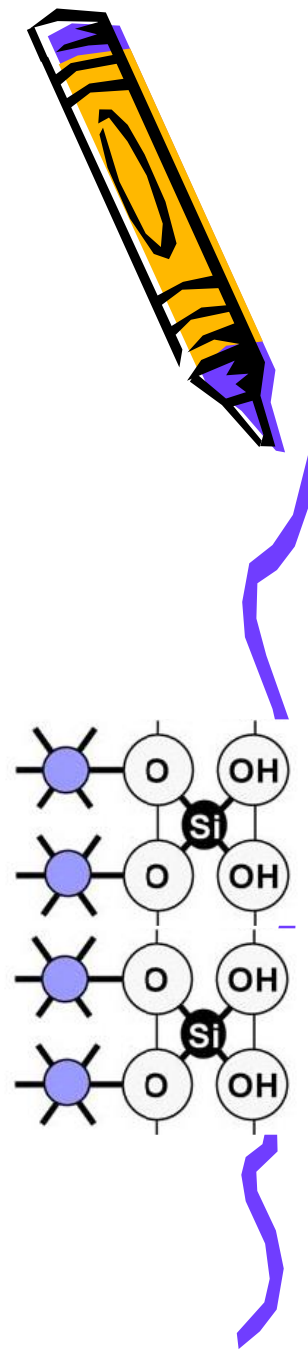
Τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν φορτίο επιφάνειας με την επιλεκτική προσρόφηση ή εκρόφηση ορισμένων ιόντων.

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

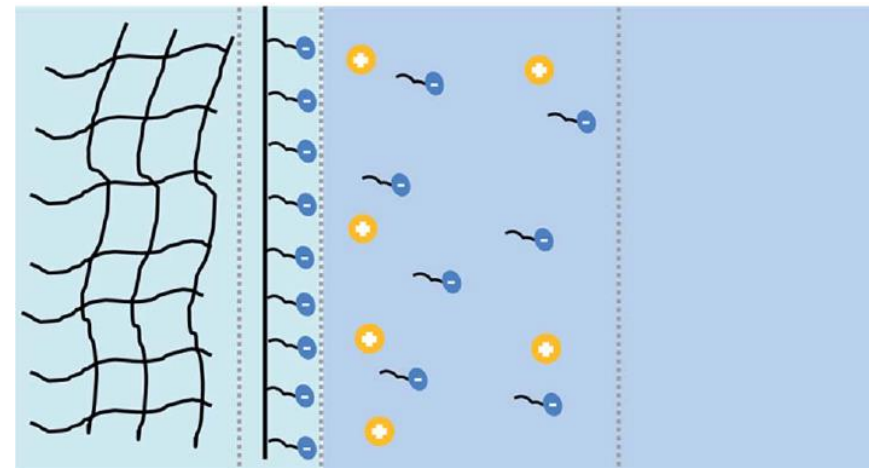


Τα οξίδια προσλαμβάνουν ή χάνουν πρωτόνια αποκτώντας με τον τρόπο αυτό θετικό ή αρνητικό φορτίο.

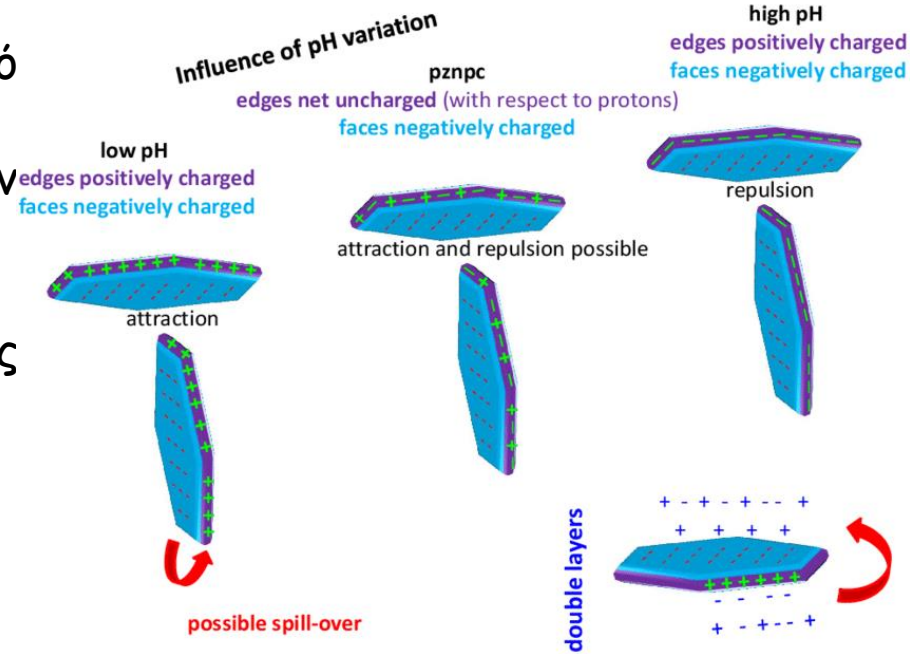
Το φορτίο αντιστάθμισης από την μεριά του ηλεκτρολύτη κατανέμεται με φθίνοντα τρόπο από το σωματίδιο προς το διάλυμα

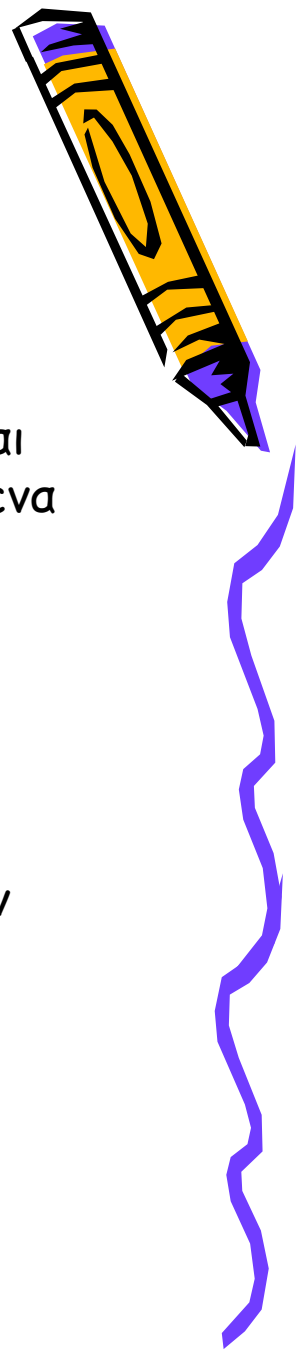


Η προτίμηση των υδρόφιλων ουρών των τασιενεργών (ανιοντικών) για την ελαϊκή φάση έχει ως αποτέλεσμα τη δημιουργία ηλεκτρικής διπλής στιβάδας. Αυτού του είδους οι ηλεκτρικές διπλές στιβάδες συναντώνται σε μερικά γαλακτώματα. Και στην διεπιφάνεια αέρα-νερού. Κινούσα δύναμη η άπωση των υδρογονανθρακικών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



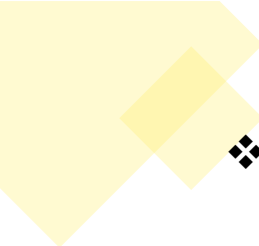
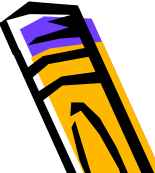
Μορφή μεικτής διπλοστιβάδας είναι αυτή που σχηματίζεται σε πηλούς. Στις ακμές υπάρχει φορτίο συγκρίσιμο με το αντίστοιχο των οξιδίων (σε χαμηλό pH οι ακμές έχουν θετικό φορτίο και στα επίπεδα είναι αρνητικό). Στις επίπεδες έδρες το φορτίο προέρχεται από την ισομορφική υποκατάσταση στο εσωτερικό του στερεού (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 περισσοτέρων 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 στα οργανικά μόρια κυρίως



- 
- 
- ❖ 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.

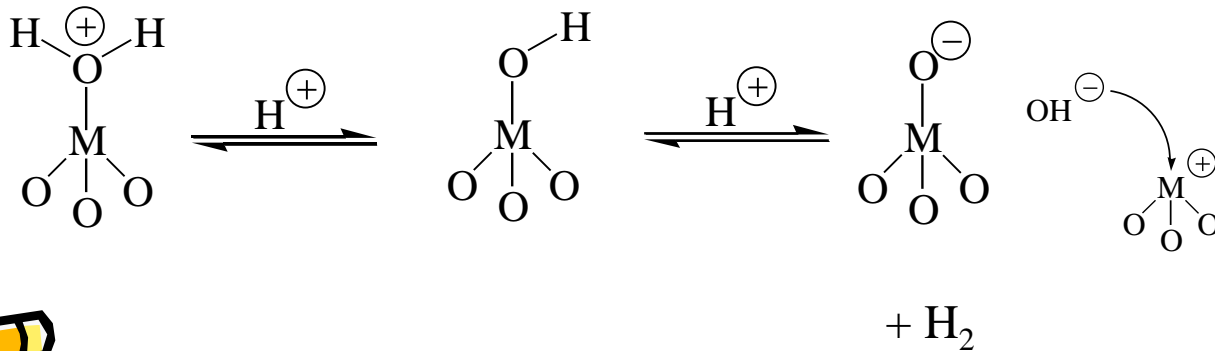
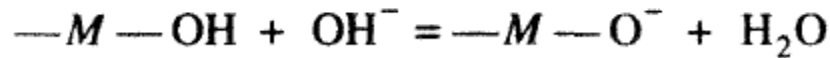
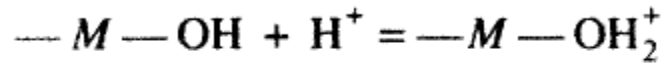
<sup>a</sup>The signs in the table indicate the sign of the acquired charges.

# Φορτισμένες διεπιφάνειες;

- Εμβάπτιση σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα:

## (1) Ιοντισμός επιφανειακών ομάδων.

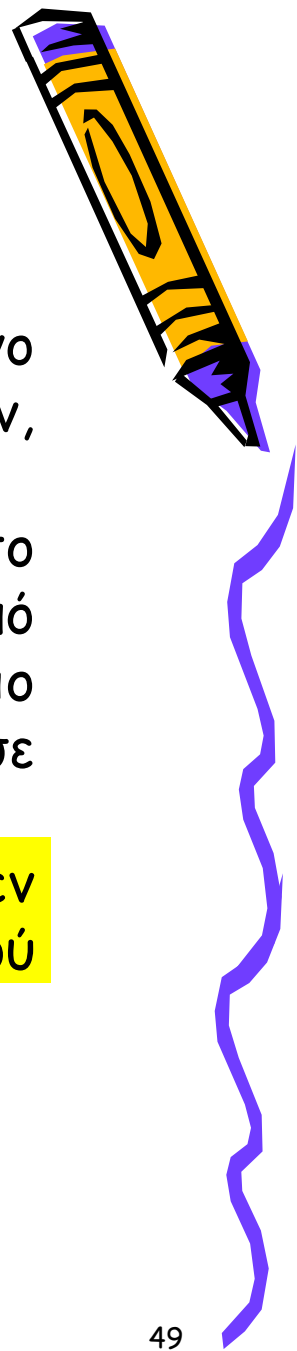
Τα ιόντα  $H^+$  και  $OH^-$  είναι ιόντα που καθορίζουν το δυναμικό για τα αιωρήματα των υδροξειδίων

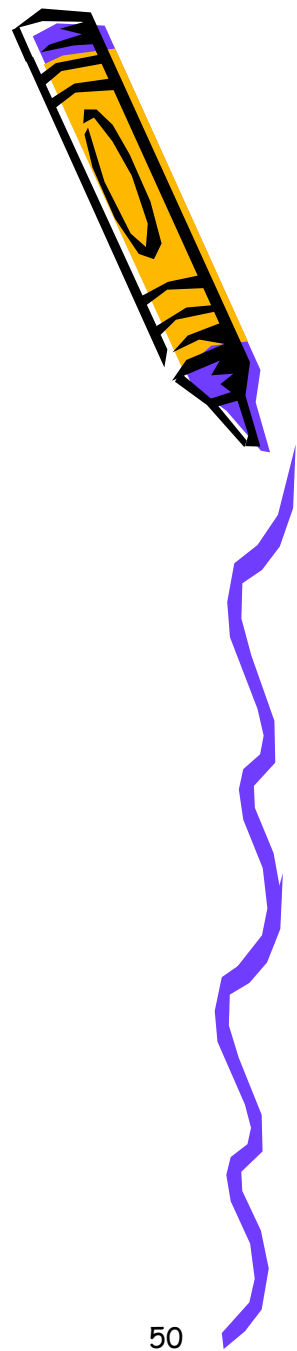
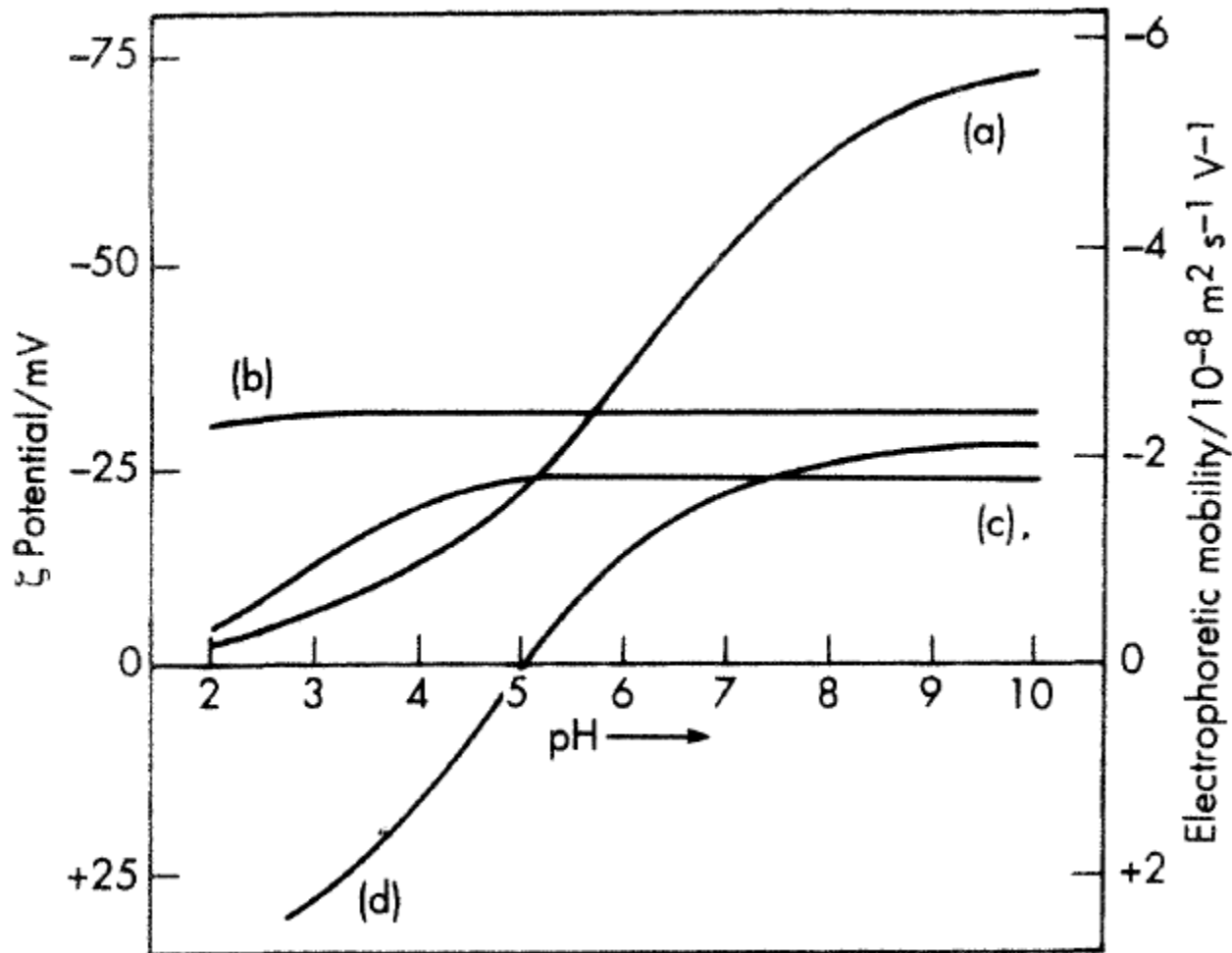




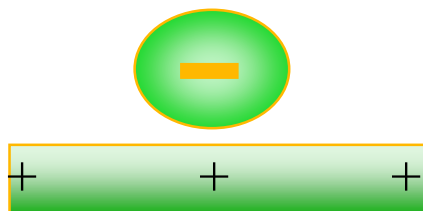
## Ιοντισμός

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

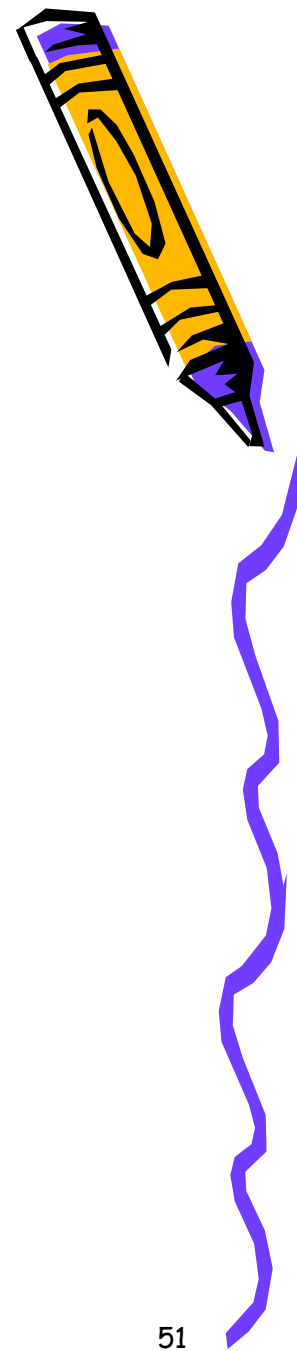




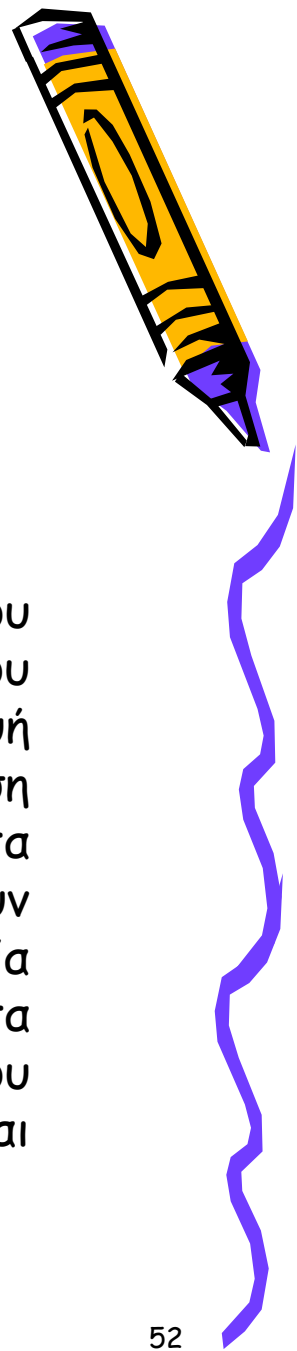
## (2) Ειδική προσρόφηση ιόντων



Κατά την παρασκευή αιωρήματος  $\text{AgCl}$  με περίσσεια διαλύματος  $\text{KCl}$ , τα ιόντα  $\text{Cl}^-$  προσροφούνται επιλεκτικά με αποτέλεσμα τα κολλοειδή σωματίδια αποκτούν αρνητικό φορτίο. Ωστόσο, αν χρησιμοποιείται μια περίσσεια  $\text{AgNO}_3$ , τα ιόντα  $\text{Ag}^+$  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 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.



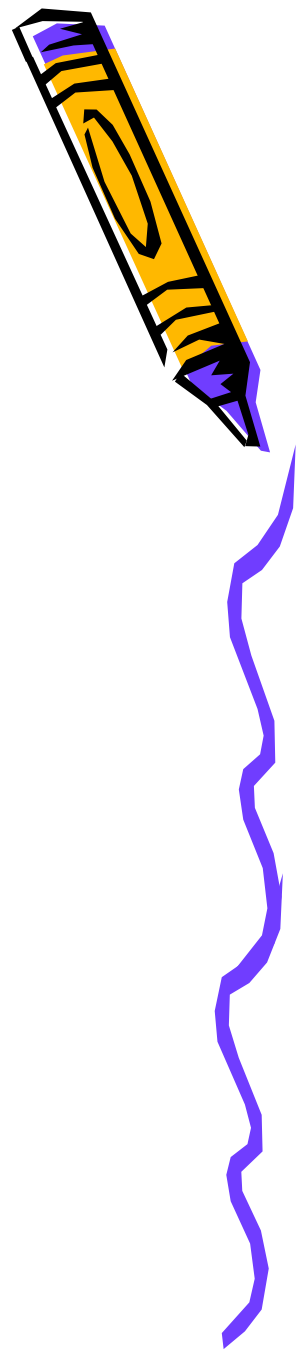
- Ανάλογα με το φορτίο τους, τα κολλοειδή αιωρήματα ταξινομούνται σε θετικά και αρνητικά φορτισμένα

Positively charged sols

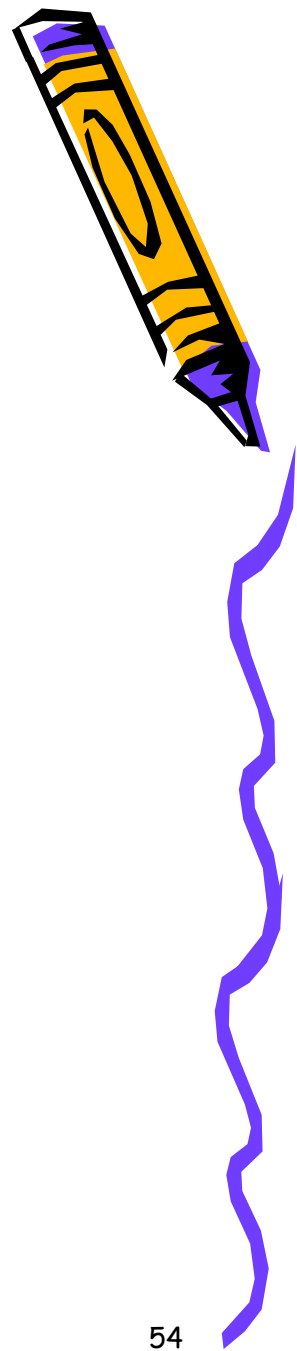
▪ Metallic hydroxide sols e.g.,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , etc.,  $\text{TiO}_2$  sol, haemoglobin, sols of basic dyes such as methylene blue etc.

Negatively charged sols

▪ Metal sols e.g., Au, Ag, Cu, Pt etc. sols, metal sulphide sols e.g.,  $\text{As}_2\text{S}_3$ , CdS etc. sols; starch sol, sols of acid dyes such as Congo red etc.

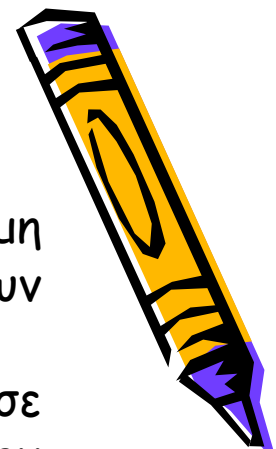


- ❖ Σταγονίδια ελαίου και φυσαλίδες αέρα διεσπαρμένες σε νερό, έχουν αρνητικό φορτίο: οφείλεται στη αρνητική προσρόφηση ιόντων.
- ❖ Προσθήκη απλών ηλεκτρολυτών (π.χ.  $\text{NaCl}$ ) έχει ως αποτέλεσμα την αύξηση της επιφανειακής τάσης του νερού και της διεπιφανειακής τάσης συνεπώς, μεταξύ υδατικής και ελαϊκής φάσης. Αυτό ερμηνεύεται 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.

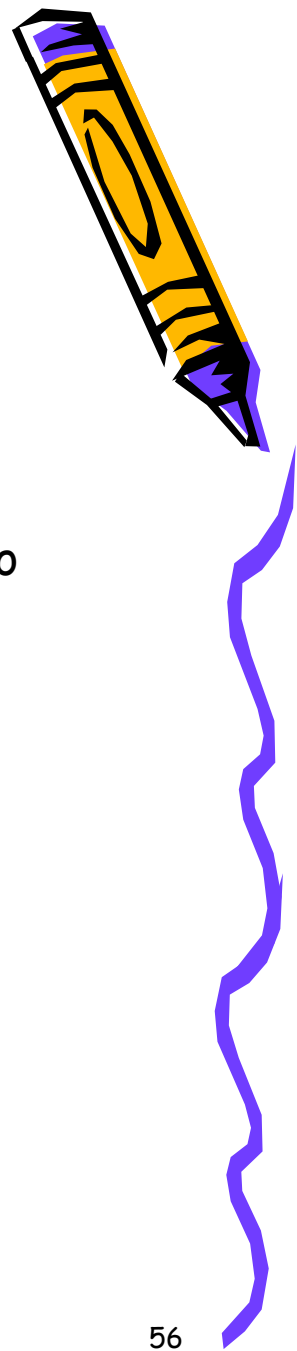


## Διάλυση Ιόντων από το Κρυσταλλικό Πλέγμα Ιοντικών Ενώσεων

- Οι ιοντικές ουσίες αποκτούν επιφανειακό φορτίο λόγω μη στοιχειομετρικής-άνισης- διάλυσης (*incongruent dissolution*) 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,  $a_{Ag^+}a_{I^-}$ , 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  $pAg$  8.0 αλλά μετατοπίζεται στο  $pAg$  5.5 ( $pI$  10.5), επειδή τα μικρότερα και πλέον ευκίνητα ιόντα  $Ag^+$  συγκρατούνται λιγότερο ισχυρά απ' ότι 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.



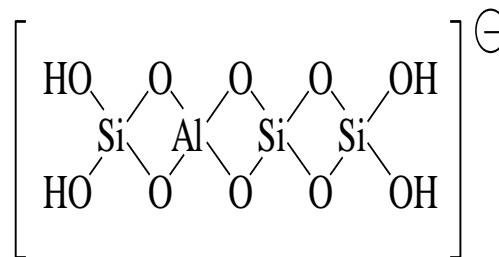
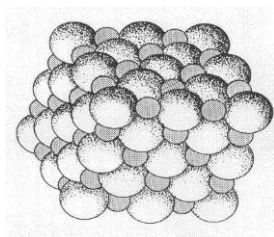
- ❑ Καθαρό ηλεκτρικό φορτίο, είναι δυνατό να προκύψει λόγω άνισης προσρόφησης ιόντων αντιθέτου φορτίου.
- ❑ Η προσρόφηση ιόντων είναι δυνατό να περιλαμβάνει θετικές ή αρνητικές επιφανειακές περίσσειες.
- ❑ Επιφάνειες σε επαφή με υδατικά διαλύματα είναι ως επί το πλείστο αρνητικά φορτισμένες. Αυτό προκύπτει 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.





## Διαφορές στη διαλυτότητα

Σε μερικούς κρυστάλλους λόγω ατελειών ή δομής δεν υφίσταται ακριβής αντιστάθμιση μεταξύ των ιόντων αντιθέτου φορτίου στην επιφάνειά τους  
π.χ.  $\text{AgI}$ ,  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{CaF}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{KCl}$

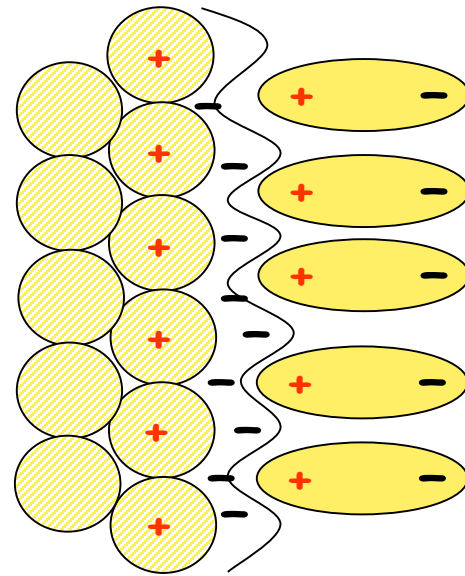
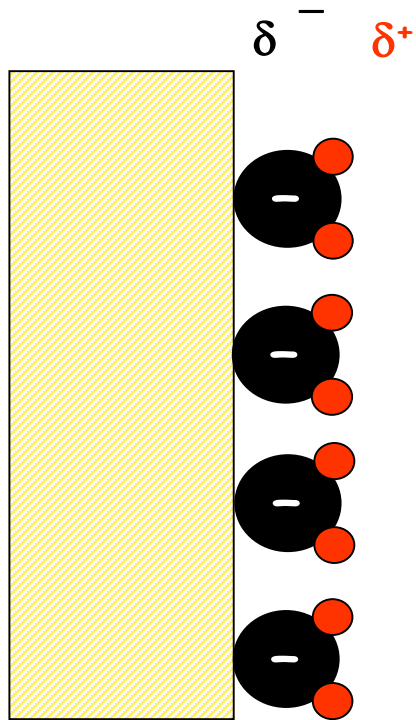


## Αντικατάσταση ιόντων της επιφάνειας

π.χ. Πλεγματική υποκατάσταση στον καολίνη

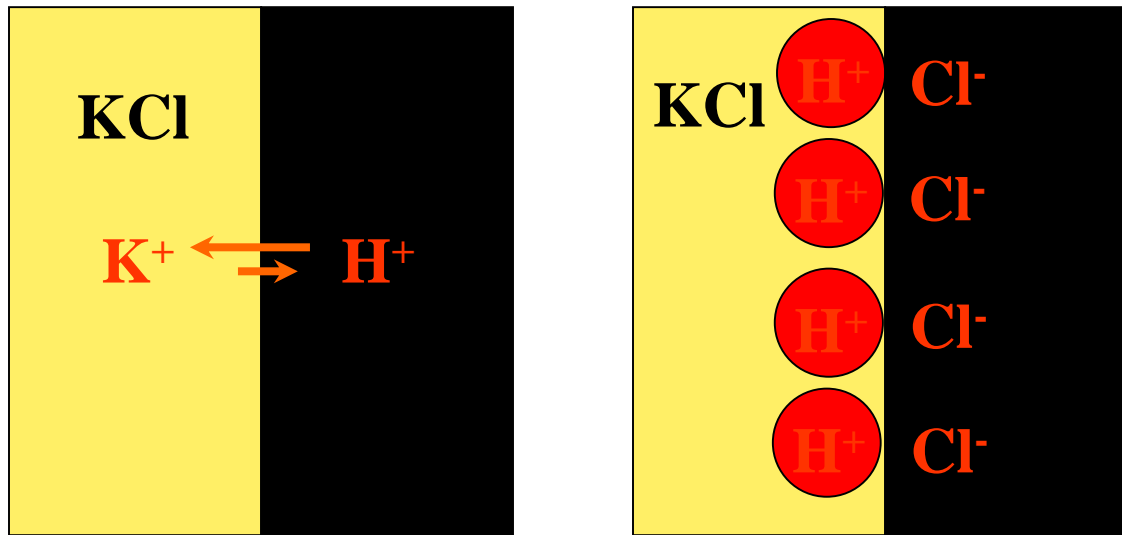


## 5) Προσανατολισμός διπόλων



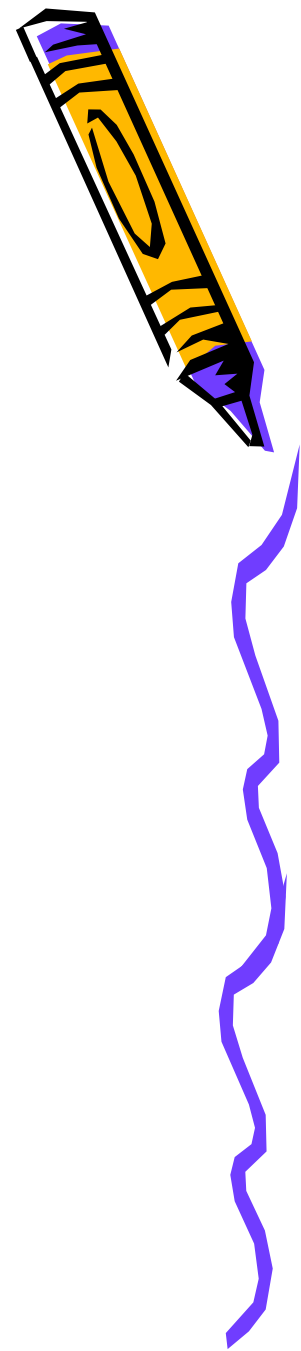
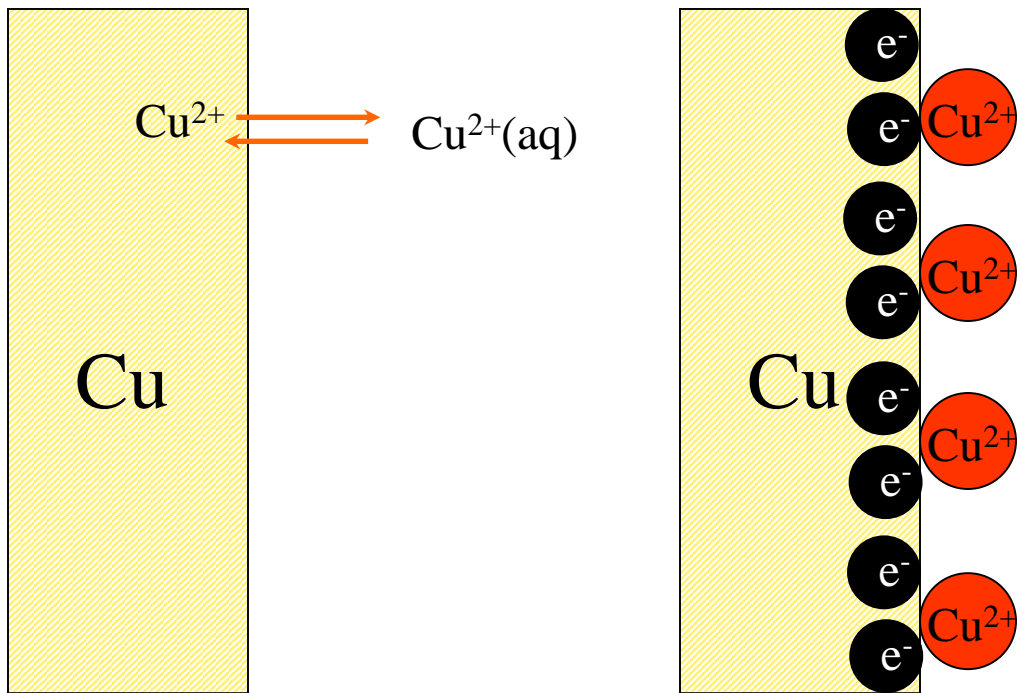
Ηλεκτρονικό νέφος

## Φορτίο διαφασικής επιφάνειας υγρού-υγρού



Διαφορετικός αριθμός μεταφοράς ιόντων

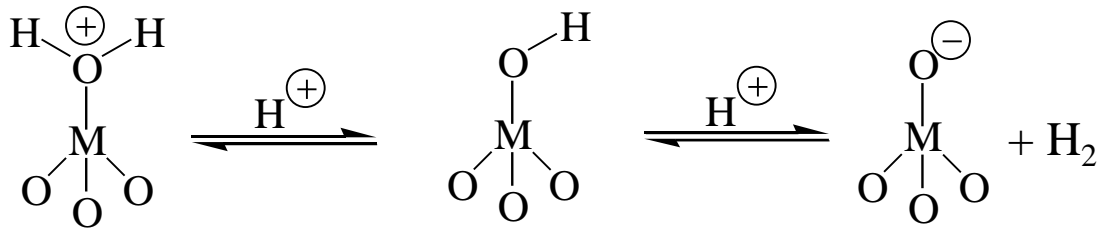
## Μεταφορά φορτισμένων ειδών



# Φορτισμένες διεπιφάνειες;

- Εμβάπτιση σε ηλεκτρολυτικά διαλύματα:

## (1) Ιονισμός επιφανειακών ομάδων.



## (2) Ειδική προσρόφηση ιόντων

