

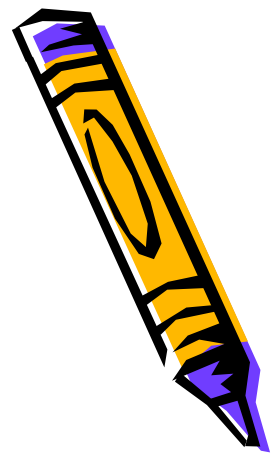


CHM_E_B6 (και GCHM_C661) Αιωρήματα & Γαλακτώματα



Εαρινό εξάμηνο Ακ. Έτους 2023-24
Μάθημα 10ο

Αλληλεπίδραση μεταξύ ηλεκτρικών διπλών στιβάδων και συσσωμάτωση

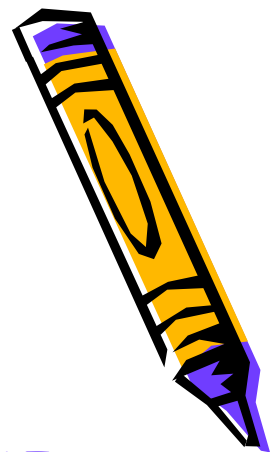


- Τι συμβαίνει όταν προσεγγίζουν δύο ηλεκτρικές διπλές στιβάδες;
- Εξαρτάται από το πόσο γρήγορα προσεγγίζουν δεδομένου του ότι χρειάζονται χρόνο αναπροσαρμογής (relaxation time)
- Η κατάσταση ισορροπίας είναι δυνατόν να διαφέρει από την αντίστοιχη μεταβατική
- Προκειμένου να αναλυθεί η απωστική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο ομόσημου φορτίου ηλεκτρικών διπλών στιβάδων, υπάρχει δυνατότητα διερεύνησης με δύο προσεγγίσεις:
- Μεταβολή ελεύθερης ενέργειας κατά την προσέγγιση
- Δημιουργία ωσμωτικής πίεσης κατά τη συσσώρευση ιόντων μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων



30 May 2024

Δυναμική ενέργεια κατά την προσέγγιση δύο διπλοστιβάδων



- Κατά την προσέγγιση δύο επίπεδων διπλοστιβάδων σε αποστάσεις της ίδιας τάξης μεγέθους με το κ^{-1} υφίστανται σημαντικές αλληλεπιδράσεις
- Λόγω της αναγκαιότητας ηλεκτρικής ουδετερότητας η συγκέντρωση των αντιθέτου φορτίου ιόντων αυξάνει περισσότερο απ' ότι σε σύγκριση με μία μεμονωμένη διπλοστιβάδα
- Το δυναμικό στην μεταξύ των δύο διπλοστιβάδων περιοχή δεν μηδενίζεται

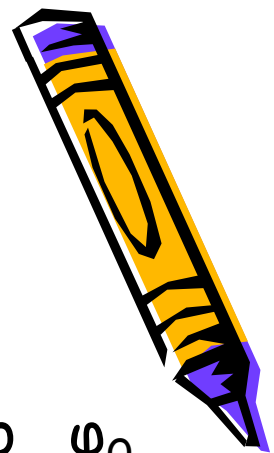




- Κατά τη βραδεία προσέγγιση μεταξύ δύο επιφανειών, έτσι ώστε να υφίσταται ισορροπία μεταξύ των ιόντων στην επιφάνεια και στο διάλυμα, στην περίπτωση του AgI αυτό θα σήμαινε ότι το δυναμικό της επιφάνειας διατηρείται σταθερό.
- Αν πάλι το φορτίο των σωματιδίων οφείλεται σε εγγενείς κρυσταλλικές ατέλειες (π.χ. πηλοί) θα ήταν λογικότερο να υποτεθεί ότι το φορτίο είναι σταθερό κατά την προσέγγιση.
- Στην περίπτωση των οξειδίων, η προσέγγιση είναι δυνατό να επηρεάσει την διάσταση των επιφανειακών ομάδων, με αποτέλεσμα, ούτε το δυναμικό της επιφάνειας, ούτε και το ηλεκτρικό φορτίο να είναι σταθερά.



Δύο οριακές καταστάσεις



- **Σταθερό δυναμικό επιφάνειας, φ_0** , όπου το φ_0 καθορίζεται από μηχανισμό ικδ και είναι ανεξάρτητο του διαχωρισμού των διπλοστιβάδων
- **Σταθερή πυκνότητα φορτίου, σ** , όπου το σ καθορίζεται είτε από το είδος (φύση) του συστήματος (πηλός, σταθερός αριθμός φορτισμένων ομάδων στην επιφάνεια) ή από την μεγάλη ταχύτητα προσέγγισης των διεπιφανειών η οποία δεν επιτρέπει την αναδιάρθρωση του ηλεκτρικού φορτίου

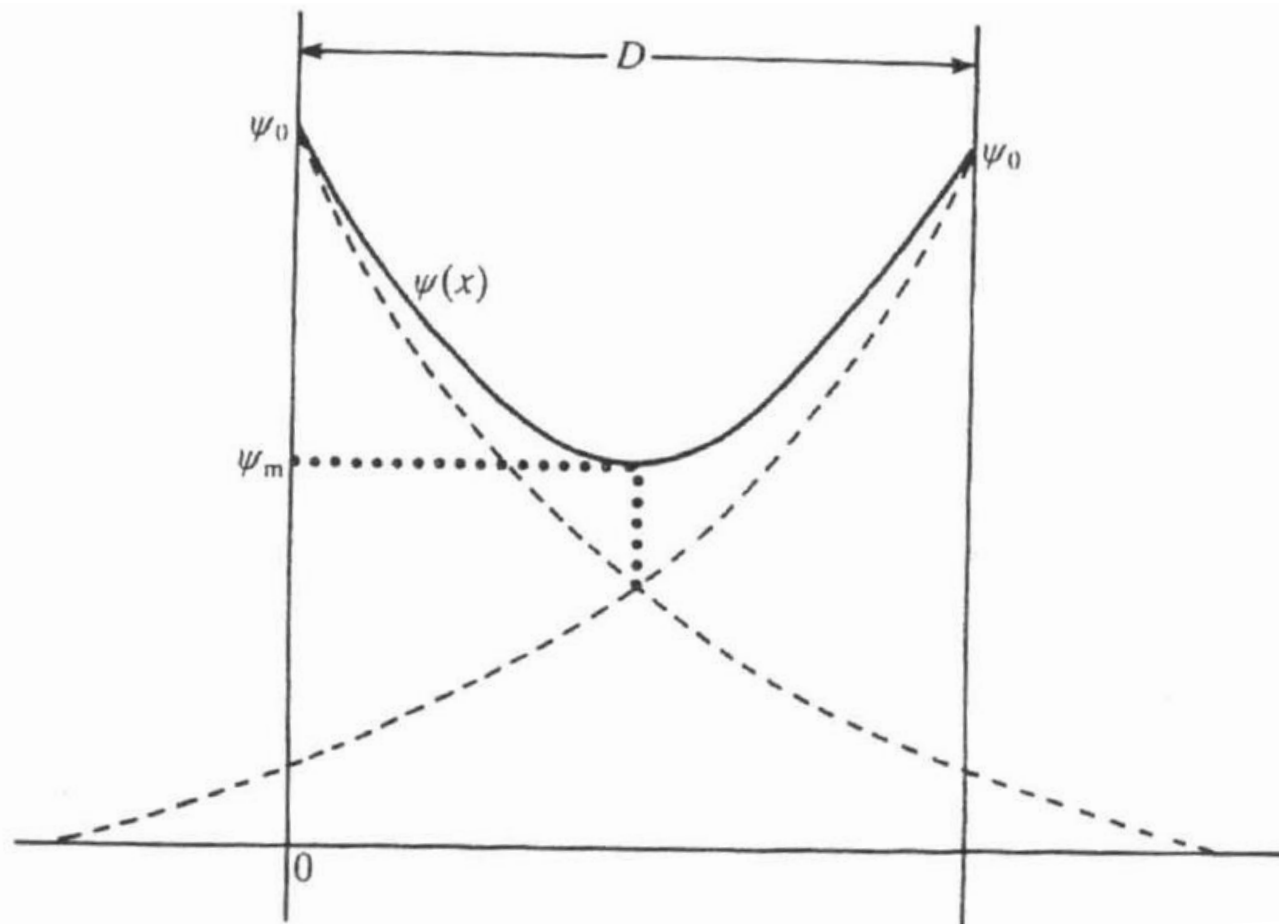




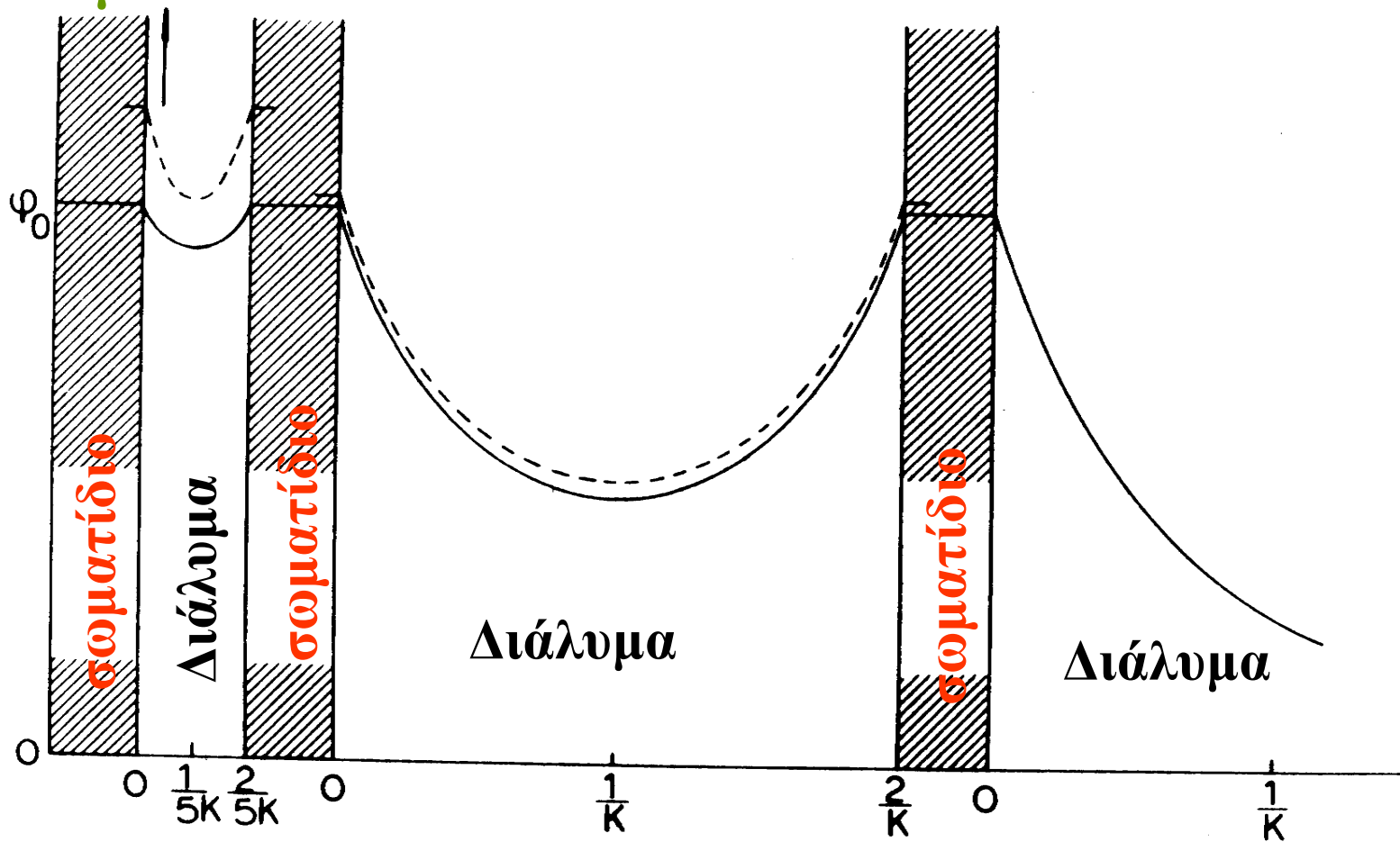
- Η προσέγγιση του σταθερού δυναμικού μελετήθηκε αρκετά νωρίς και αποτελεί τη βάση της θεωρίας DLVO για τη σταθερότητα των κολλοειδών αιωρημάτων.
- Η άπωση μεταξύ δύο ηλεκτρικών διπλών στιβάδων οι οποίες προσεγγίζουν, είναι δυνατόν να υπολογισθεί είτε από την ωσμωτική πίεση ή από την αύξηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά την επικάλυψη των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων.
- Επειδή δε προκειμένου περί σφαιρικών σωματιδίων η ανάλυση της αύξησης της ωσμωτικής πίεσης δεν είναι δυνατόν να εφαρμοσθεί (λόγω ανάπτυξης πίεσης Maxwell), θα ξεκινήσουμε από την γενικότερη ανάλυση της αύξησης της ελεύθερης ενέργειας Gibbs.



Αλληλεπικάλυψη των διάχυτων τμημάτων των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων κατά την προσέγγιση δύο σωματιδίων. ---- Κατανομή δυναμικού στις μεμονωμένες διπλοστιβάδες. Συνεχείς γραμμές: αναμενόμενη κατανομή για δύο σωματίδια.



Δυναμικό φ



Το δυναμικό της διπλοστιβάδας συναρτήσει της απόστασης μεταξύ δύο σωματιδίων



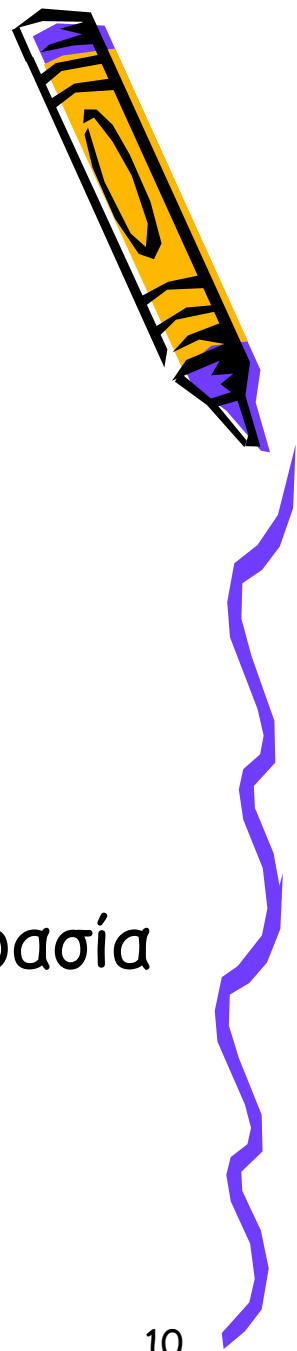
Η μεταβολή του δυναμικού μεταξύ των δύο διπλοστιβάδων δίνεται από την εξίσωση Poisson Boltzmann

$$\Delta\varphi = -\frac{1}{\varepsilon_0} \sum z_i F C_{i_0} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right) \quad (\text{I})$$

$$\Delta\varphi = -\frac{d^2\varphi}{dx^2} \quad \mu\epsilon \quad \frac{d^2\varphi}{dy^2} = \frac{d^2\varphi}{dz^2} = 0$$

επειδή οι επιφάνειες είναι άπειρες στις διαστάσεις y, z





- Σύμβολα:
- $\Delta \equiv \nabla^2$ τελεστής Laplace για το φ
- ϵ_0 : Διαπερατότητα κενού
- z_i : Σθένος ιόντος i
- F : Σταθερά Faraday
- c_{i0} : συγκέντρωση ιόντος i στο διάλυμα
- φ : ηλεκτροστατικό δυναμικό
- RT : γινόμενο σταθεράς αερίων \times θερμοκρασία (K)



Η οριακή συνθήκη

$$\left(\frac{d\varphi}{dx}\right)_{\text{μεσο}} = 0$$

ισχύει στην παρούσα περίπτωση αντί της

$$x \rightarrow \infty \quad \varphi = 0 \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

Περιορισμός, ο οποίος ισχύει για την περίπτωση μιας μεμονωμένης διπλοστιβάδας. Για συμμετρικούς ηλεκτρολύτες μπορούμε να ολοκληρώσουμε την (I) οπότε:

με $\sinh y = \frac{e^y - e^{-y}}{2}$ (και $\cosh y = \frac{e^y + e^{-y}}{2}$)

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{2zFc}{\epsilon_0} \sinh \frac{zF\phi}{RT}$$

πολλαπλασιάζοντας και τα δύο μέλη επί $2 \frac{d\phi}{dx}$

$$2 \frac{d\phi}{dx} \cdot \frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4cRT}{\epsilon_0} \sinh \frac{zF\phi}{RT} \frac{d}{dx} \left(\frac{zF\phi}{RT} \right)$$

η ολοκλήρωση δίνει:

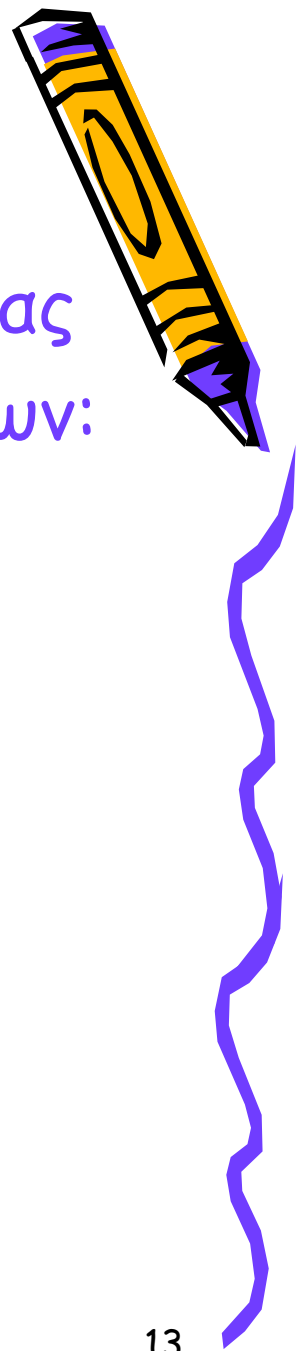
$$\left(\frac{d\phi}{dx} \right)^2 = \frac{4cRT}{\epsilon_0} \left(\cosh \frac{zF\phi}{RT} - \cosh \frac{zF\phi_m}{RT} \right)$$



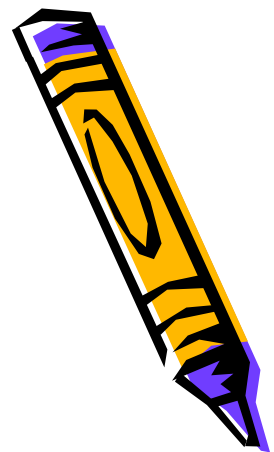
- όπου ϕ_m το δυναμικό στο επίπεδο συμμετρίας
- Με την βοήθεια των αδιαστάτων παραμέτρων:

$$y = \frac{zF\phi}{RT} \quad y_0 = \frac{zF\phi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\phi_m}{RT}$$

$$\xi = \kappa x$$



$$\frac{dy}{d\xi} = \pm \sqrt{2 \cosh y - 2 \cosh u} \quad (2)$$



Για $y > 0$ για $x < H/2$, $dy/d\xi < 0$ και για $x > H/2$ $dy/d\xi > 0$
 και για $y < 0$ $dy/d\xi > 0$ για $x < H/2$, $dy/d\xi < 0$ για $x > H/2$

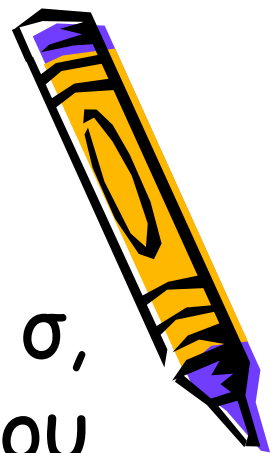
Όπου H : η απόσταση μεταξύ διπλοστιβάδων

Για άπειρο διαχωρισμό ($H \rightarrow \infty$) $\varphi_m \rightarrow 0$, η εξίσωση ταυτίζεται με την αντίστοιχη της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας

Για μια διπλοστιβάδα η πυκνότητα φορτίου είναι:

$$\sigma = -\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{d\varphi}{dx} \right)_{x=0} \quad (3)$$





- Με την βοήθεια της (2) το φορτίο σ , μπορεί να εκφρασθεί συναρτήσει του φ_m και του φ_0 . Το φ_m δεν είναι χρήσιμο από πρακτική άποψη.
- Ολοκλήρωση της (2) οδηγεί σε σχέση με την οποία συσχετίζονται τα φ_0 , φ_m , H , οπότε το σ μπορεί να δοθεί συναρτήσει των φ_0 και H





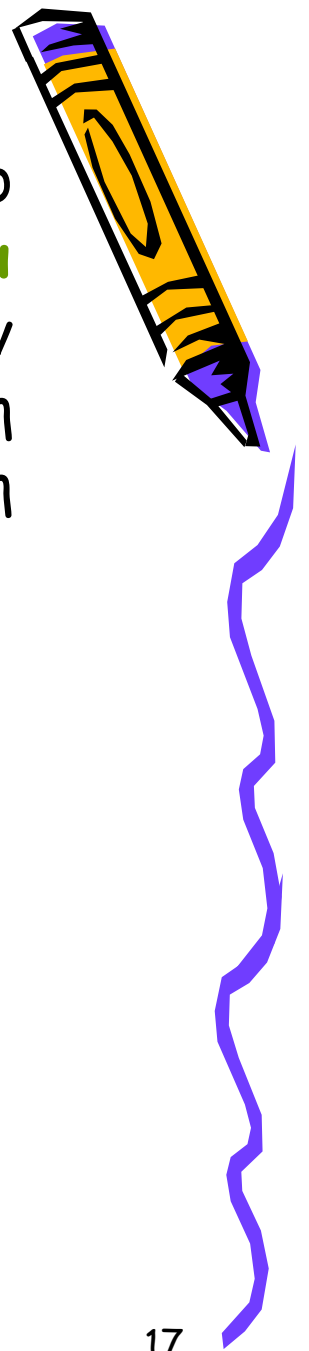
Πίνακας Ι.

$\frac{\kappa H}{2}$ as a Function of y_0 and u Obtained by Integration of Equation (2.3)

$$y_0 = \frac{zF\phi_0}{RT} \quad u = \frac{zF\phi_m}{RT}$$

	$y_0 - u = 0.1$	$y_0 - u = 0.3$	$y_0 - u = 0.6$	$u = 9$	$u = 8$	7	6	5	4	3	2	1	0.5	0.25	0.1
$y_0 = 10$	0.00434	0.00836	0.01337	0.02042	0.04374	0.08128	0.1429	0.2444	0.4117	0.6879 ⁵	1.148	1.962	2.721	3.440	4.366
9	0.007324	0.01379	0.02208		0.03367	0.07211	0.1340	0.2356	0.4030	0.6792	1.139	1.953	2.712	3.431	4.357
8	0.01208	0.02273	0.03642			0.05551	0.1189	0.2210	0.3885	0.6647 ⁵	1.124 ⁵	1.939	2.698	3.417	4.343
7	0.0199	0.03748	0.06005				0.09154	0.1961	0.3644	0.6407	1.101	1.915	2.674	3.393	4.318
6	0.03275	0.06179	0.09900					0.1509	0.3232	0.6010	1.061	1.876	2.635	3.354	4.280
5	0.05410	0.10185	0.1632						0.2488	0.5333	0.9955	1.811	2.570	3.290	4.215
4	0.08915	0.1680	0.2692							0.4105	0.8837	1.702	2.462	3.181	4.107
3	0.1471	0.2774	0.4455								0.6813	1.518	2.280	2.998	3.924
2	0.2435	0.4643	0.7513									1.178	1.958	2.680	3.608
1	0.4353	0.8551	1.532										1.279	2.035	2.971
0.5	0.8706	1.558												1.309	2.241

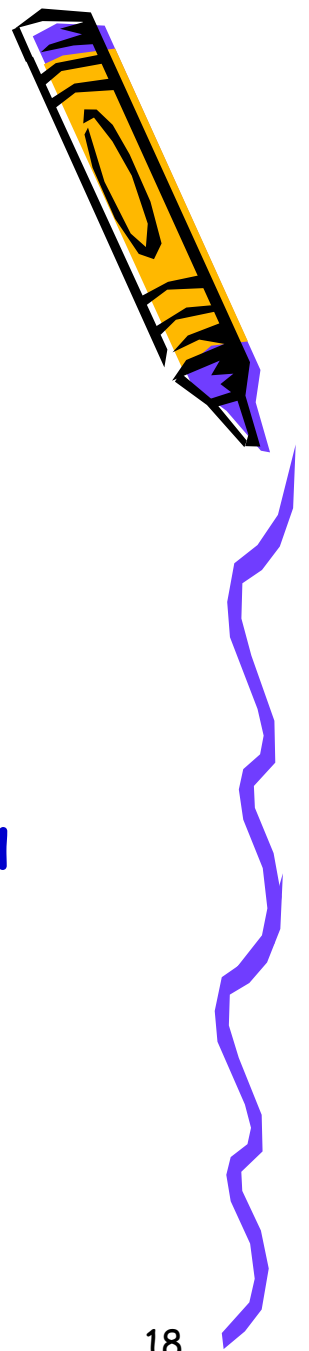




Μπορούμε στην συνέχεια να αναλύσουμε τις δύο οριακές περιπτώσεις (**σταθερού δυναμικού και σταθερού φορτίου**) για να διερευνήσουμε την σχέση τους. Από τον συνδυασμό των (2), (3), η επιφανειακή πυκνότητα φορτίου θα είναι ανάλογη του:

$$\left(\frac{dy}{d\xi} \right)_{x=0} = \pm \sqrt{2 \cosh y_0 - 2 \cosh u}$$





Αν το επιφανειακό δυναμικό είναι σταθερό καθώς $H \rightarrow 0$ ($u \rightarrow \gamma_0$) το σ πρέπει να μειώνεται μέχρι την τιμή 0 για $H=0$.

Από την άλλη μεριά, αν σ σταθερό για $H \rightarrow 0$ ($u \rightarrow \gamma_0$) τότε το $|\gamma_0|$ πρέπει να αυξηθεί μέχρι ∞ για $H=0$.



Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs κατά την αλληλεπίδραση των διπλοστιβάδων



Η μεταβολή της ενέργειας Gibbs για την δημιουργία της ηλεκτρικής διπλής στιβάδας είναι:

$$G_{DL} = - \int_0^{\varphi} \sigma d\varphi_0$$

G ελεύθερη ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας.
Αναλύουμε σύμφωνα με τις δύο οριακές καταστάσεις
σταθερό δυναμικό
σταθερό φορτίο



Με φ_0 σταθερό

$$|\sigma(H)| < |\sigma(H \rightarrow \infty)|$$

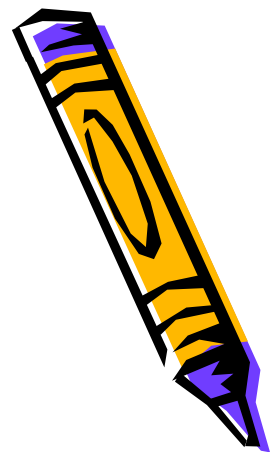
οπότε

$$G(H) > G(H \rightarrow \infty)$$

Η σχέση αυτή, δηλώνει ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ των διπλοστιβάδων έχει ως αποτέλεσμα την άπωση

Η ελεύθερη ενέργεια Gibbs για τη διπλή ηλεκτρική στιβάδα γράφεται και ως

$$G_{DL} = -\sigma\varphi_0 + \int \varphi_0 d\sigma$$





- όπου ο όρος $-\sigma\phi_0$ είναι το "χημικό μέρος" της ελεύθερης ενέργειας που σχετίζεται με τα καθορίζοντα το δυναμικό ιόντα
- ο όρος $+\int\phi_0d\sigma$ είναι το "ηλεκτρικό μέρος".
- Με σταθερό φορτίο, σ , δεν μεταβάλλεται η προσρόφηση και άρα όταν προσεγγίζουν οι διπλοστιβάδες μεταβάλλεται μόνον το ηλεκτρικό μέρος:



$$G_{(\eta\lambda\epsilon\kappa\varphi.)} = + \int_0^{\sigma} \varphi_0 d\sigma$$

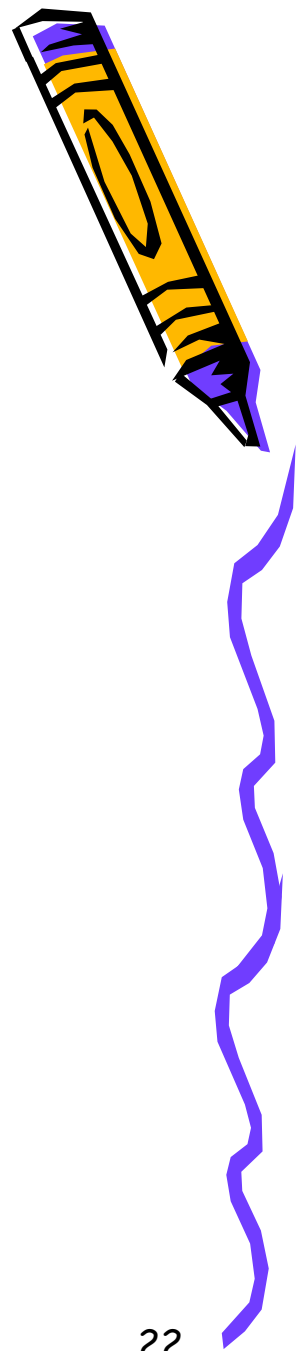
και $|\varphi_0(H)| > |\varphi_0(H \rightarrow \infty)|$

ΟΠΟΤΕ

$$G_{\eta\lambda}(H) > G_{\eta\lambda}(H \rightarrow \infty)$$

σχέση η οποία δηλώνει άπωση
Η ολοκλήρωση της

$$G = - \int_0^{\varphi_0} \sigma d\varphi_0$$



30 May 2024

Για την περίπτωση του **σταθερού επιφανειακού δυναμικού** με την βοήθεια των:

$$\frac{dy}{d\xi} = \pm \sqrt{2 \cosh y - 2 \cosh u} \quad (\text{I})$$

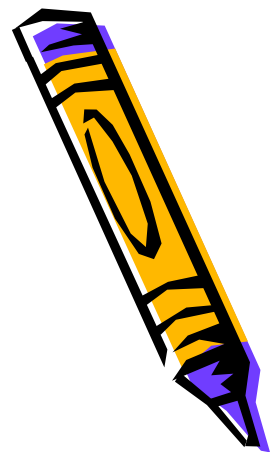
$$\sigma = -\varepsilon_0 \left(\frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0}$$

η οποία δίνει την ενέργεια άπωσης συναρτήσει των ϕ_0 , ϕ_m . Η μεταβλητή H μπορεί να αντικατασταθεί με το ϕ_m με τη βοήθεια του προηγούμενου πίνακα (διαφ. 16) από την ολοκλήρωση της (I) όπως δίνεται στον πίνακα II.

Η ολοκλήρωση της G για **σταθερό επιφανειακό φορτίο**, μπορεί να εξαχθεί από την αντίστοιχη έκφραση για σταθερό δυναμικό με τη βοήθεια της:

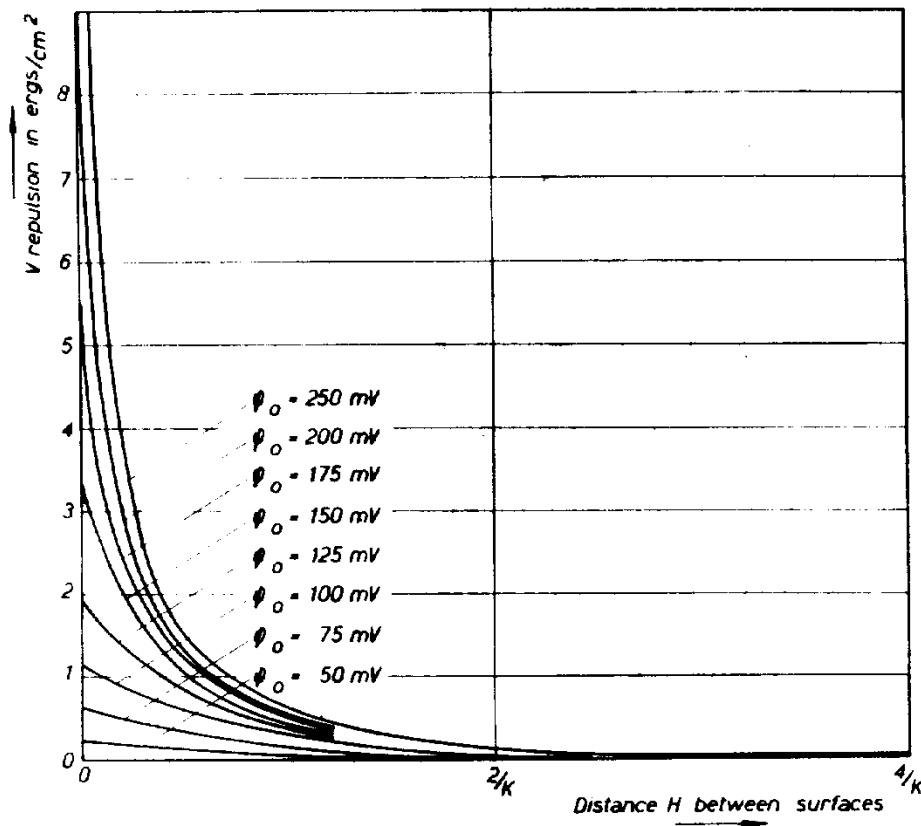
$$\int \phi_0 d\sigma = \phi_0 \sigma - \int \sigma d\phi_0$$

Και από τη σχέση μεταξύ ϕ_0 και σ , οπότε λαμβάνεται η άπωση με σταθερό φορτίο.



Πίνακας ΙΙ. $f(u, y_0) = (z^2/\kappa)V_R$ σε 10^{-7} dynes και οι αντίστοιχες τιμές $\kappa H/2$ για διάφορες τιμές του $y_0 = zF\phi_m/RT$ ($u = zF\phi_m/RT$, V_R = απωστική ελεύθερη ενέργεια λόγω αλληλεπίδρασης των ηλεκτρικών διπλών στιβάδων θεωρουμένων ως παραλλήλων πλακών ανά cm^2 επιφάνειας ($V_R = \Delta G$). Οι αριθμοί στον πίνακα έχουν υπολογισθεί στους $25^\circ C$ και $\epsilon = 78.55$)

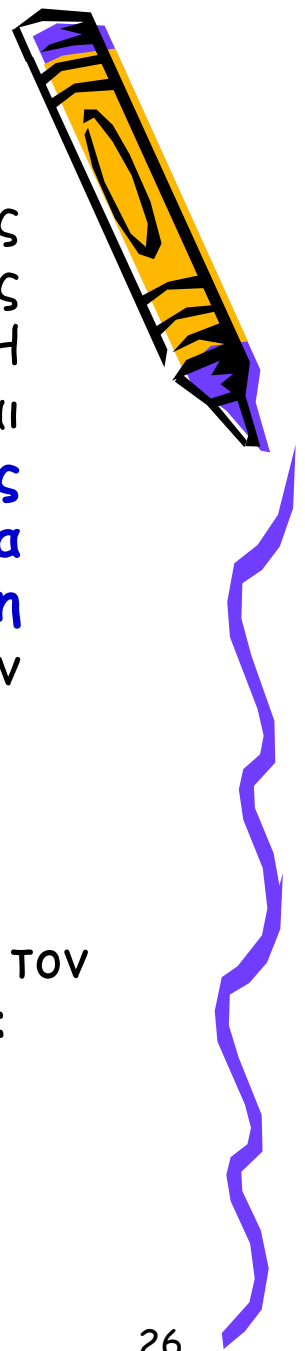
		$u = y_0$	$u = y_0 - 0.1$	$u = y_0 - 0.3$	$u = y_0 - 0.6$	$u = 9$	$u = 8$	$u = 7$	$u = 6$	$u = 5$	$u = 4$	$u = 3$	$u = 2$	$u = 1$	$u = 0.5$	$u = 0.25$	$u = 0.1$
$y_0 = 10$	$f(u, y_0)$	268.3	228.2	192.6	160.0	127.1	75.4	44.1	25.4	14.1	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.00434	.00836	.0134	.0204	.0437	.0813	.143	.244	.412	.690	1.148	1.962	2.721	3.440	4.366
$y_0 = 9$	$f(u, y_0)$	161.5	135.2	115.2	95.6		76.3	44.3	25.4	14.1	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.0073	.0138	.0221		.0337	.0721	.134	.236	.403	.679	1.139	1.953	2.712	3.431	4.357
$y_0 = 8$	$f(u, y_0)$	96.52	80.56	68.56	56.60			44.8	25.4	14.1	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.0121	.0227	.0364			.0555	.119	.221	.388	.665	1.124	1.939	2.698	3.417	4.343
$y_0 = 7$	$f(u, y_0)$	57.13	47.46	40.18	32.89				25.8	14.17	7.36	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.0199	.0375	.0600				.0915	.196	.364	.641	1.101	1.915	2.674	3.393	4.318
$y_0 = 6$	$f(u, y_0)$	33.27	27.47	23.04	18.66					14.38	7.39	3.42	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.0327	.0618	.0990					.1509	.323	.601	1.061	1.876	2.635	3.354	4.280
$y_0 = 5$	$f(u, y_0)$	18.83	15.32	12.69	10.07						7.52	3.43	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.0541	.1018	.1632						.2488	.533	.995	1.811	2.570	3.290	4.215
$y_0 = 4$	$f(u, y_0)$	10.13	8.07	6.51	4.97							3.50	1.26	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.0891	.1680	.2692							.4105	.884	1.702	2.462	3.181	4.107
$y_0 = 3$	$f(u, y_0)$	4.962	3.793	2.913	2.061								1.291	.26	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.1471	.2774	.4455								.681	1.518	2.280	2.998	3.924
$y_0 = 2$	$f(u, y_0)$	1.993	1.413	.966	.584									.265	.06	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.2435	.4643	.751									1.178	1.958	2.680	3.608
$y_0 = 1$	$f(u, y_0)$.4682	.271	.135	.0348										.063	.015	.0023
	$\kappa H/2$.0000	.4356	.855	1.532										1.279	2.035	2.971



Απωστική ενέργεια της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας συναρτήσει της αποστάσεως μεταξύ των επιφανειών των σωματιδίων για διάφορες τιμές του επιφανειακού δυναμικού, ϕ_0

30 May 2024

Αλληλεπίδραση διπλοστιβάδων. Προσέγγιση από την άποψη των δυνάμεων



Ο Langmuir παρατήρησε ότι ένα ιόν, στο επίπεδο συμμετρίας μεταξύ δύο ηλεκτρικών διπλοστιβάδων δεν υφίσταται ηλεκτρικές δυνάμεις, επειδή η ένταση του πεδίου είναι μηδενική. Η συγκέντρωση ωστόσο, των ιόντων στο επίπεδο αυτό είναι μεγαλύτερη από ότι στο κυρίως διάλυμα. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, να υπάρχει στο επίπεδο συμμετρίας μια περίσσεια (ωσμωτική) πίεσης π σε σχέση με την αντίστοιχη στο κυρίως διάλυμα. Η πίεση αυτή έχει ως αποτέλεσμα την άπωση των επιφανειών:

$$\pi = RT(\sum c_{\text{μεσον}} - \sum c_{\infty}) \quad (1)$$

Στην διάχυτη διπλοστιβάδα οι συγκεντρώσεις των ιόντων με τον φορμαλισμό Boltzmann για έναν συμμετρικό $z - z$ ηλεκτρολύτη:

$$c_m^+ = c_{\infty}^+ \exp(-u) \quad (2)$$



$$c_m^- = c_\infty^- \exp(+u) \quad (3)$$

c_∞^+ , c_∞^- συγκεντρώσεις των θετικών και αρνητικών ιόντων αντίστοιχα σε απόσταση $H/2$ από κάθε επιφάνεια, c_m^+ , c_m^- οι συγκεντρώσεις κατιόντων και ανιόντων σε $H \rightarrow \infty$, δηλαδή στο κυρίως διάλυμα και $u = \frac{zF\phi}{RT}$

Λόγω της ηλεκτρικής ουδετερότητας:

$$c_\infty^+ = c_\infty^- = c \quad (4)$$

Ετσι, η (1) γίνεται:

$$\begin{aligned} \pi &= RTc(e^u + e^{-u} - 2) \\ &= 2RTc(\cosh u - 1) \end{aligned} \quad (5)$$

30 May 2024

Η ελεύθερη ενέργεια είναι το ολοκλήρωμα της περίσσειας της πίεσης από H_∞ μέχρι την απόσταση H , που μας ενδιαφέρει. Αν περιορίσουμε την περιοχή της ολοκλήρωσης σε μεγάλες αποστάσεις, μπορούμε να κάνουμε κάποια προσέγγιση που να αντιστοιχεί στις αποστάσεις αυτές. Έτσι,

$$\varphi_m\left(\frac{H}{2}\right) \approx 2\varphi\left(\frac{H}{2}\right) \text{ χωριστές διπλοστιβάδες}$$

και

$$\varphi\left(\frac{H}{2}\right) \approx \varphi_0 \exp\left(-\kappa \frac{H}{2}\right)$$

Για μικρές τιμές u (μικρά φ_m) και διατηρώντας μόνο τους δύο πρώτους όρους του αναπτύγματος:

$$\pi \approx RTc\left(1 + u + \frac{u^2}{2} + 1 - u + \frac{u^2}{2} - 2\right) \quad (6)$$

$$\cong RTcu^2 \quad (7)$$

$$\pi = \frac{z^2 F^2}{RT} c \varphi_m^2 \approx \frac{4z^2 F}{RT} c \varphi_0^2 \exp(-\kappa H)$$

(7)

$$= 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa^2 \varphi_0^2 \exp(-\kappa H)$$

$$\left(\kappa^2 = \frac{F^2 \sum \varphi z_i^2}{\varepsilon\varepsilon_0 RT} \right)$$

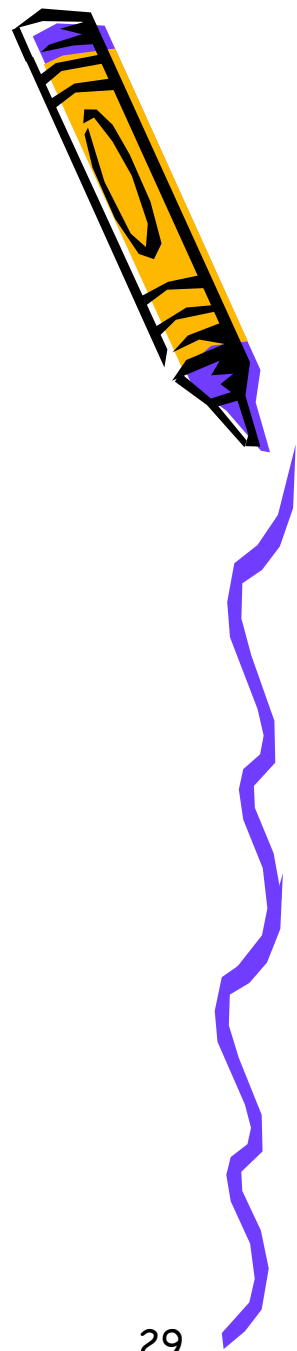
Οι απωστικές δυνάμεις δίνονται από το ολοκλήρωμα:

$$\Delta G = \int_H^\infty \pi dH = 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 \int_H^\infty \exp(-\kappa H) d(\kappa H)$$

(8)

$$= 2\varepsilon\varepsilon_0 \kappa \varphi_0^2 \exp(-\kappa H)$$

30 May 2024





Η σχέση αυτή ισχύει για μικρές τιμές ϕ_0 και ϕ_m . Για μεγάλες τιμές ϕ_0 και μικρές ϕ_m , ισχύει μια άλλη προσέγγιση για τον υπολογισμό των απωστικών δυνάμεων:

$$\frac{zF\phi\left(\frac{H}{2}\right)}{4RT} \approx \tanh\left[\frac{zF\phi\left(\frac{H}{2}\right)}{4RT}\right] \approx \tanh\left[\frac{zF\phi_0}{4RT}\right] \exp\left(\frac{H}{2}\right)$$

Χρησιμοποιώντας αυτήν την σχέση στην (7) και ολοκληρώνοντας η απωστική δύναμη θα είναι:

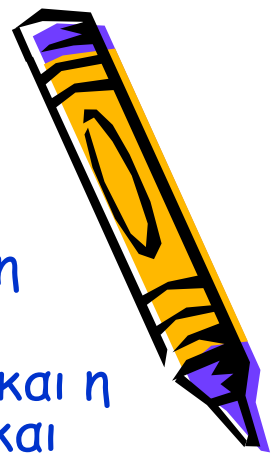
$$\Delta G = 2\varepsilon_0\kappa\left(\frac{4RT\gamma}{zF}\right) \exp(-\kappa H)$$

όπου

$$\gamma = \tanh\left[\frac{zF\phi_0}{4RT}\right]$$

(9)





- Για χαμηλές τιμές του δυναμικού της επιφάνειας: Η άπωση είναι ανάλογη του φ_0^2
- Για ψηλές τιμές του δυναμικού της επιφάνειας $\eta \tanh \rightarrow 1$, και η άπωση γίνεται ανεξάρτητη του δυναμικού της επιφάνειας και ανάλογη του $1/z^2$
- Αναμενόμενο, διότι για υψηλού φορτίου ιόντα το πάχος της διπλοστιβάδας μειώνεται ταχύτατα, όπως και το αντίστοιχο δυναμικό της διπλοστιβάδας
- Παρά τις προσεγγίσεις οι εξισώσεις που εξήχθησαν δεν περιέχουν προσαρμοζόμενες μεταβλητές, πλην του φ_0 το οποίο και μετρείται.
- Διόρθωση Stern: πεπερασμένο μέγεθος ιόντων και αντί του φ_0 , μπορεί να χρησιμοποιηθεί το φ_δ (στο επίπεδο ολίσθησης)
- Φ_δ δεν παίρνει μεγάλες τιμές ακόμα και αν το φ_0 είναι μεγάλο και το φ_δ μειώνεται αυξανομένης της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη, ακόμα και αν το φ_0 είναι σταθερό



Τα κολλοειδή σωματίδια, δεν είναι επίπεδες επιφάνειες, αλλά ακόμη και αν είναι, σπανίως προσεγγίζουν το ένα το άλλο με τις παράλληλες έδρες.

Από την ποικιλία των δυνατών σχημάτων, θα επιλέξουμε για την περαιτέρω διερεύνηση το σφαιρικό σχήμα.

Σφαιρικού σχήματος κολλοειδή είναι τα σταγονίδια των γαλακτωμάτων, τα σωματίδια latex και μικύλλια απορρυπαντικών. Η γειτονία της επιφάνειας της ελάχιστης προσέγγισης οποιουδήποτε σωματιδίου μπορεί να θεωρηθεί κατά προσέγγιση σφαιρική. Το σφαιρικό σχήμα τέλος, διευκολύνει τους υπολογισμούς.

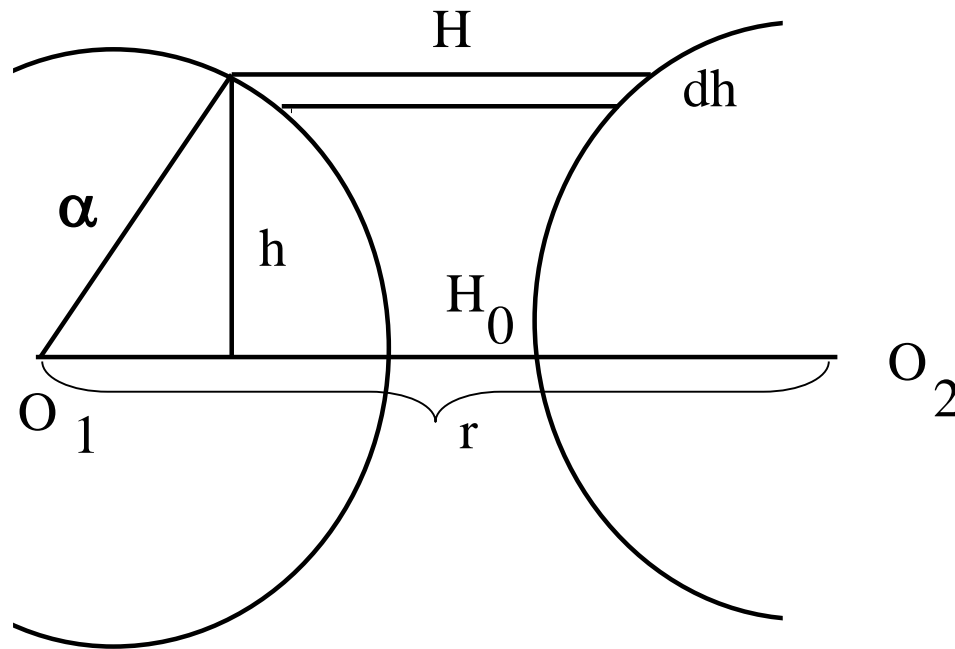


➤ Μια γενική μέθοδος για τον υπολογισμό της αλληλεπίδρασης μεταξύ σφαιρικών σωματιδίων, η οποία δεν ισχύει μόνο για τις ηλεκτρικές διπλοστιβάδες αλλά και για άλλου είδους δυνάμεις (π.χ. van der Waals) έχει αναπτυχθεί από τον **Derjaguin**.


➤ 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.



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

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

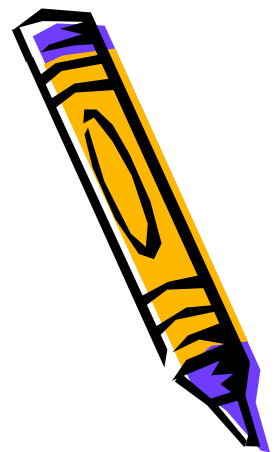
ο τελευταίος όρος παραλείπεται διότι: $\frac{H - H_0}{2} \ll \alpha$

Έτσι,

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

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

$$g(H) = 2\epsilon_0\kappa \left(\frac{4RT\gamma}{zF} \right)^2 \exp(-\kappa H)$$



Ετσι,

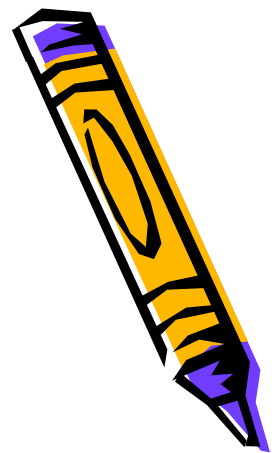
$$V_R(H_0) = \pi a^2 \epsilon_0 \kappa \left(\frac{4RT\gamma}{zF} \right)^2 \int_{H_0}^{\infty} \exp(-\kappa H) dH$$

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

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

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

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



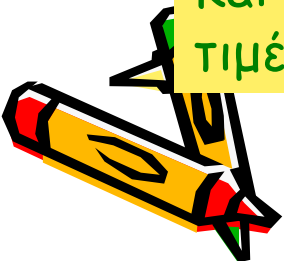
Για μικρές τιμές του κa , δηλαδή για σχετικώς μακράς εμβελείας απώσεις, πρέπει να επιλυθεί η εξίσωση Poisson-Boltzmann για την γεωμετρία δυο σφαιρικών σωματιδίων σε αποστάσεις $2a+H_0$ μεταξύ των δύο κέντρων και να υπολογισθεί η αντίστοιχη ενέργεια Gibbs.

Θα πρέπει να σημειωθεί ωστόσο, ότι για χαμηλές τιμές του δυναμικού φ_0 (ή φ_δ , στην περίπτωση κατά την οποία λαμβάνεται υπ όψιν η διόρθωση Stern) και για μικρές τιμές κa , η απωστική ενέργεια Gibbs, δίνεται από την:

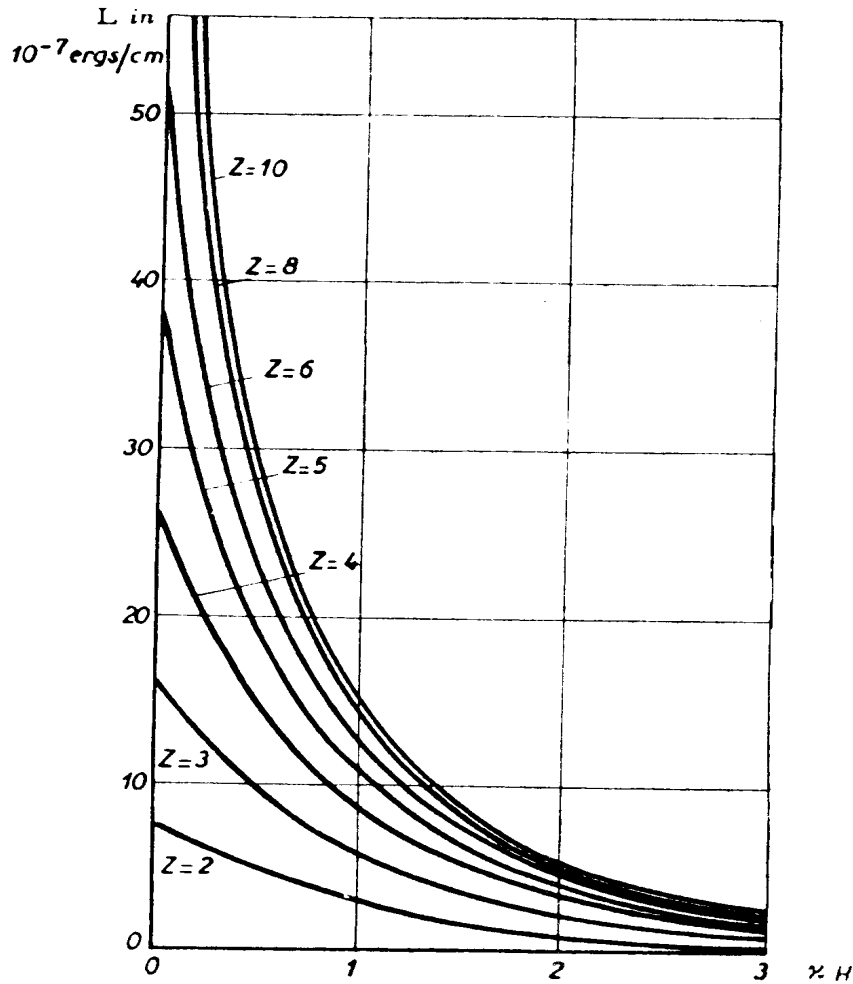
$$V_R = 4\pi\epsilon\epsilon_0 a^2 \varphi_0^2 \alpha \frac{\exp(-\kappa H_0)}{2a + H_0}$$

α : Συντελεστής με τιμές μεταξύ 0.6 - 1.0 για σταθερό δυναμικό φ_0 και 0.77-1.00 για σταθερό φορτίο επιφάνειας

Και στις δυο περιπτώσεις, για ασθενείς αλληλεπιδράσεις (μεγάλες τιμές κH_0), $\alpha \rightarrow 1$



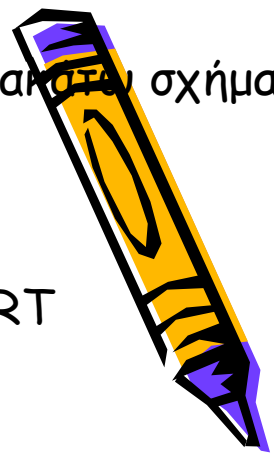
Το δυναμικό άπωσης μεταξύ δύο σφαιρικών σωματιδίων βρίσκεται στο παρακάτω σχήμα:

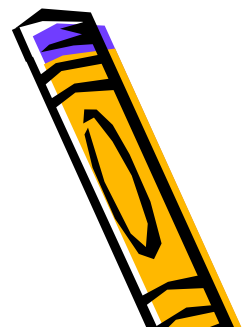


$$Z=Y_0=zF\phi_0/RT$$

$$V_R=aL/z^2$$

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 $Y_O = \frac{zF\phi_O}{RT}$ and κH_O , L being $\frac{z^2}{a} V_R$

κH_O	Y_O	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 ⁵	42.5	57.3	66.9
0.20		6.35	13.1	20.7 ⁵	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 ⁵	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 ⁵	3.67	5.29	6.59	7.56 ⁵	8.54	8.99
2.00		1.16 ⁵	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 ⁵	1.25	1.53	1.78	1.95	2.05 ⁵



Επειδή η αλληλεπίδραση των ηλεκτρικών διπλοστιβάδων είναι καθοριστικής σημασίας για την χημεία των κολλοειδών, χρειάζεται και πειραματική απόδειξη των υπολογισμών.

Μια από τις παλιότερες πειραματικές αποδείξεις είναι αυτή των Bergmann,

Lo . . . και . . .

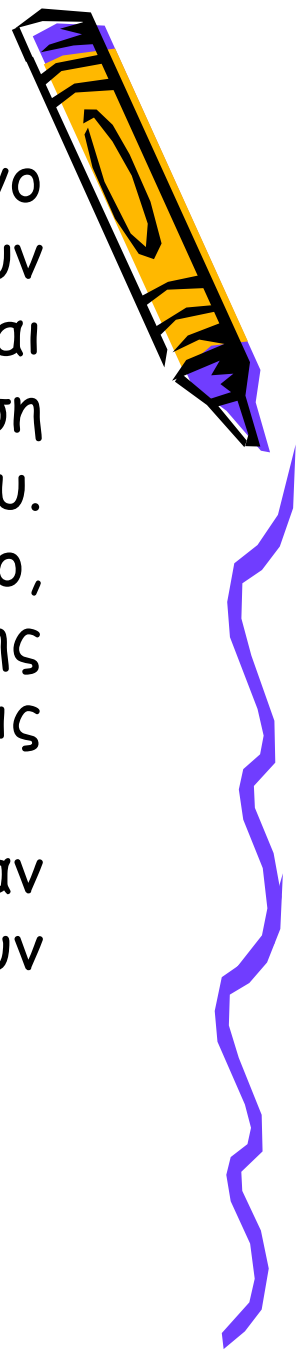


Ο τελευταίος, έκανε πειράματα με αιωρήματα που αποτελούντο από ανισοδιάστατα σωματίδια. Σε κάποια από τα σωματίδια αυτά παρατηρήθηκε το φαινόμενο των **στρωμάτων Schiller**. Μετά δηλαδή από μια ήρεμη καθίζηση, στον πυθμένα του δοχείου διεκρίνοντο στρώματα που παρουσίαζαν ιριδισμό. Η ερμηνεία του φαινομένου αυτού ήτο, ότι ο ιριδισμός ωφείλετο 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 μm^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



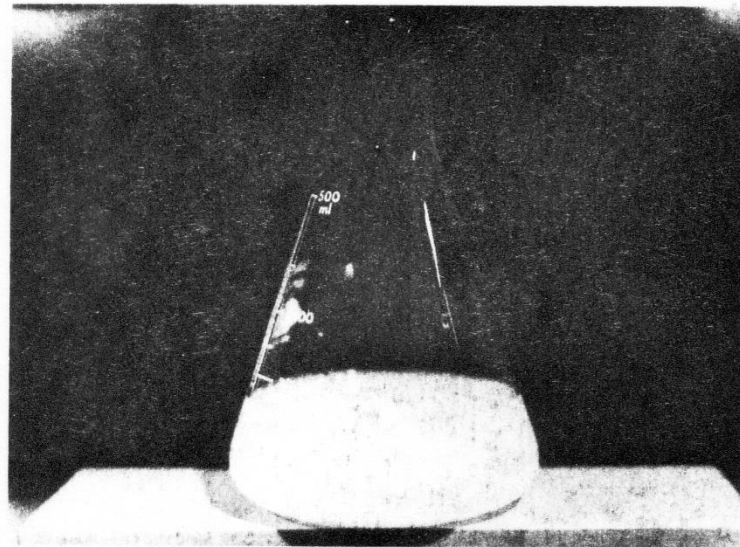
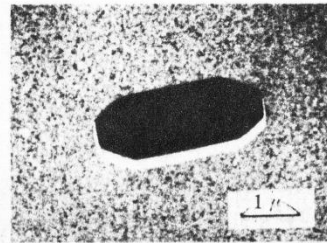
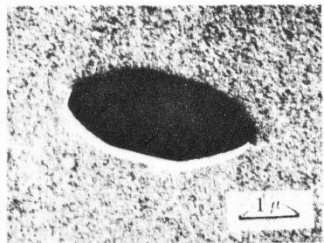
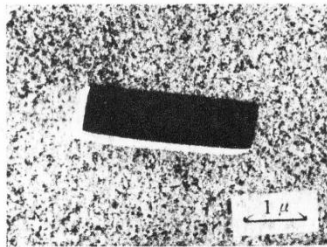


Figure 3.4 - Flask containing aqueous suspension of WO_3 . After swirling around streamers due to streaming birefringence indicate presence of anisodimensional particles.

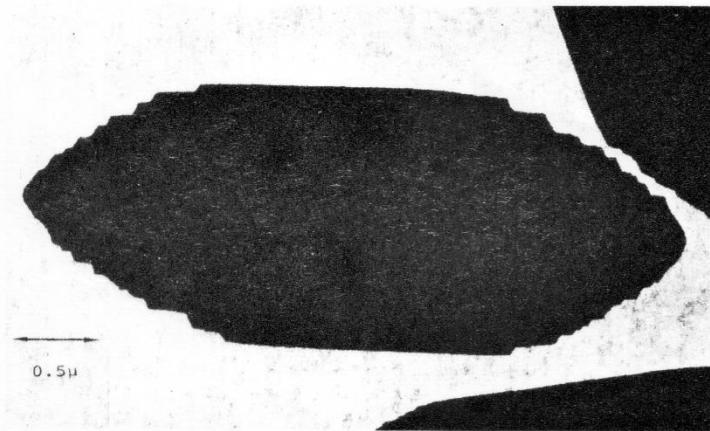


(A) after 10 days

(B) after 180 days



(C) after 360 days



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

Figure 3.5





Άπωση



Χρώματα
συμβολής

Βαρύτητα



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 ϕ_0 .

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

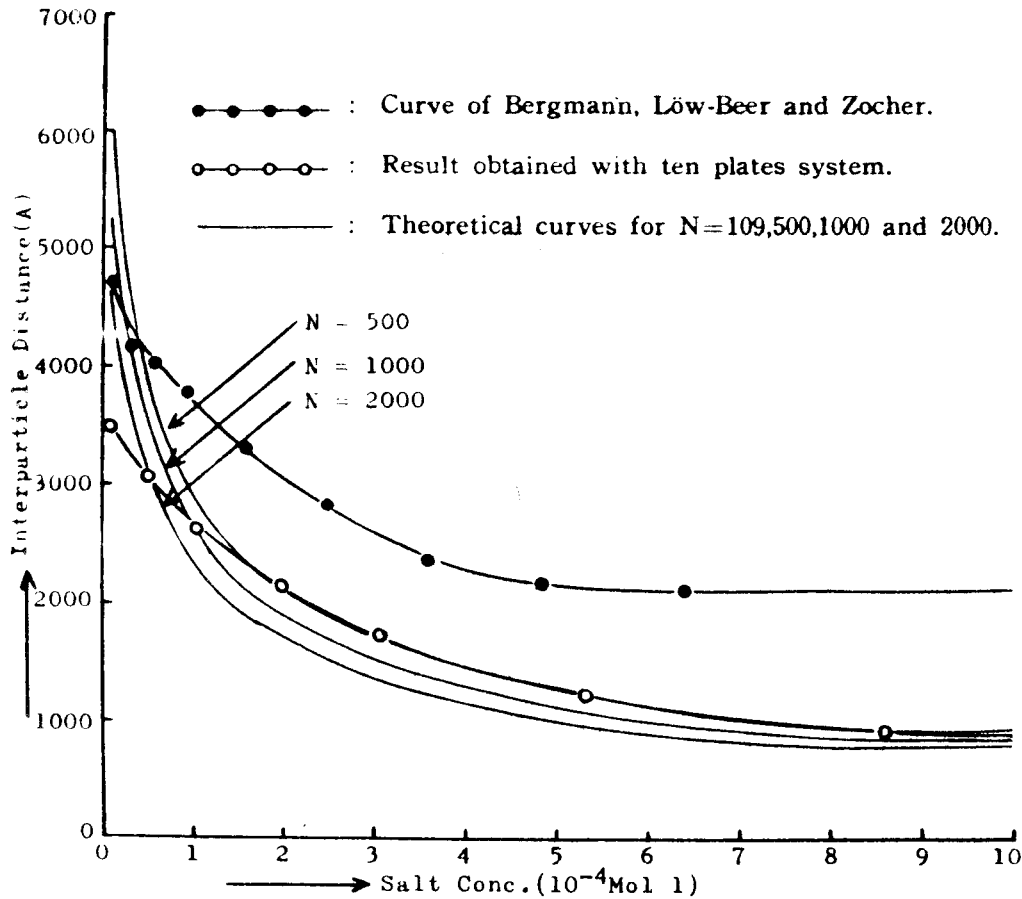
• Στην περίπτωση αυτή, είναι δυνατός ο υπολογισμός της αποστάσεως μεταξύ των σωματιδίων χωρίς την εισαγωγή αυθαίρετης σταθεράς.



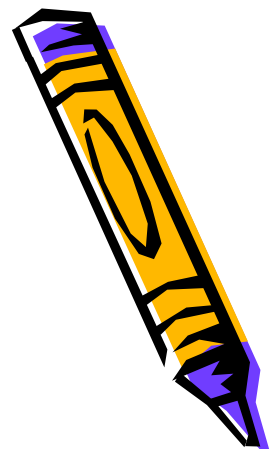


Η συμφωνία πειραματικών μετρήσεων και θεωρητικής προβλέψεως ήταν αρκετά καλή όπως φαίνεται από το παρακάτω σχήμα στο οποίο παρουσιάζονται τα πειραματικά αποτελέσματα τω Furusawa & Hachisu.





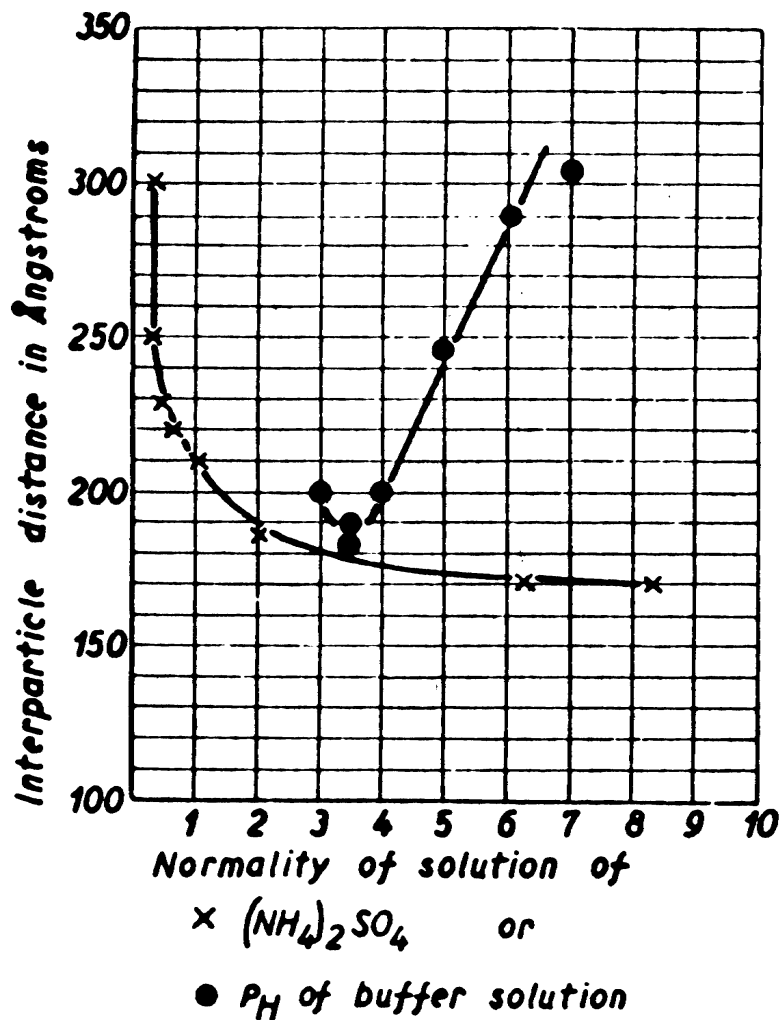
Απωστικές δυνάμεις μεταξύ ηλεκτρικών διπλοστιβάδων σε αιωρήματα σωματιδίων WO_3 πλακοειδούς σχήματος ο___ο___ο. Αποτέλεσμα των Furusawa Hachisu.



Σε ένα εντελώς διαφορετικό σύστημα, συγκεκριμένα σε αιώρημα κυλινδρικού σχήματος σωματιδίων μωσαϊκής του καπνού, η απόσταση μεταξύ σωματιδίων σε εξαγωνική 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.

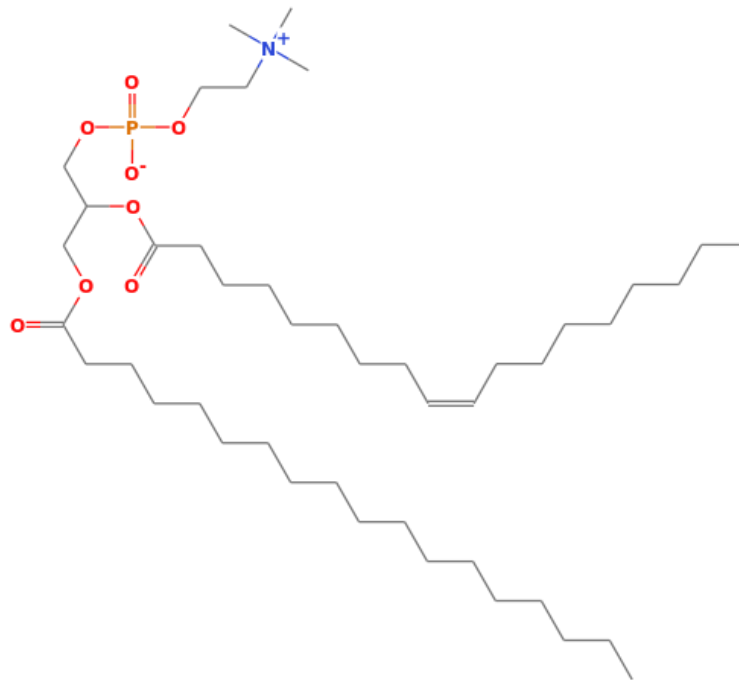




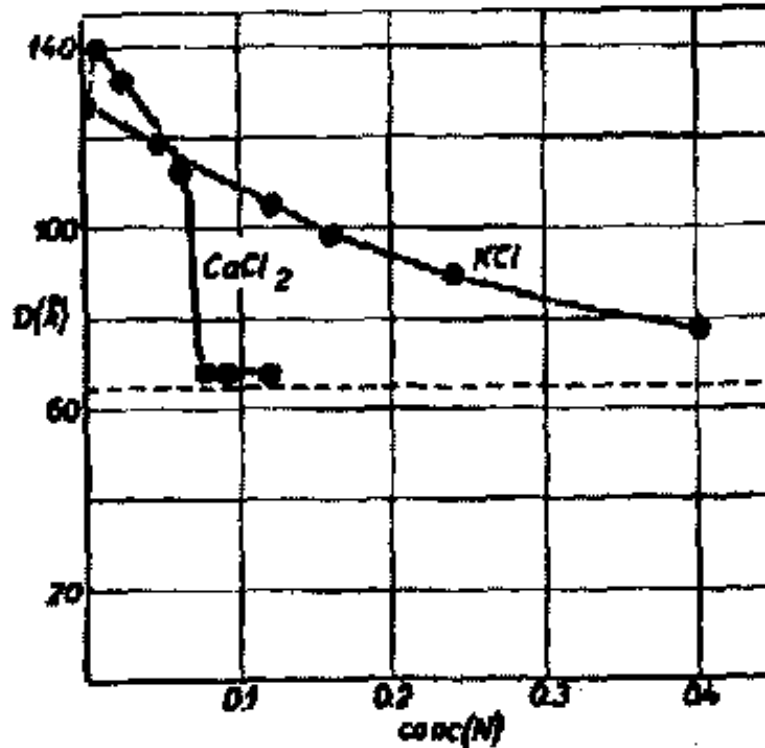
Απόσταση μεταξύ σωματιδίων μωσαϊκής του καπνού, όπως
 προδιορίσθηκε με ακτίνες Χ, συναρτήσει του pH και της
 συγκεντρώσεως του ηλεκτρολύτη.



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

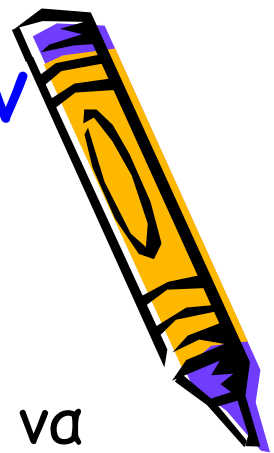


Απόσταση μεταξύ σωματιδίων λεπιδίων τα οποία διαχωρίζονται από υδατικές στιβάδες με διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη (K.J. Palmer, F.O. Schmitt, 1941).

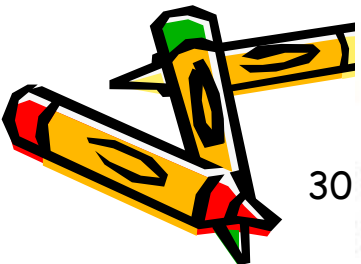
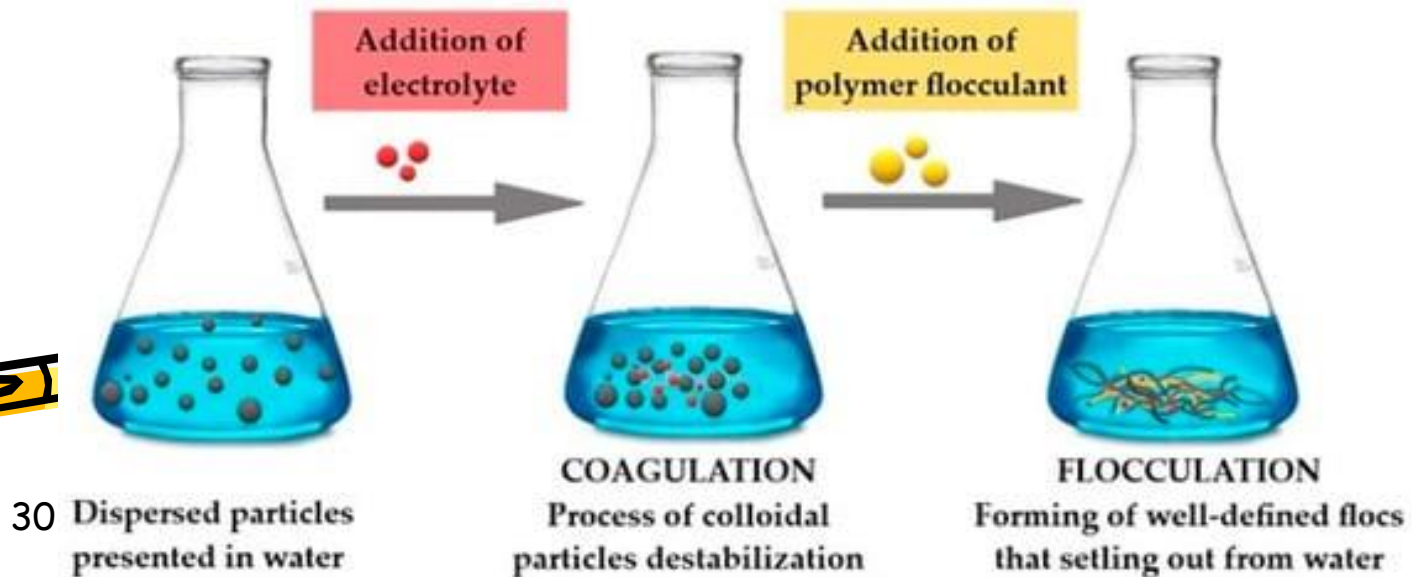
Η διόγκωση τέλος ωρισμένων
πηλών (Μοντμοριλλονίτη) οφείλεται
σε απωστικές δυνάμεις στην
ηλεκτρική διπλοστιβάδα.



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

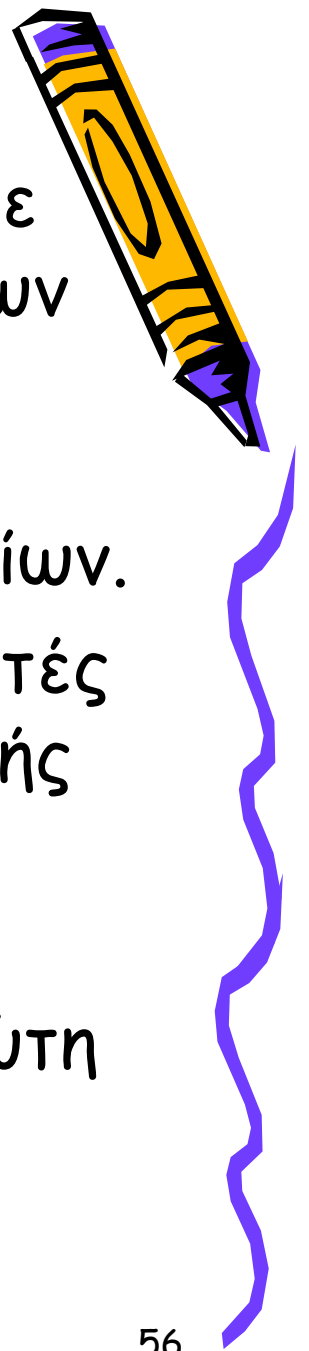


Εξήγηση:



- 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!**



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 μ_1 και μ_2 , τα οποία απέχουν μεταξύ τους απόσταση R :

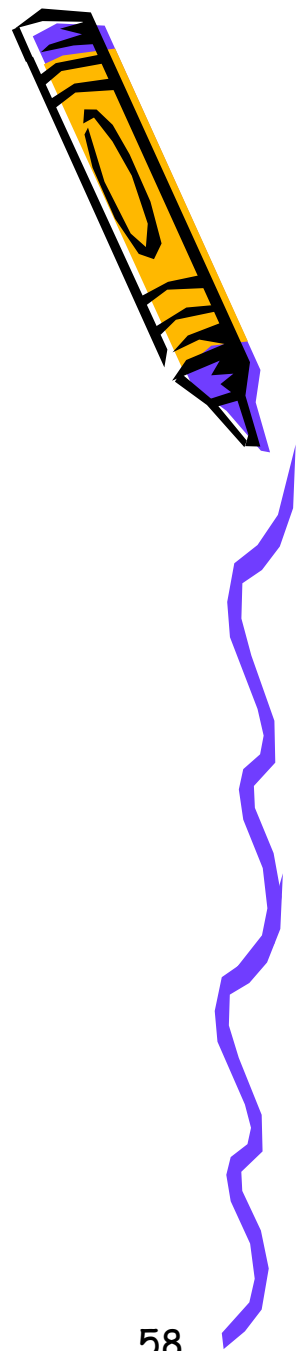
- $$V = \frac{\mu_1 \cdot \mu_2}{R^3} f$$

- 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 $V > 0$

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



30 May 2024



Δυνάμεις Debye (1920)



- Οι δυνάμεις Debye βασίζονται στην αλληλεπίδραση ενός μονίμου διπόλου (μόνιμη διπολική ροπή μ) σε ένα μόριο (πολωσιμότητας α) 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.

- $$V = -\frac{2\alpha\mu^2}{R^6}$$



30 May 2024

Δυνάμεις London (1930)



- Βασίζονται στην ιδέα, ότι τα μόρια 1, 2 τα οποία στερούνται μόνιμης διπολικής ροπής (με πολωσιμότητες α_1 και α_2 αντίστοιχα) , έλκονται προς άλληλα 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.

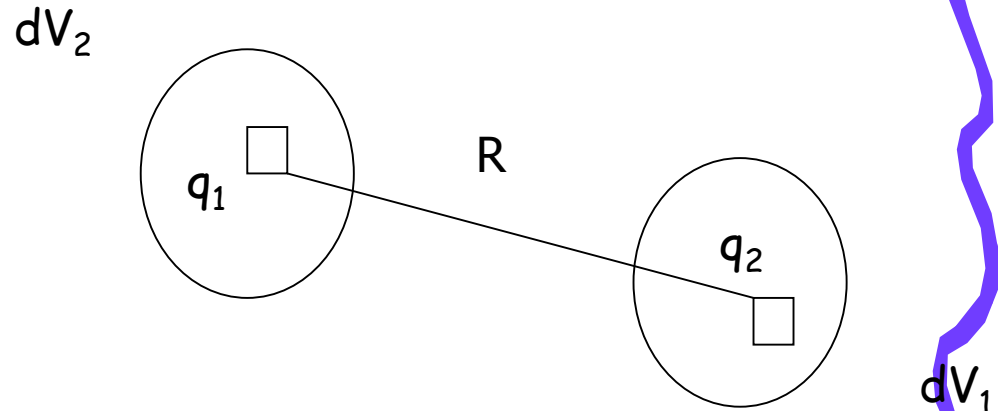




Προσθετικότητα. Η περίπτωση των μεγάλων σωματιδίων

✓ 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:

$$\begin{aligned} V_{ολ} &= -\lambda_{12} q_1 q_2 \int \frac{dv_1 dv_2}{R^6} \\ &= -\frac{A_{12}}{\pi^2} \int \frac{dv_1 dv_2}{R^6} \end{aligned}$$

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 .

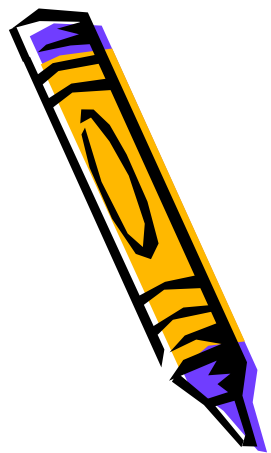
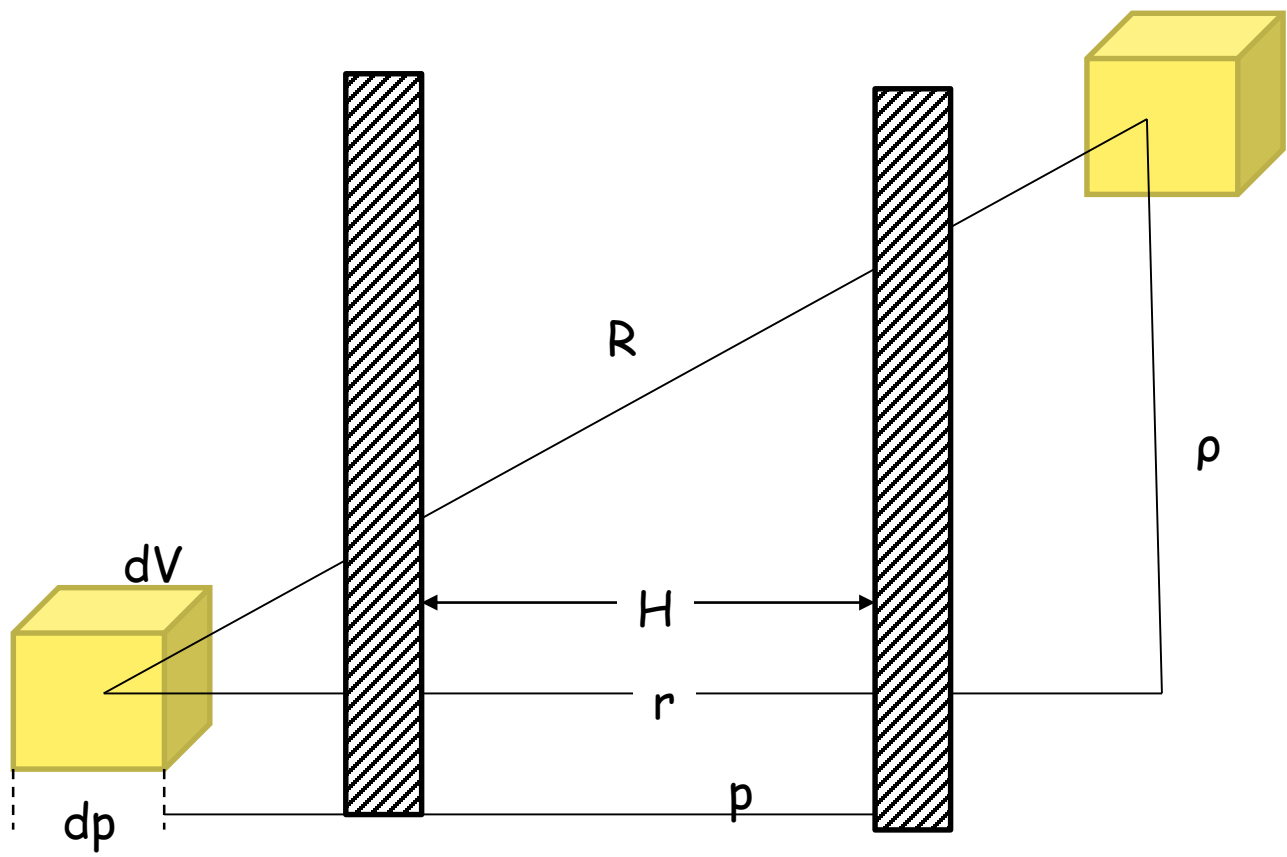




- Οι J.H. de Boer και Hamaker (1936, 1937) υπολόγισαν τα αθροίσματα αντικαθιστώντας τα με ολοκλήρωμα για διάφορες περιπτώσεις (δύο παράλληλες πλάκες, δύο ίσες ή δύο άνισες σφαίρες σε απόσταση H μεταξύ τους).
- Για δύο άπειρου μήκους πλάκες, με

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





30 May 2024

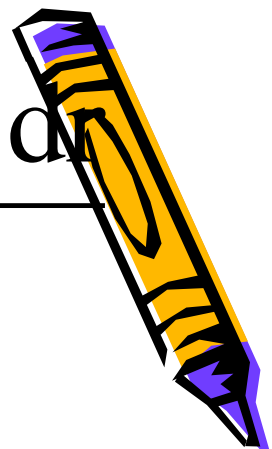
Αιωρήματα Γαλακτώματα/Χημεία
Κολλοειδών Συστημάτων

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

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

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

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





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 $H_0 \ll a$

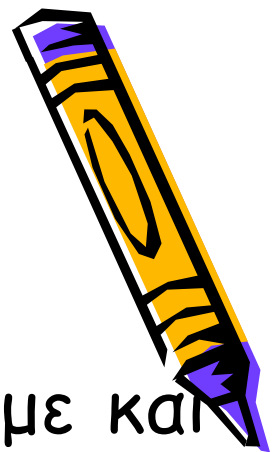


$$V \approx -\frac{aA}{12H_0}$$

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

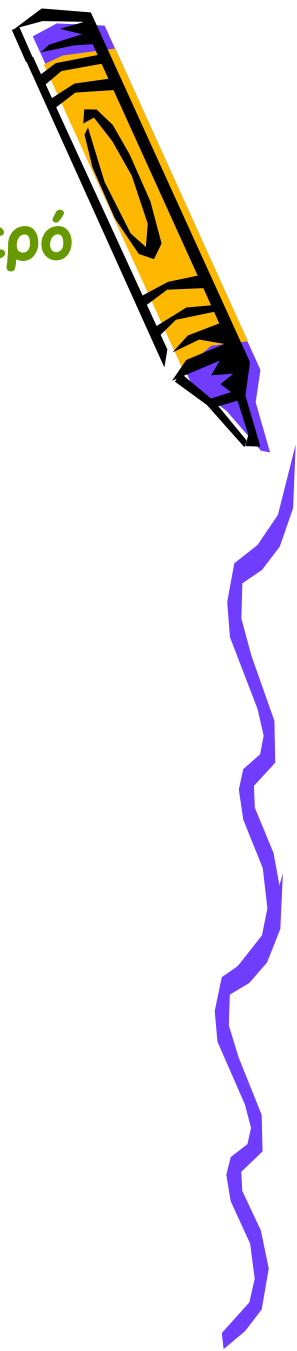
$$V(H_0) = \pi a \int_{H_0}^{\infty} V(H) dH = -\frac{\pi a A}{12\pi H_0} \int_{H_0}^{\infty} \frac{dH}{H^2} = -\frac{aA}{12H_0}$$

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 ₂ O ₃)	2 - 4
Silica	0.3 - 0.9
Πολυμερή latex	0.2 - 2.5
Οργανικά υγρά	0.08 - 1.8



Έλξεις και Απώσεις



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

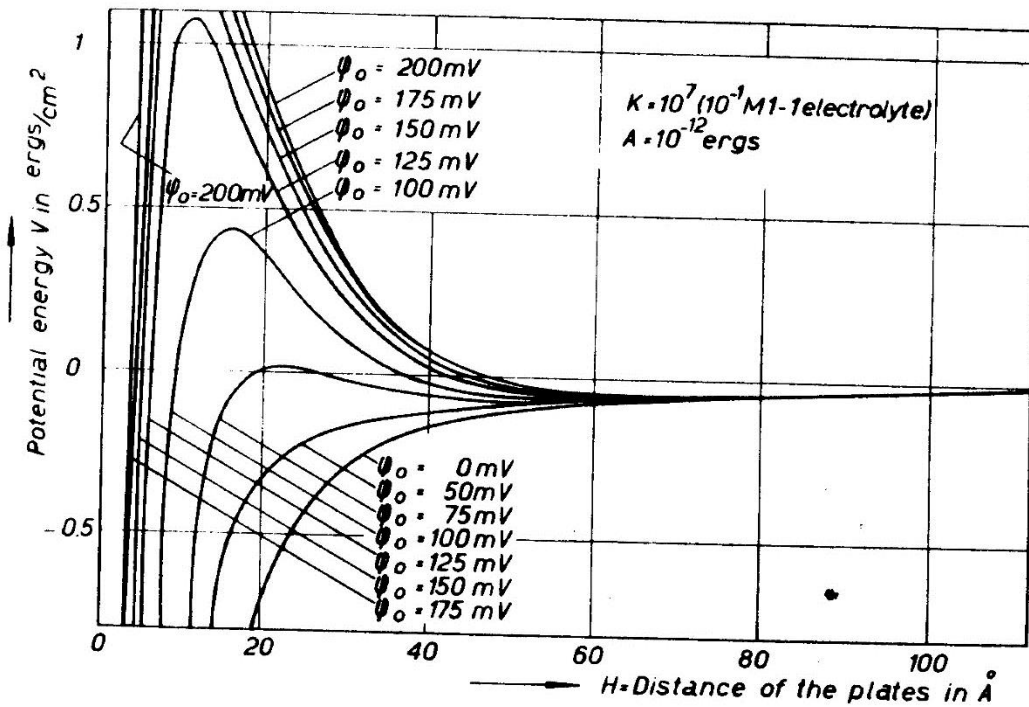
Σε πρώτη προσέγγιση η άπωση είναι ανάλογη του $\exp(-\kappa H)$

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

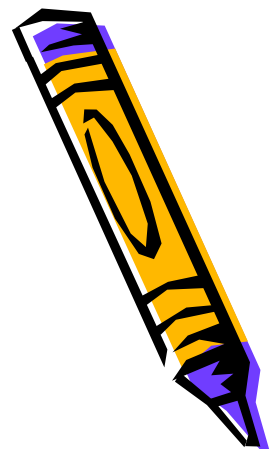


Ο συνδυασμός των δύο έχει ως αποτέλεσμα την παρουσία ελκτικών δυνάμεων τόσο για μικρές όσο και για μεγάλες αποστάσεις ($\exp(-\kappa H) < H^{-n}$ για μεγάλες τιμές H ; $H^{-n} > \exp(-\kappa H)$ για $H \rightarrow 0$). Ανάμεσα στις ακραίες αυτές τιμές επικρατούν απωστικές δυνάμεις





Δυναμική ενέργεια συναρτήσει της αποστάσεως για δύο παράλληλες πλάκες, σε διάφορες τιμές επιφανειακού δυναμικού για σταθερό φορτίο.





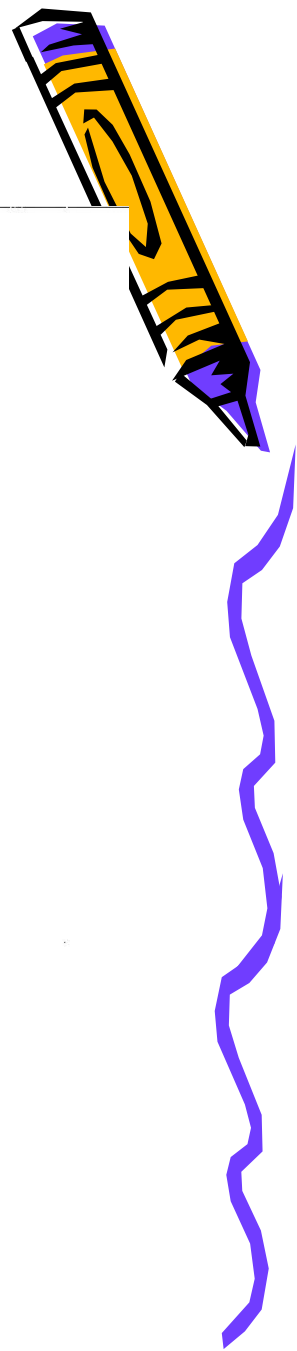
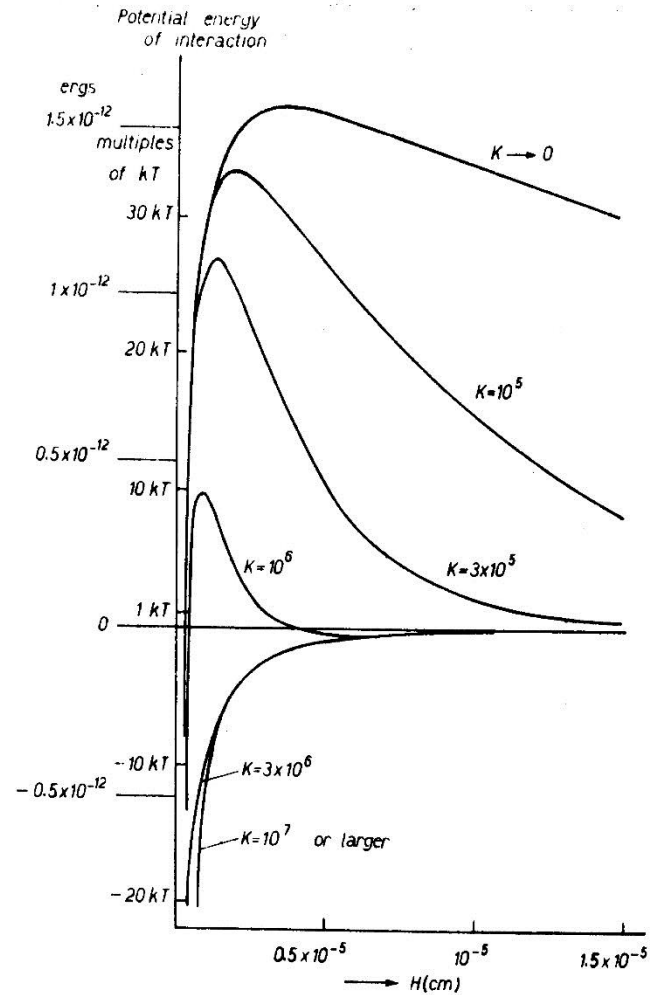
- Αν το μέγιστο στην ενέργεια αλληλεπίδρασης > 10 ή 20 kT, η μόνιμη επαφή σε μια συνάντηση σωματιδίων θα είναι κάτι το εντελώς σπάνιο.
- Η συμπεριφορά του συστήματος είναι ανάλογη με χημική αντίδραση υψηλής ενέργειας ενεργοποίησης.
- Το αντίστοιχο λυοφοβικό αιώρημα θα είναι σταθερό.



Αν το μέγιστο είναι χαμηλό ή δεν υπάρχει, τότε οι συγκρούσεις μεταξύ των σωματιδίων οδηγούν σε μόνιμη συγκόλληση και άρα συσσωμάτωση. Στα παρακάτω σχήματα δίδονται καμπύλες έλξης και άπωσης:



Δυναμική ενέργεια
συναρτήσει της
αποστάσεως για δύο
παράλληλες πλάκες,
σε διάφορες τιμές
φορτίου για σταθερό
επιφανειακό
δυναμικό





Σε μερικές περιπτώσεις, το πρόβλημα μπορεί να γυθεί και αναλυτικά:

$$\Delta G = V_{\text{απωσσης}} = 32\epsilon\epsilon_0\kappa \left(\frac{RT}{2F}\right)^2 \gamma^2 \exp(-\kappa H) \quad (\text{i})$$

$$\left(\gamma = \tanh\left(\frac{2F\phi_0}{4RT}\right)\right)$$

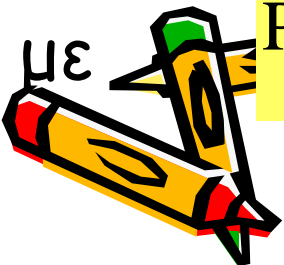
Η ελκτική αλληλεπίδραση είναι $V_{\text{ελξη}} = -\frac{A}{12\pi H^2}$ (ii)

(i), (ii) $\Rightarrow V_{\text{ολ}} = V_{\text{απ}} + V_{\text{ελ}} = \frac{P_{\kappa}}{z^2} e^{-\kappa H} - \frac{Q}{H^2}$

$$P = 32\epsilon\epsilon_0 \left(\frac{RT\gamma}{F}\right)^2$$

και

$$Q = \frac{A}{12\pi}$$

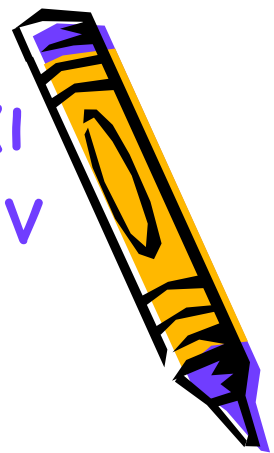


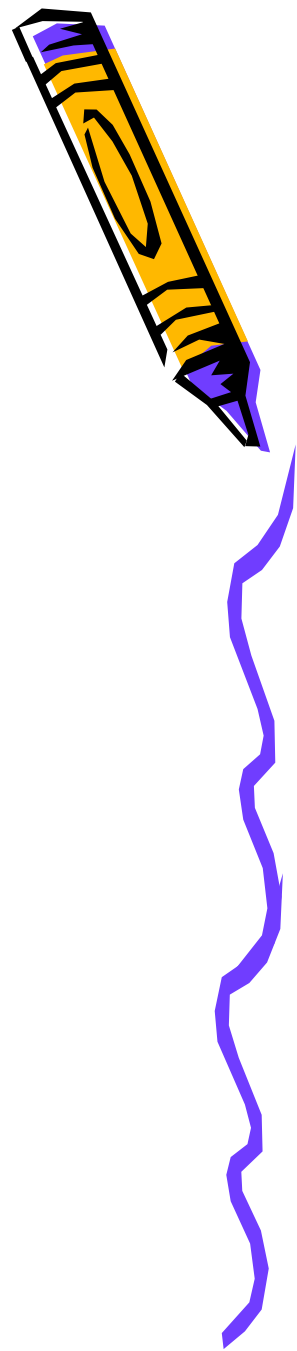
- Το όριο μεταξύ ασθενώς σταθερών και ταχέως συσσωματούμενων συστημάτων ορίζεται ως το:
- $V_{o\lambda}=0$ και $dV_{o\lambda}/dH=0$
- Οπότε:

$$\frac{P\kappa}{z^2} e^{-\kappa H} = \frac{Q}{H^2}$$

και

$$\frac{P\kappa^2}{z^2} e^{-\kappa H} = \frac{2Q}{H^3}$$





- Συνδυασμός των δύο τελευταίων εξισώσεων δίνει:

$$κΗ=2$$



ΟΠότε:

$$\frac{P\kappa e^{-2}}{z^2} = \frac{\kappa^2 Q}{4}$$

ή

$$\kappa z^2 = \frac{4Pe^{-2}}{Q}$$

με

$$\kappa^2 = \frac{2F^2 cz^2}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}$$

ΟΠότε

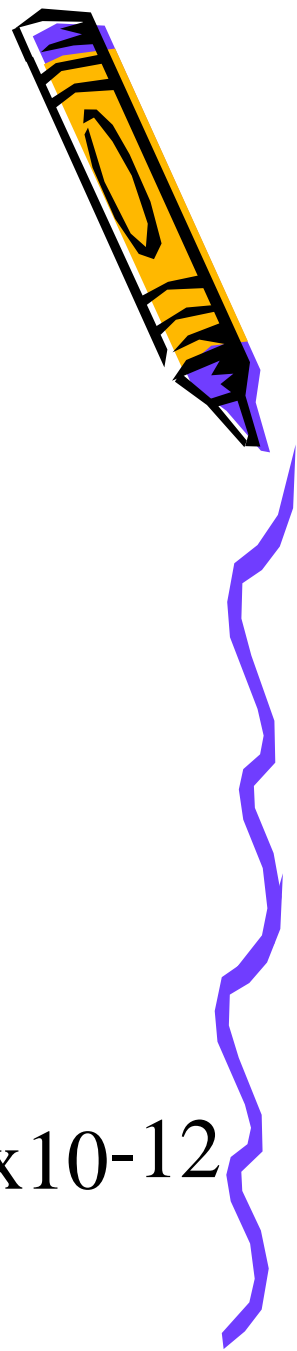
$$cz^6 = \text{σταθ} = \frac{8P^2 e^{-4} \varepsilon_0 RT}{Q^2 F^2}$$

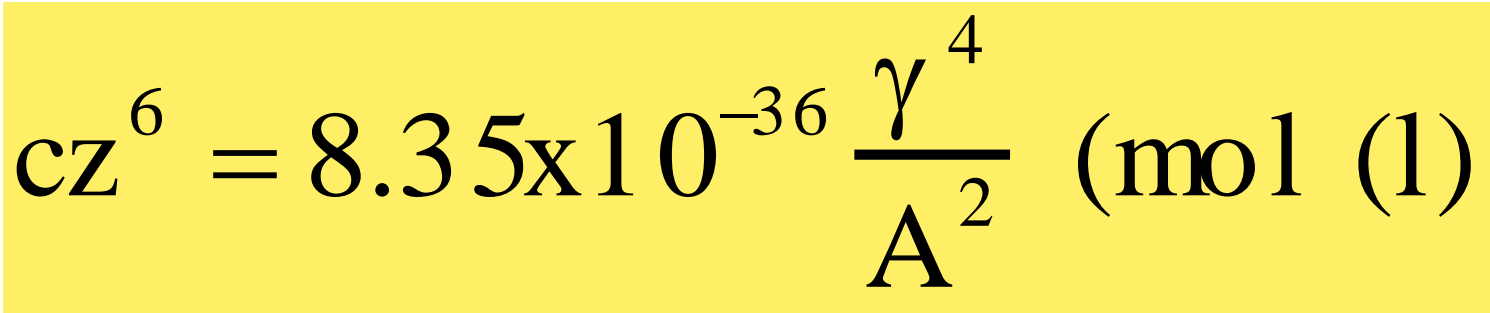
ή

$$cz^6 = \frac{8192 \varepsilon^3 \varepsilon_0^3 R^5 T^5 \gamma^4 e^{-4} \cdot 144 \pi^2}{A^2 F^6}$$

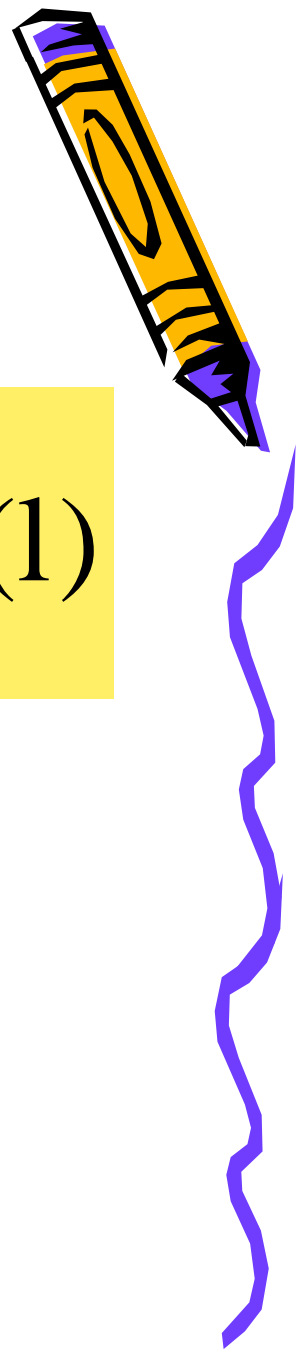
Για $T=298\text{K}$, $\varepsilon=78.54$ (νερό) και $\varepsilon_0=8.85 \times 10^{-12}$

Farad m^{-1}




$$cZ^6 = 8.35 \times 10^{-36} \frac{\gamma^4}{A^2} \text{ (mol (1))}$$

όταν το A είναι σε Joules.



Κανόνας Schultze-Hardy



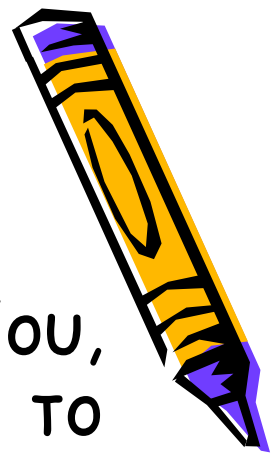
Για ψηλές τιμές του δυναμικού επιφανείας (γ_1) και $A=2 \times 10^{-19}$ J, τότε $C=200$ mM για $z=1$.

Αυτό είναι ένα λογικό συμπέρασμα. Για σθένος $z=1, 2$ και 3 οι λόγοι των συγκεντρώσεων συσσωματώσεως είναι:

$$\frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : \frac{1}{6^4} : \frac{1}{729} \approx 100 : 1.6 : 0.14$$



■ Η ισχυρή αυτή επίδραση του φορτίου, γνωστή από το 1880 είναι γνωστή με το όνομα **κανόνας Schultze-Hardy**. Στις εξισώσεις, η επίδραση του z^+ είναι η ίδια με του z^- . Αν όμως το δυναμικό της επιφάνειας είναι μεγάλο, το σθένος του ιόντος του αυτού φορτίου είναι άνευ σημασίας. Μόνο το σθένος του συμπληρωματικού ιόντος είναι σημαντικό.



Οι δύο πίνακες έχουν υπολογισθεί από την λεγόμενη **σειρά συσσωματώσεως** στην οποία γεμίζουμε με αιώρημα μια σειρά δοκιμαστικών σωλήνων με διάφορες συγκεντρώσεις ηλεκτρολύτη και παρατηρούμε την εξέλιξη του αιωρήματος με τον χρόνο.

