

ΥΛΙΚΑ ΙΙ

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

● Τι είναι τα κολλοειδή;

ΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΑΠΟΤΕΛΟΥΝΤΑΙ ΑΠΟ ΜΙΑ ΔΙΑΣΤΑΡΜΕΝΗ ΦΑΣΗ ΣΕ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΛΕΠΤΟΥ ΔΙΑΜΕΡΙΣΜΟΥ, ΜΕΣΑ ΣΕ ΕΝΑ ΜΕΣΟ ΔΙΑΣΤΟΡΑΣ.

Τόσο το μέσο διαστοράς όσο και η διασταρμένη φάση μπορεί να είναι στερεή, υγρή ή αέρια.

Παραδείγματα:

- Η ομίχλη και ο καπνός είναι διαστορές υγρών ή στερεών σωματιδίων στον αέρα (aerosols).
- Το γάλα είναι λεπτή διαστορά σωματιδίων λίπους σε υδατική φάση (γαλακτώμα).
- Τα χρέλια και επιτορπίζατα είναι λεπτές διαστορές στερεών σωματιδίων σε υγρά (νερό ή οργανικούς διαλύτες) (κολλοειδή αιωρήματα).
- Τα απορρυπαντικά είναι διαστορές αερίου σε στερεό-άλλοφο υλικό.
- Το αίμα είναι διαστορά κυτταρικών σωματιδίων στον ορό του αίματος.

Table 3.1 Types of colloidal dispersions with examples

Disperse phase	Dispersion medium	Name	Examples
Liquid	Gas	Liquid aerosol	Fog, liquid sprays
Solid	Gas	Solid aerosol	Smoke
Gas	Liquid	Foam	Foams and froths
Liquid	Liquid	Emulsion	Milk, mayonnaise
Solid	Liquid	Sol, colloidal dispersion or suspension, paste (high solid content)	Silver iodide in photographic film, paints, toothpaste
Gas	Solid	Solid foam	Polyurethane foam, expanded polystyrene
Liquid	Solid	Solid emulsion	Tarmac, ice cream
Solid	Solid	Solid suspension	Opal, pearl, pigmented plastic

ΚΟΛΠΟΕΙΔΗ

⊗ ΔΙΑΣΤΑΣΕΙΣ ΔΙΑΣΤΑΡΜΕΝΗΣ ΦΑΣΗΣ

Το μέγεθος των κολλοειδών σωματιδίων είναι συνήθως 1-1000nm.

Το σχήμα τους μπορεί να είναι σφαιρικό, ραβδόμορφο (ή ινώδες) ή φυλλόμορφο

Τυπικά μεγέθη σωματιδίων.

μm			
10^2		Άλλος	Κονιάλαρα
10^1	↑	Υδαρ	Ερυθρά αιμοσφαίρια
10^0	Οφθαλμικός Καρνός	Πινός	Χρωστικές χρωμάτων - επιστρώσεων
10^{-1}	↓		Τέφρα
10^{-2}		Κολλοειδή Σίδικα	
10^{-3}		Κολλοειδή Χρυσού	Μικρόβια

Τα κολλοειδή συστήματα είναι μικροεξερογενή αφού τα κολλοειδή σωματίδια που είναι διασπάρμένα μέσα σε μια συνεχή φάση (π.χ. διαλύτη, ή αέρα) μπορούν να θεωρηθούν μικροσκοπικές (με μέγεθος από 1nm μέχρι 1μm) εξερογένειες (σε υγρή, στερεή ή αέρια φάση) που αποξελαίνονται από πολλά φώτα.

Εξαιτίας του μεγέθους τους ο λόγος της επιφάνειας προς τον όγκο είναι πολύ μεγάλος και συνεπώς πολλά φώτα βρίσκονται στην διεπιφάνεια ανάμεσα στην μία και την άλλη φάση (π.χ. στερεή-υγρή σε μια διασπορά στερεών κολλοειδών σωματιδίων σε διαλύτη).

Έτσι τα ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΑ ΦΑΙΝΟΜΕΝΑ ΚΑΙ ΟΙ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ παίζουν σημαντικό ρόλο στην συμπεριφορά των κολλοειδών συστημάτων.

π.χ. 1kg πολυμερούς υπό μορφή σφαιρών με ακτίνα 200nm διασπάρει σε νερό (~ 5lt πολυμερικού υγρού) \Rightarrow 15000m² διεπιφάνειας.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

- Η ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΟΙ ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΩΣ ΚΑΘΟΡΙΖΟΥΝ ΤΗΝ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΣΤΟΡΩΝ.

Για παράδειγμα, στις διαστορές στερεών σωματιδίων σε διάλυμα τα σωματίδια σταθεροποιούνται με κατάλληλη επεξεργασία της επιφάνειάς τους: είτε με χημική προσρόφηση πολυμερικών αλυσίδων ή με προσθήκη ηλεκτρικών φορτίων στην επιφάνεια.

Το ζητούμενο αποτέλεσμα είναι η υπέρσχυση των απωστικών δυνάμεων ώστε να αποφευχθεί η συσσωμάτωση των κολλοειδών.
- Οι απωστικές δυνάμεις είναι απαραίτητες για την σταθεροποίηση των κολλοειδών διαστορών.

Απουσία απωστικών αλληλεπιδράσεων οι δυνάμεις van der Waals (ελκτικές) οδηγούν σε συσσωμάτωση των κολλοειδών σωματιδίων και τελικά σε διαχωρισμό του συστήματος σε δύο φάσεις.

Η συσσωμάτωση των κολλοειδών οδηγεί σε μείωση των διεπιφανικών μεταξὺ των δύο φάσεων και συνεπώς σε μείωση της επιφανειακής ενέργειας.
- Με βάση την αλληλεπίδραση ανάμεσα στα κολλοειδή σωματίδια σε μία διαστορά τα κολλοειδή συστήματα συχνά χαρακτηρίζονται ως:

 - (i) Λυόφοβα (ή υδρόφοβα αν ο διαλύτης είναι νερό) όπου οι ελκτικές δυνάμεις μεταξὺ σωματιδίων υπέρσχυουν και οδηγούν σε δημιουργία συσσωματώσεων.
 - (ii) Λυόφιλα (ή υδρόφιλα αν ο διαλύτης είναι νερό) όπου οι απωστικές δυνάμεις υπέρσχυουν και τα κολλοειδή σωματίδια γίνονται επί πλέον διαλυμένα στο μέσο διαστοράς (διαλύμα).

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

• Διασπορές σφαιριδίων με μέγεθος μεγαλύτερο από $\sim 1 \mu m$, σε υγρό μέσω διασποράς (διαλύει) ονομάζονται

ΑΙΩΡΗΜΑΤΑ:

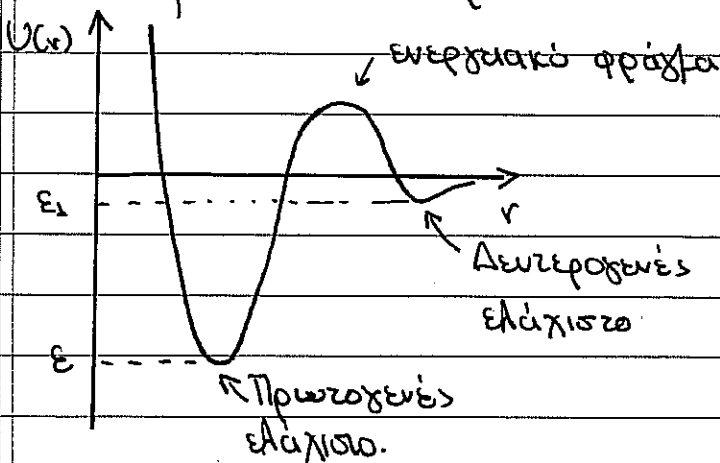
Σφαιρίδια με σχετικά μεγάλο μέγεθος ή/και μεγαλύτερη πυκνότητα από αυτή του διαλύτη καθιζάνουν υπό την επίδραση της βαρύτητας.

• Απουσία απωστικών δυνάμεων τα κολλοειδή σφαιρίδια δημιουργούν συσσωματώματα. Η διαδικασία της συσσώρευσης (aggregation) μπορεί να είναι ανισοτροπική, οπότε ονομάζεται θρόμβωση (flocculation) ή μη-ανισοτροπική οπότε ονομάζεται κροκιδίωση (coagulation)

- Στην ανισοτροπική συσσώρευση δημιουργούνται χαλαρά συσσωματώματα τα οποία μπορούν σχετικά εύκολα να καταστραφούν (π.χ με ακύρωση). Αυτό συμβαίνει όταν το ελάχιστο της ενέργειας αλληλεπίδρασης μεταξύ δύο σφαιριδίων δεν είναι πολύ βαθύ (μέχρι φερικά κτ).

- Στην μη ανισοτροπική συσσώρευση δημιουργούνται σταθερά συσσωματώματα εξαιτίας της ύπαρξης ενός σχετικά μεγάλου (αρκετά κτ) ελάχιστου αλληλεπίδρασης.

Παράδειγμα: Για σφαιρίδια που σταθεροποιούνται ηλεκτροστατικά το δυναμικό αλληλεπίδρασης (DLVO) έχει την γενική μορφή



• Το πρωτογενές ελάχιστο είναι συνήθως $E \gg k_B T$ και οδηγεί σε μη ανισοτροπική συσσώρευση ενώ το δευτερογενές έχει $E_1 \sim k_B T$ και οδηγεί σε ανισοτροπική συσσώρευση.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΔΥΝΑΜΕΙΣ Αλληλεπίδρασης⊗ ΕΛΚΤΙΚΕΣ ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

Οι δυνάμεις αυτές είναι η κύρια αιτία της συσφύζωσης στα κολλοειδή συστήματα.

Οι δυνάμεις van der Waals οφείλονται σε αλληλεπιδράσεις μεταξύ ιόντων διπόλων (Διπόλου-Διπόλου), μεταξύ ιόντων και επαχύφων διπόλων (Διπόλου-Επαχύφενου διπόλου) και μεταξύ επαχύφων διπόλων (Επαχύφενου διπόλου-Επαχύφενου διπόλου). Οι τελευταίες ονομάζονται και δυνάμεις London ή δυνάμεις διασποράς (dispersion or London forces).

Το δυναμικό αλληλεπίδρασης και στις τρεις περιπτώσεις είναι

$$U(r) \sim \frac{-1}{r^6}$$

Με εξαίρεση τα έντονα πολικά μόρια η κυριότερη συνεισφορά στις δυνάμεις van der Waals είναι αυτή που προέρχεται από τις δυνάμεις μεταξύ επαχύφων διπόλων (δυνάμεις London).

Το εκκρικό μέγεθος του δυναμικού αλληλεπίδρασης είναι:

$$U(r) = -\frac{3}{4} \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right)^2 \frac{a^2}{r^6} \hbar\omega$$

όπου

ϵ_0 η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού

$$= 8.85 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-2}$$

a η πολωσιμότητα του αδέεργου φορίου

$\hbar\omega$ η ενέργεια ιονισμού του φορίου.

και r η απόσταση ανάμεσα στα δύο αδέεργα μόρια.

ΚΟΠΠΟΕΙΔΗΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

Όταν τα μόρια έρχονται πολύ κοντά τα ηλεκτρονικά τους νέφη απωθούνται, όπως εμφανίζεται για απωστική δύναμη. Αυτές οι δυνάμεις μειώνονται με την απόσταση πολύ γρηγορότερα από ότι οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals.

Για το απωστικό μέρος του δυναμικού έχουμε

$$U(r) \sim \frac{1}{r^{12}}$$

Το συνολικό δυναμικό αλληλεπίδρασης έχει την μορφή του ΔΥΝΑΜΙΚΟΥ LENNARD-JONES:

$$U(r) = -\frac{A}{r^6} + \frac{B}{r^{12}}$$

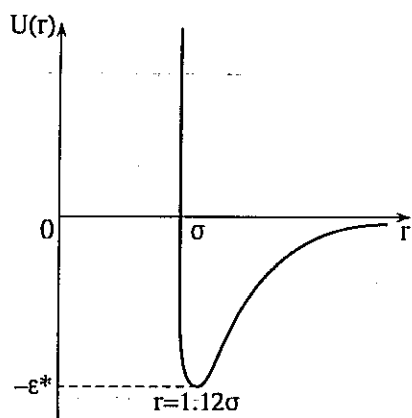
όπου A και B σταθερές.

Συνηθέστερα γράφεται ως:

$$U(r) = 4\varepsilon^* \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

σ : η απόσταση όπου $U(r) = 0$

και $-\varepsilon^*$: το ελάχιστο της δυναμικής ενέργειας αλληλεπίδρασης



Εικόνα Α.2: Δυναμικό Lennard-Jones.

Το ελάχιστο της
δυναμικής ενέργειας
βρίσκεται σε απόσταση
 $r = 2^{1/6} \sigma = 1.12\sigma$

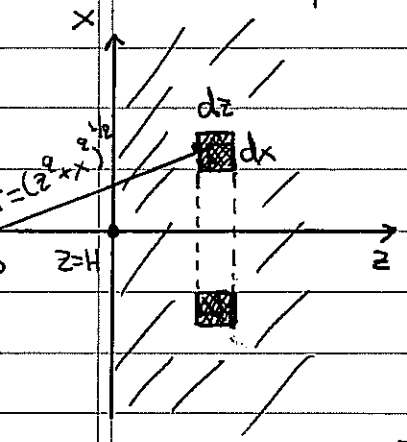
ΚΟΛΛΟΕΙΑ

ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

ΕΡΩΤΗΣΗ: ΤΙΟΙΟ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ (Ή Η ΔΥΝΑΜΗ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ) ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΕ ΔΥΟ ΚΟΛΛΟΕΙΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ;

Το ελκυστικό δυναμικό ανάμεσα σε δύο μόρια είναι: $U(r) = -\frac{C}{r^6}$
και η δύναμη $F(r) = -\frac{\partial U}{\partial r} = -\frac{6C}{r^7}$

• Για την αλληλεπίδραση ενός μορίου σε απόσταση H από ένα στερεό ημισπίεδο έχουμε:



- Υπολογίζουμε το δυναμικό αλληλεπίδρασης του μορίου με ένα στοιχειώδη δακτυλίο ακτίνας x και διατομής dx dz.

Ο όγκος του δακτυλίου είναι:

$$2\pi x dx dz$$

ρ: η αριθμητική πυκνότητα του στερεού.

Το συνολικό δυναμικό αλληλεπίδρασης είναι:

$$U(H) = -2\pi C \rho \int_{z=H}^{\infty} dz \int_{x=0}^{\infty} \frac{x dx}{(z^2 + x^2)^{6/2}} =$$

$$= -2\pi C \rho / 12 H^3$$

→ ΑΝΤΙ ΓΙΑ ΕΞΑΡΤΗΣΗ $U(r) \sim -\frac{1}{r^6}$ ΠΟΥ ΕΙΧΑΜΕ ΜΕΤΑΞΥ ΔΥΟ ΜΟΡΙΩΝ ΤΩΡΑ ΠΡΟΚΥΤΤΕΙ

$$U(H) \sim -\frac{1}{H^3}$$

" Η ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗ ΕΙΝΑΙ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗΣ ΕΜΒΕΛΙΑΣ "

ΚΟΜΟΕΙΔΗΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

⊙ Αν αντί για ένα [όριο έχουμε ένα άλλο στερεό ημισπίεδο η δυναμική ενέργεια ανάμεσα στα δύο ημισπίεδα ανά μονάδα επιφάνειας είναι:

$$U(H) = -\frac{2\pi\rho^2 C}{12} \int_H^{\infty} \frac{dz}{z^3} =$$

$$= -\frac{A}{12\pi H^2}$$

όπου $A (= \pi^2 \rho^2 C)$ είναι η σταθερά του Hamaker

Η σταθερά του Hamaker εξαρτάται από το υλικό. Έχει μονάδες ενέργειας και για πολλά υλικά είναι $\sim 10^{-19} \text{ J}$.

⊙ Για δύο ίδια σφαιρικά σωματίδια με ακτίνα a και απόσταση μεταξύ των επιφανειών τους H προκύπτει:

$$U(H) = -\frac{Aa}{12H} \left[1 + \frac{3H}{4a} + 2\frac{H}{a} \ln\left(\frac{H}{a}\right) \right] \quad \text{για } H \ll a$$

και

$$U(R) \approx -\frac{16Aa^6}{9 \cdot R^6} \quad \text{για } R \gg a$$

Γαπόσταση μεταξύ σφαιρών

⇒ ΑΡΑ ΓΙΑ ΔΥΟ ΗΜΙΣΠΙΕΔΑ ΣΕ ΑΠΟΣΤΑΣΗ H :

$$U(H) \sim -\frac{1}{H^2}$$

ΚΑΙ ΓΙΑ ΔΥΟ ΣΦΑΙΡΕΣ ΣΕ ΑΠΟΣΤΑΣΗ $H \ll a$:

$$U(H) \sim -\frac{1}{H}$$

ΚΟΜΜΟΙΔΗ

ΔΥΝΑΜΕΙΣ VAN DER WAALS

Η από αυτή προσέγγιση των δυνάμεων van der Waals δεν παίρνει υπόψη της τα παρακάτω δεξιά:

(α) Το φαινόμενο της καθυστέρησης της ηλεκτροστατικής αλληλεπίδρασης μεταξύ των σφαιριδίων (καθυστέρηση Δράσης) που είναι σημαντική για αποστάσεις μεγαλύτερες από ~ 10nm.

Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα για μεγάλες αποστάσεις το δυναμικό αλληλεπίδρασης πέφτει σαν $1/r^7$ (και όχι $1/r^6$) και άρα για δύο επιφάνειες $U(H) \sim 1/H^3$ (και όχι $1/H^2$)

(β) Την παρουσία υγρού μέσου διασποράς ανάμεσα στα σφαιρίδια. Σε αυτή την περίπτωση η σταθερά A πρέπει να αντικατασταθεί από μία διορθωμένη σταθερά Hamaker.

Για δύο ίδια σφαιρίδια (με σταθερά Hamaker A_1) μέσα σε διάλυμα (με σταθερά Hamaker A_3) η σταθερά Hamaker που αντιστοιχεί στην αλληλεπίδραση μεταξύ των σφαιριδίων σε διάλυμα είναι: $A = (A_1^{1/2} - A_3^{1/2})^2$

Άρα η δύναμη van der Waals ανάμεσα σε σφαιρίδια διασπαρμένα σε διάλυμα παρόμοιου υλικού είναι πολύ μικρές.

ΚΟΜΜΟΕΙΑΗ

ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΕΣ ΑΜΗΛΕΤΙΔΡΑΣΕΙΣ

Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

→ Έστω φορτισμένα κολλοειδή σωματίδια διασπαρμένα σε υδατικό διάλυμα. Ποιό είναι το δυναμικό αλληλεπίδρασης ανάμεσα στις κολλοειδικές σφαίρες;

→ Πόσο σημαντική είναι η απωθής ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση ανάμεσα στις φορτισμένες σφαίρες;

- Σε υδατικό διάλυμα η παρουσία ιόντων μεταβάλλει σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των φορτισμένων σφαιρών.
- Ακόμα και αφορυστα σωματίδια αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο (ιονίζονται) όταν διασπαρούν σε ένα έντονα πολικό μέσο όπως το νερό. Συνήθως αποκτούν αρνητικό φορτίο γιατί τα κατιόντα ενυδατώνονται περισσότερο από τα ανιόντα, και έτσι παραμένουν διαλυμένα ενώ τα ανιόντα προσροφώνται στην επιφάνεια.
- Φορτισμένες επιφάνειες έχουν την τάση να προσροφούν ιόντα αντίθετου φορτίου και να απωθούν ιόντα όμοιου φορτίου.

ΛΕΥΕΤΖΙ ΣΕ ΣΥΝΔΙΑΣΜΟ ΜΕ ΤΗΝ ΤΑΣΗ ΠΡΟΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ (ΛΟΓΟ ΤΗΣ ΘΕΡΜΙΚΗΣ ΚΙΝΗΣΗΣ, ΑΛΛΑ ΚΑΙ ΓΙΑ ΝΑ ΜΕΓΙΣΤΟΠΟΙΗΣΟΥΝ ΤΗΝ ΕΝΤΡΟΠΙΑ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ) ΔΗΜΙΟΥΡΓΕΙΤΑΙ Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ:

ΑΠΟΤΕΛΕΙΤΑΙ : α) φορτισμένη επιφάνεια στην οποία μπορεί να υπάρχουν και προσροφημένα ιόντα και β) μια εξωτερική περιοχή στην οποία καταναέονται τα ιόντα υπό την επίδραση των ηλεκτροστατικών δυνάμεων και της θερμικής κίνησης.

→ ΓΕΝΙΚΑ Η ΥΠΑΡΞΗ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΘΟΡΑΚΙΣΗ (SCREENING) ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΩΝ ΑΜΗΛΕΤΙΔΡΑΣΕΩΝ (COULOMB) ΠΟΥ ΣΥΝΔΕΣΤΑΙ ΜΕ ΕΚΘΕΤΙΚΗ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΙΚΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΜΕ ΤΗΝ ΑΠΟΣΤΑΣΗ.

Η ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

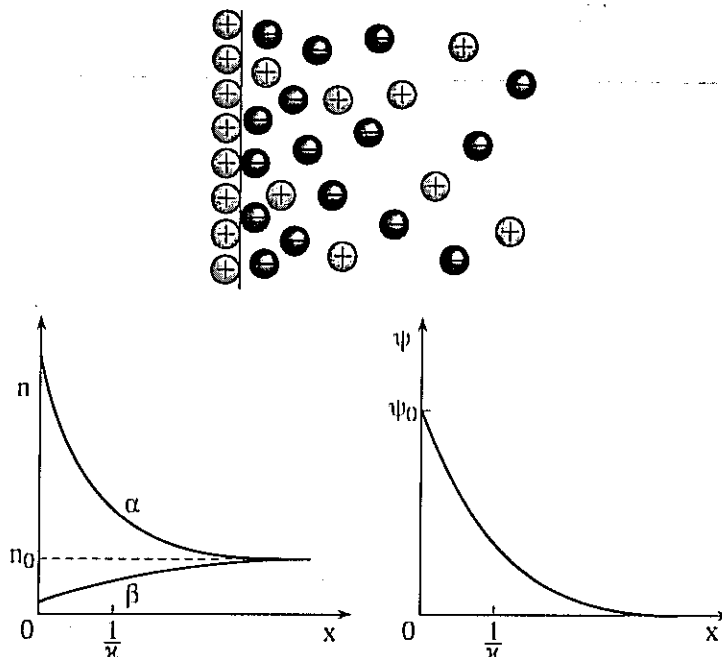
Το απλούστερο μοντέλο για την ηλεκτρική διπλοστοιβάδα είναι αυτό της διάχυτης διπλοστοιβάδας των Gouy και Chapman.

- Η επιφάνεια θεωρείται επίπεδη, απείρην διαστάσεων και ομοιόμορφα φορτισμένη
- Τα ιόντα είναι σημειακά και ακολουθούν την κατανομή Boltzmann.
- Ο διαλύτης επηρεάζει την διπλοστοιβάδα μόνο μέσω της διηλεκτρικής του σταθεράς που είναι σταθερή σε όλη την έκταση της διπλοστοιβάδας.

Το ηλεκτρικό δυναμικό $\psi(x)$ καθορίζει την πυκνότητα των θετικών ($n_+(x)$) και αρνητικών ιόντων ($n_-(x)$) σε απόσταση x από την επιφάνεια σύμφωνα με την κατανομή Boltzmann.

$$n_+ = n_0 \exp\left(-\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \quad \text{και} \quad n_- = n_0 \exp\left(+\frac{ze\psi}{k_B T}\right)$$

$\pm ze\psi$: η δυναμική ηλεκτρική ενέργεια $U(x)$ των ιόντων



Εικόνα 8.1: Σχηματική παράσταση της διάχυτης ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.
α) Ιόντα αντίθετου φορτίου.
β) Ιόντα του ίδιου φορτίου. x : η απόσταση από την επιφάνεια.

ΚΟΠΗΘΕΙΔΗ

ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

Η πυκνότητα καθαρού φορτίου είναι:

$$\rho = ze(n_+ - n_-) = ze n_0 \left[\exp\left(\frac{-ze\psi}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{+ze\psi}{k_B T}\right) \right]$$

$$= -ze n_0 2 \sinh\left[\frac{ze\psi}{k_B T}\right]$$

αλλά επίσης συνδέεται με το δυναμικό ψ μέσω της εξίσωσης Poisson

$$\rho = -\epsilon \epsilon_0 \left(\frac{d^2\psi}{dx^2} \right)$$

Άρα
$$\frac{d^2\psi}{dx^2} = \frac{2ze n_0}{\epsilon \epsilon_0} \sinh\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right)$$

Η λύση της παραπάνω διαφορικής εξίσωσης με οριακές συνθήκες $\psi = \psi_0$ για $x=0$ και $d\psi/dx = 0$ για $x \rightarrow \infty$ δίνει το δυναμικό της ηλεκτρικής διπλοστοιβάδας.

Για $ze\psi_0 / k_B T \ll 1$ ισχύει η προσέγγιση Debye-Hückel που προβλέπει:

$$\psi(x) = \psi_0 \exp[-\kappa x]$$

με
$$\kappa = \left(\frac{2e^2 n_0 z^2}{\epsilon \epsilon_0 k_B T} \right)^{1/2}$$

Το κ^{-1} είναι το μήκος θωράκισης Debye ή "πάχος" της διόχνης διπλοστοιβάδας (Debye screening length).

Για μικρά μεγέθη από το κ^{-1} η ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση μεταξύ δύο φορτισμένων κολλοειδών σφαιρών ηττώνεται.

Το μήκος αυτό είναι αντιστρόφως ανάλογο της ζεϊραχωνικής ρίζας της συχρένωσης των ιόντων (ή ισοδύναμα του άλατος που προστίθεται στο διάλυμα).

ΗΛΕΚΤΡΙΚΗ ΔΙΠΛΟΣΤΟΙΒΑΔΑ

Παράδειγμα:

Για μονοαθενές άλας το μήκος Debye σε υδατικό διάλυμα είναι

$$\kappa^{-1} = 0.304 I^{-1/2} \text{ nm}$$

όπου I : η συγκέντρωση του άλατος σε moles/l

Υπολογίστε το $1/\kappa$ για ένα υδατικό διάλυμα με 0.1 mol/l άλατος, αφού αποδείξετε την παραπάνω σχέση.

(Δίνεται: $\epsilon = 80$, $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-12} \text{ C}^2/\text{Nm}^2$, $e = 1.602 \cdot 10^{-19} \text{ C}$)

↳ Παρατηρούμε ότι ακόμα και για μικρές συγκεντρώσεις άλατος οι ηλεκτροστατικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο φορτισμένων σφαιρών είναι ισχυρά θωρακισμένες στέφρων πολύ χρήσρα με την απόσταση.

- Για δύο ίδιες φορτισμένες επιφάνειες σε διάλυμα παρουσία ιόντων με συγκέντρωση n_0 η δυναμική ενέργεια αλληλεπιδράσεως είναι:

$$U(H) = \frac{64 n_0 \kappa_B T}{\kappa} \left[\tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4\kappa_B T}\right) \right]^2 \exp(-\kappa H)$$

όπου H : η απόσταση ανάμεσα στις πλάκες

Η παραπάνω σχέση ισχύει για $\kappa H \geq 1$ (ασθενής αλληλεπιδράση)

- Για δύο ίδιες φορτισμένες σφαίρες με ακτίνα a έχουμε:

για μικρά κa ($\kappa a \leq 5$)

$$U(r) \approx 2\pi\epsilon a \psi_0^2 \exp(-\kappa r)$$

και για μεγάλα κa

$$U(r) = 2\pi\epsilon a \psi_0^2 \ln\left[1 + \exp\left[-\kappa a\left(\frac{R}{a} - 2\right)\right]\right]$$

όπου R η απόσταση ανάμεσα στα κέντρα των σφαιρών.

ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΔΗΔΕΝΙΔΡΑΣΗΣ
(ΘΕΩΡΙΑ DLVO)

Η συνολική δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης ανάμεσα σε δύο σφαιράκια σε διάλυμα είναι το άθροισμα των δυναμικών αλληλεπίδρασης που αντιστοιχούν στις δυνάμεις van der Waals (ελκτικές) και στις ηλεκτροστατικές δυνάμεις (απωστικές).

$$V_T = V_A + V_R$$

V_A : απωστική ηλεκτροστατική αλληλεπίδραση

V_A : ελκτική αλληλεπίδραση van der Waals.

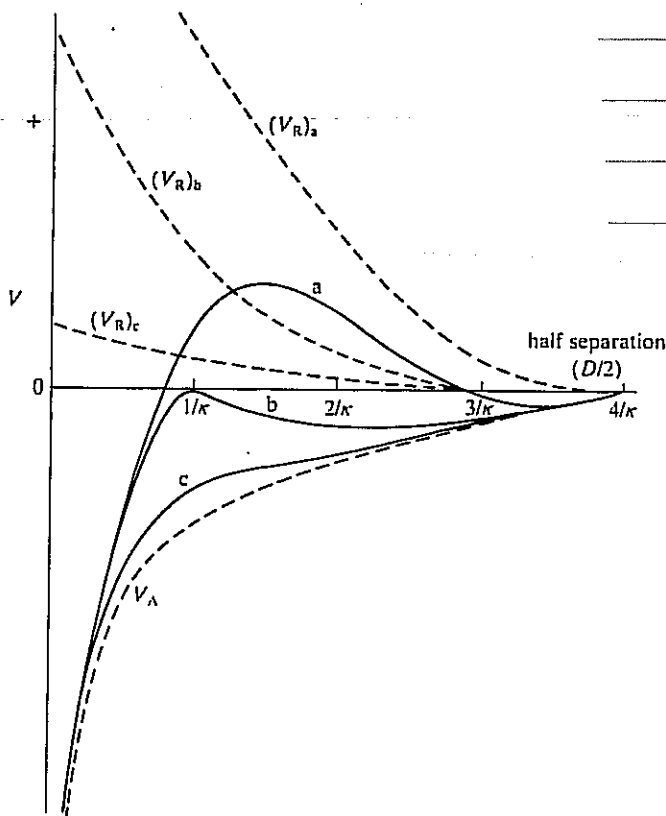


Fig. 1.6.2 Total potential energy of interaction for (a) a stable, (b) a marginally stable, and (c) an unstable sol. Case (b) corresponds to the critical coagulation concentration. The curves $(V_R)_{a,b,c}$ are drawn for different values of surface potential but approximately the same concentration of (indifferent) electrolyte. (From Hunter 1980.)

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

ΘΕΟΡΙΑ DLVO

ΣΥΝΟΛΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΑΠΗΛΕΤΙΑΡΣΗΣ
ΜΕΤΑΞΥ ΦΟΡΤΙΣΜΕΝΩΝ ΣΟΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΑΡΟΥΣΙΑ
ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ.

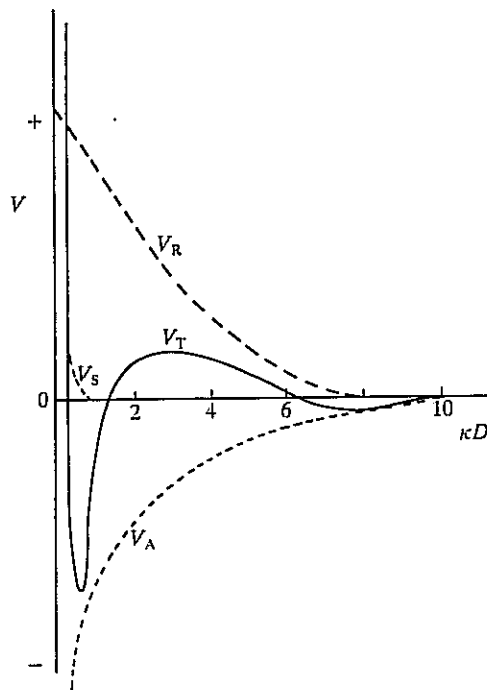


Fig. 12.6.1 Total potential energy of interaction V_T , where V_S is the potential energy of repulsion due to the solvent layers. V_S is assumed to be negligible until $D < \sim 10$ nm.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

ΘΕΩΡΙΑ DLVO

- Υπο ποιές συνθήκες θα έχουμε ελκυστική συσσωμάτωση σε ένα κολοειδές διάλυμα;

Σ.Κ. Η ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΤΗ (ΑΝΑΤΟΣ) ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕ ΠΑΡΑΛΙΑ ΣΥΣΣΩΜΑΤΩΣΗ ΤΩΝ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΑ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΜΕΝΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΛΕΓΕΤΑΙ "ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΚΡΟΚΙΔΩΣΗΣ" (CRITICAL COAGULATION CONCENTRATION) C.C.C.

Αυτό θα συμβεί όταν το φράγμα στην δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης μηδενισθεί. Οι συνθήκες για να συμβεί αυτό είναι:

$$V_A + V_R = 0 \quad \text{και} \quad d(V_A + V_R)/dH = 0$$

Για δύο φορτισμένες επιφάνειες αυτές δίνουν $\kappa H = 2$

Άρα έχουμε:

$$V_T = -\frac{\kappa^2 A}{48\pi} + \frac{64n_0 \kappa_B T}{\kappa} \left[\tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4\kappa_B T}\right) \right]^2 \exp(-2) = 0$$

ΑΣΚΗΣΗ:

Χρησιμοποιώντας τον ορισμό του κ αποδείξτε ότι η Κ.Σ.Κ.

είναι:

$$\text{Κ.Σ.Κ. (mol/l)} = \frac{(4\pi\epsilon_0)^3}{N_A A^2 (ze)^6} \frac{0.107 \epsilon^3 (\kappa_B T)^3}{\left[\tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4\kappa_B T}\right) \right]^2}$$

Για 25°C σε υδατικά διαλύματα ($\epsilon = 80$) και για αρκετά μεγάλο δυναμικό ψ_0 ($\Rightarrow \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4\kappa_B T}\right) \approx 1$) έχουμε:

$$\text{Κ.Σ.Κ. (mol/l)} \approx 87 \cdot 10^{-40} \left[\epsilon^3 A^2 \right] \checkmark$$

ΘΕΩΡΙΑ DLVO

Η ΚΣΚ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ ΣΗΜΑΝΤΙΚΑ ΑΠΟ ΤΟ ΣΘΕΝΟΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ
 (Ζ) ΑΝΤΙΘΕΤΟΥ ΦΟΡΤΙΟΥ (ΑΠΟ ΑΥΤΟ ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ) ΤΟΥ ΗΛΕΚΤΡΟ-
 ΛΥΤΗ. ΕΙΝΑΙ ΑΝΕΞΑΡΤΗΤΗ ΑΠΟ ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΩΝ ΙΟΝΤΩΝ, ΤΗΝ
 ΣΥΣΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΑΛΛΑ ΕΞΑΡΤΑΤΑΙ ΑΠΟ ΤΟ ΕΙΔΟΣ
 ΤΟΥ ΚΟΛΛΟΕΙΔΟΥΣ ΚΑΙ ΤΟΥ ΔΙΑΛΥΤΗ (ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΗΑΜΑΚΕΡ.)
 (ΚΑΝΟΝΑΣ ΤΟΜΗ SCHULZE-HARDY)

Πίνακας 9.1:

Κρίσιμη συγκέντρωση κροκίδωσης υδρόφοβων κολλοειδών (mmol/l)

As_2S_3 (αρνητικά φορτισμένο λύμα)		AgI (αρνητικά φορτισμένο λύμα)		Al_2O_3 (θετικά φορτισμένο λύμα)	
LiCl	58	LiNO ₃	165	NaCl	43.5
NaCl	51	NaNO ₃	140	KCl	46
KCl	49.5	KNO ₃	136	KNO ₃	60
KNO ₃	50	RbNO ₃	126		
CH ₃ COOK	110	AgNO ₃	0.01		
CaCl ₂	0.65	Ca(NO ₃) ₂	2.40	K ₂ SO ₄	0.30
MgCl ₂	0.72	Mg(NO ₃) ₂	2.60	K ₂ Cr ₂ O ₇	0.63
MgSO ₄	0.81	Pb(NO ₃) ₂	2.43	οξαλικό K ₂	0.69
AlCl ₃	0.093	Al(NO ₃) ₃	0.067	K ₃ [Fe(CN) ₆]	0.08
1/2Al ₂ (SO ₄) ₃	0.096	La(NO ₃) ₃	0.069		
Al(NO ₃) ₃	0.095	Ce(NO ₃) ₃	0.069		

ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

ΣΤΕΡΙΚΕΣ ΑΔΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ

Σταθεροποίηση κολλοειδών σφαιριδίων μπορεί να πραγματοποιηθεί με την προσρόφηση ποδωφερικών αλυσίδων πάνω στην επιφάνεια των σφαιριδίων.

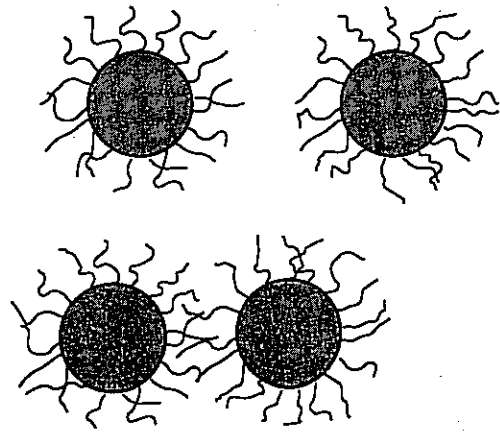


Fig. 4.4 Stabilisation of colloids with grafted polymers. When the particles come close enough for the grafted polymers to overlap, a local increase in polymer concentration leads to a repulsive force of osmotic origin.

- Οι ποδωφερικές αλυσίδες μπορεί να είναι προσυζημένες στην επιφάνεια του κολλοειδούς με χημικούς δεσμούς ή εξαιτίας φυσικών ελκτικών αλληλεπιδράσεων. Η ενέργεια του δεσμού, σε κάθε περίπτωση, πρέπει να είναι αρκετά μεγαλύτερη από την θερμική ενέργεια, κβΤ, έτσι ώστε να μην έχουμε αποκόλληση των αλυσίδων από την επιφάνεια του σφαιριδίου.

- Για να είναι αποζευδαφαική η στερική αλληλεπίδραση στην σταθεροποίηση των κολλοειδίων πρέπει ο διαλύτης να είναι καλός C ή το πολύ θ) για το ποδωφές που έχει προσροφηθεί στην επιφάνεια του κολλοειδούς.

Αν ο διαλύτης είναι κακός, οι ελκτικές αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στις προσροφημένες αλυσίδες θα οδηγήσουν σε συσσωμάτωση των κολλοειδίων και τελικά διαχωρισμό σε δύο φάσεις.

ΣΤΕΡΙΚΗ (ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ) ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

• ΠΟΙΟΣ ΕΙΝΑΙ Ο ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΕΡΙΚΗΣ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ;

→ ΟΤΑΝ ΔΥΟ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΠΛΗΣΙΑΖΟΥΝ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ ΕΤΣΙ ΟΣΤΕ ΤΙ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΟΙ ΜΑΝΑΥΕΣ ΤΟΥΣ ΝΑ ΑΛΛΗΛΟΕΤΙΚΑΛΥΠΤΟΝΤΑΙ Η ΣΥΚΕΝΤΡΩΣΗ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΩΝ ΑΛΥΣΙΑΩΝ ΣΤΟΝ ΧΩΡΟ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΣΩΜΑΤΙΑΙΑ, ΑΥΞΑΝΕΙ. ΑΥΤΟ ΟΔΗΓΕΙ ΣΕ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΟΣΜΟΤΙΚΗΣ ΠΙΕΣΗΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΑΛΕΙ ΜΙΑ ΑΠΟΣΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΣΩΜΑΤΙΑΙΑ.

→ ΟΤΑΝ ΔΥΟ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΠΛΗΣΙΑΖΟΥΝ, ΤΑ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΣΥΜΠΙΕΖΟΝΤΑΙ ΚΑΙ ΑΛΛΗΛΟΔΙΕΙΣΔΟΥΝ ΠΡΟΚΑΛΟΝΤΑΣ ΜΙΑ ΜΕΙΩΣΗ ΤΟΥ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ ΑΡΙΘΜΟΥ ΤΩΝ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΕΩΝ ΚΑΙ ΑΡΑ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ. ΣΥΝΕΤΟΣ ΕΙΝΑΙ ΕΝΕΡΓΕΙΑΚΑ ΠΡΟΤΙΜΗΤΕΟ ΝΑ ΒΡΙΣΚΟΝΤΑΙ ΤΑ ΣΩΜΑΤΙΑΙΑ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΕ ΑΠΟΣΤΑΣΗ ΜΕΤΑΞΥ ΤΟΥΣ ΕΤΣΙ ΟΣΤΕ ΝΑ ΕΧΟΥΜΕ ΜΕΙΩΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΤΩΝ ΠΡΟΣΡΟΦΗΜΕΝΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ.

• Το εύρος της σφαιρικής αλληλεπίδρασης καθορίζεται από το μέγεθος του ποδωφερικού λανθίου. Το μέγεθος αυτό εξαρτάται από το μοριακό βάρος των ποδωφερών και την επιφανειακή πυκνότητα προσρόφησης.

Επίσης εξαρτάται από την ποιότητα του διαλύτη.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ

ΣΤΕΡΙΚΗ (ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ) ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

- Η ΑΠΟΣΤΙΚΗ ΣΤΕΡΙΚΗ ΑΝΗΛΕΤΙΑΡΑΣΗ ΜΕΙΩΝΕΤΑΙ ΜΕ ΤΗΝ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΠΥΚΝΟΤΗΤΑΣ ΠΡΟΣΡΟΦΗΣΗΣ.

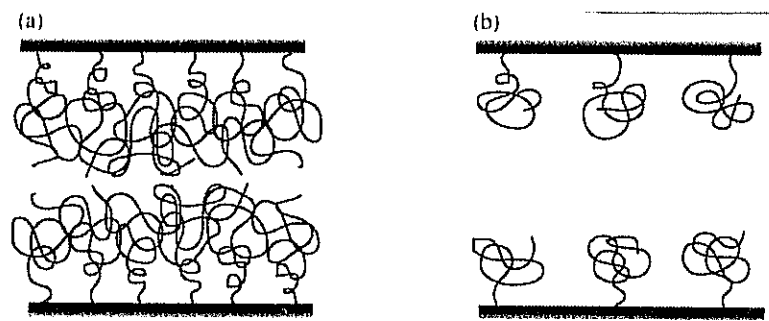


Figure 3.7 Polymer chains grafted at a planar interface: (a) brushes, at high grafting density, (b) mushrooms, at low grafting density

(i) → (iv)

- ΓΙΑ ΝΑ ΕΧΟΥΜΕ ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΤΩ ΑΠΟΣΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΙΚΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΠΡΕΠΕΙ ΝΑ ΕΧΕΙ ΑΡΚΕΤΗ ΕΜΒΕΛΕΙΑ ΕΤΣΙ ΟΣΤΕ ΝΑ ΕΜΠΟΔΙΖΕΙ ΤΑ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΝΑ ΕΡΘΟΥΝ ΤΟΣΟ ΚΟΝΤΑ ΟΣΟ ΧΡΕΙΑΖΕΤΑΙ ΝΑ ΕΡΘΟΥΝ ΓΙΑ ΝΑ ΔΡΑΣΟΥΝ ΟΙ ΕΛΕΚΤΙΚΕΣ ΑΝΗΛΕΤΙΑΡΑΣΕΙΣ (VAN DER WAALS)

(α) Απώλειο μέρος της δυναμικής ενέργειας
 (i) → (iv): μειώνεται η επιφανειακή πυκνότητα των προσροφημένων αλυσίδων
 (β) Συνολική δυναμική ενέργεια αλληλεπίδρασης στην περίπτωση (iv) δεν έχασε σταθεροποίηση.

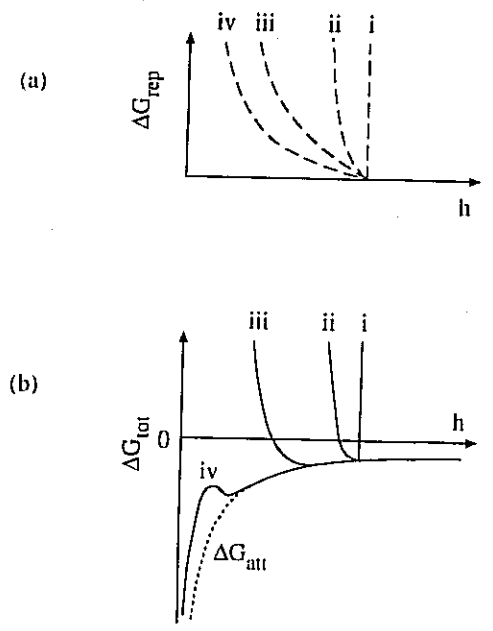


Figure 3.8 Potential energy curves for a pair of sterically stabilized colloid particles, separated by a distance h . (a) Repulsive contribution to the free energy, (b) attractive contribution and total free energy. The grafting density decreases from i to iv

ΣΤΕΡΙΚΗ (ΠΟΛΥΜΕΡΙΚΗ) ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ

ΣΥΓΚΡΙΣΗ ΣΤΕΡΙΚΗΣ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗΣ
ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Στεरिकή Σταθεροποίηση	Ηλεκτροστατική Σταθεροποίηση
1. Δεν επηρεάζεται από την παρουσία ηλεκτρολυτών	1. Η προσθήκη ηλεκτρολυτών σε ηλεκτροστατικά σταθεροποιημένα κολλοειδή οδηγεί σε συσσωμάτωση
2. Εξίσου αποτελεσματική σε υδατικά και μη υδατικά μέσα διασποράς	2. Αποτελεσματική, κυρίως, σε υδατικά μέσα διασποράς
3. Εξίσου αποτελεσματική σε αραιά και πυκνά κολλοειδή συστήματα	3. Αποτελεσματική, κυρίως, σε αραιές κολλοειδείς διασπορές
4. Συχνά οδηγεί σε αντιστρεπτή θρόμβωση	4. Η προκαλούμενη συσσωμάτωση είναι συχνά αναντίστρεπτη
5. Οδηγεί σε καλή σταθερότητα κατά τη θερμική καταπόνηση των κολλοειδών σε κύκλους κατάψυξης/απόψυξης	5. Η κατάψυξη οδηγεί, συνήθως, σε αναντίστρεπτη κροκίδωση

ΚΟΛΛΟΙΔΙΑ

ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΑΛΛΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ

ΔΥΝΑΜΕΙΣ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ

(Depletion forces).

• ΟΤΑΝ ΣΕ ΜΙΑ ΔΙΑΣΤΟΡΑ ΚΟΛΛΟΙΔΙΩΝ ΣΟΜΑΤΙΔΙΩΝ ΠΡΟΣΘΕΣΟΥΜΕ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΜΕ ΓΥΡΟΣΚΟΤΙΚΗ ΑΚΤΙΝΑ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΑΠΟ ΤΗΝ ΑΚΤΙΝΑ ΤΩΝ ΣΟΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΤΙΛΕΓΕΤΑΙ (ΣΕ ΣΥΚΚΕΝΤΡΩΣΕΙΣ ΤΟΥ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΕΣ ΑΠΟ ΜΙΑ ΚΡΙΣΙΜΗ ΣΥΚΚΕΝΤΡΩΣΗ) ΜΙΑ ΕΛΚΤΙΚΗ ΔΥΝΑΜΗ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΚΟΛΛΟΙΔΙΑ (ΔΥΝΑΜΗ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ).

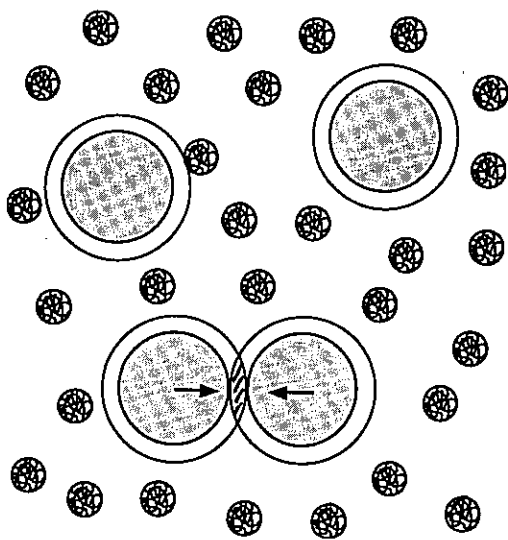


Fig. 4.5 The depletion interaction. Polymer coils are excluded from a depletion zone near the surface of the colloidal particles; when the depletion zones of two particles overlap there is a net attractive force between the particles arising from unbalanced osmotic pressures.

• Η ΔΥΝΑΜΗ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΚΑΘΕ ΦΟΡΑ ΤΟΥ ΠΡΟΣΤΙΘΕΤΑΙ ΣΤΗΝ ΚΟΛΛΟΙΔΙΑ ΔΙΑΣΤΟΡΑ ΕΙΝΑ ΣΟΜΑΤΙΟ ΜΕ ΜΕΓΕΘΟΣ ΕΝΑΙΩΜΕΣΟ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΟ ΚΟΛΛΟΙΔΕΣ ΚΑΙ ΤΟΝ ΔΙΑΛΥΤΑ.

• Η ΔΥΝΑΜΗ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΟΦΕΙΛΕΤΑΙ ΣΤΗΝ ΟΣΜΟΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΤΟΥ ΑΣΚΟΥΝ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ (Η ΑΛΛΑ ΣΟΜΑΤΙΔΙΑ) ΣΤΑ ΣΟΜΑΤΙΑ ΤΩΝ ΚΟΛΛΟΙΔΙΩΝ.

ΙΣΟΔΥΝΑΜΑ:

• ΟΦΕΙΛΕΤΑΙ ΣΤΗΝ ΑΥΞΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΑΝΑΜΕΙΞΗΣ ΤΩΝ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ Η ΟΠΟΙΑ ΠΡΟΚΥΠΤΕΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΜΕΙΩΣΗ ΤΗΣ ΑΠΑΓΟΡΕΥΜΕΝΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΓΥΡΩ ΑΠΟ ΤΑ ΣΟΜΑΤΙΑ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΤΑ ΠΟΛΥΜΕΡΗ ΔΕΝ ΜΠΟΡΟΥΝ ΝΑ ΕΙΣΕΛΘΟΥΝ. Η ΜΕΙΩΣΗ ΑΥΤΗΣ ΤΗΣ ΠΕΡΙΟΧΗΣ ΣΥΜΒΑΙΝΕΙ ΟΤΑΝ ΔΥΟ ΣΟΜΑΤΙΔΙΑ ΕΡΧΟΝΤΑΙ ΚΟΝΤΑ ΕΤΣΙ ΟΣΤΕ ΟΙ ΠΕΡΙΟΧΕΣ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΤΟΥΣ ΝΑ ΑΛΛΗΛΟΕΠΙΚΑΜΥΠΤΟΝΤΑΙ.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΔΥΝΑΜΕΙΣ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ

Οι δυνάμεις αποκλεισμού (depletion forces) είναι ελκτικές και οδηγούν σε συσφάγιση (ή και κρυστάλλωση σε κάποιες περιπτώσεις) των κολλοειδών.

Ο μηχανισμός αυτός συσφάγισης ονομάζεται "θρόμβωση πολυμερικού αποκλεισμού" ή "πολυμερικής αραιώσης" (Στην Ελληνική Βιβλιογραφία συναντάται και την ισοδύναμη ονομασία "πολυμερική αραιώση" που περιγράφει το ίδιο φαινόμενο)

- ΣΕ ΕΝΑ ΑΡΑΙΟ ΔΙΑΛΥΜΑ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ (Η ΑΛΛΩΝ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ) Η ΟΣΜΟΤΙΚΗ ΠΙΕΣΗ ΔΙΝΕΤΑΙ ΑΠΟ ΤΗΝ ΣΧΕΣΗ ΤΩΝ ΙΔΑΝΙΚΩΝ ΑΕΡΙΩΝ:

$$P_{osm} = \frac{N}{V} k_B T$$

όπου N/V η αριθμητική πυκνότητα των πολυμερών.

- Η ΣΥΝΟΛΙΚΗ ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ ΑΠΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΔΥΟ ΣΩΜΑΤΙΔΙΩΝ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΔΥΝΑΜΗΣ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ ΕΙΝΑΙ:

$$E_{dep} = -P_{osm} \cdot V_{dep}$$

όπου V_{dep} είναι ο συνολικός όγκος ανάμεσα στα σφαιρίδια από τον οποίο αποκλείονται τα πολυμερή. Για δύο κολλοειδής σφαίρες ακτίνας a σε απόσταση μεταξύ των κέντρων τους r , έχουμε:

$$V_{dep} = \frac{4\pi}{3} (a+L)^3 \left(1 - \frac{3r}{4(a+L)} + \frac{r^3}{16(a+L)^3} \right)$$

όπου L το πάχος της ζώνης αποκλεισμού γύρω από κάθε σφαιρίδιο.

ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

- ΟΙ ΑΠΟΗΛΕΠΙΔΡΑΣΕΙΣ ΑΝΑΜΕΣΑ ΣΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΣΩΜΑΤΙΔΙΑ ΜΠΟΡΕΙ ΝΑ ΕΙΝΑΙ ΕΛΚΤΙΚΕΣ Ή ΑΠΩΣΤΙΚΕΣ
ΤΟ ΕΙΔΟΣ ΤΗΣ ΑΠΟΗΛΕΠΙΔΡΑΣΗΣ ΚΑΘΟΡΙΖΕΙ ΤΗΝ ΦΑΣΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ.

↳ Εξαιτίας της αναπόφευκτης που υπάρχει ανάμεσα στην φασική συμπεριφορά κολλοειδών διασπορών (σαν συνόρτηση των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των κολλοειδών σωματιδίων) με την φασική συμπεριφορά των αζοτικών και ιονικών υλικών (αέρια-υγρά-στερεά φάση) τα κολλοειδή συστήματα αποτελούν πρότυπα συστήματα για την μελέτη της επίδρασης των αλληλεπιδράσεων στην φασική συμπεριφορά. Στην μελέτη αυτή τα κολλοειδή σωματίδια παίρνουν την θέση των ατόμων (ή ιονίων) της συνθιθεμένης ύλης.

- Με ποιους τρόπους μπορούμε να μετατρέψουμε μια απωστική αλληλεπίδραση σε ελκτική σε ένα σύστημα κολλοειδών;

→ Προσθέτουμε άλας σε ένα αιώρητα ηλεκτροστατικά σταθεροποιημένων κολλοειδών. Με τον τρόπο αυτό μειώνουμε το μήκος θωρακίσματος Debye και την ένταση των ηλεκτροστατικών απώσεων σε σχέση με την έλξη van der Waals.

→ Προσθέτουμε κακό διαλύτη σε ένα αιώρητα στερικά σταθεροποιημένων κολλοειδών. Υπο αυτές τις συνθήκες η αλληλεπίδραση ανάμεσα στα σωματίδια που είναι προσροφημένα πάνω στην επιφάνεια των κολλοειδών σωματιδίων είναι ελκτική και οδηγεί σε έλξη ανάμεσα στα σωματίδια.

ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΚΑΙ ΦΑΣΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ

Πώς εισάγουμε ελκτικές αλληλεδράσεις σε ένα αδρής κολλοειδών;
 → Αποφαινώσεις τα προσροφημένα πολυμερή από την επιφάνεια των κολλοειδών σφαιριδίων επιτρέπεται να δράσουν οι ελκτικές δυνάμεις van der Waals.
 → Προσθέτουμε πολυμερικές αλυσίδες που εισάγουν ελκτικές δυνάμεις αποκλειστού ανάμεσα στα κολλοειδή σφαιρία.

• ΟΙ ΠΙΘΑΝΕΣ ΕΠΙΠΤΩΣΕΙΣ ΤΗΣ ΠΡΟΣΘΗΚΗΣ ΠΟΛΥΜΕΡΩΝ ΣΕ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗΣ ΔΙΑΣΤΡΟΦΕΣ

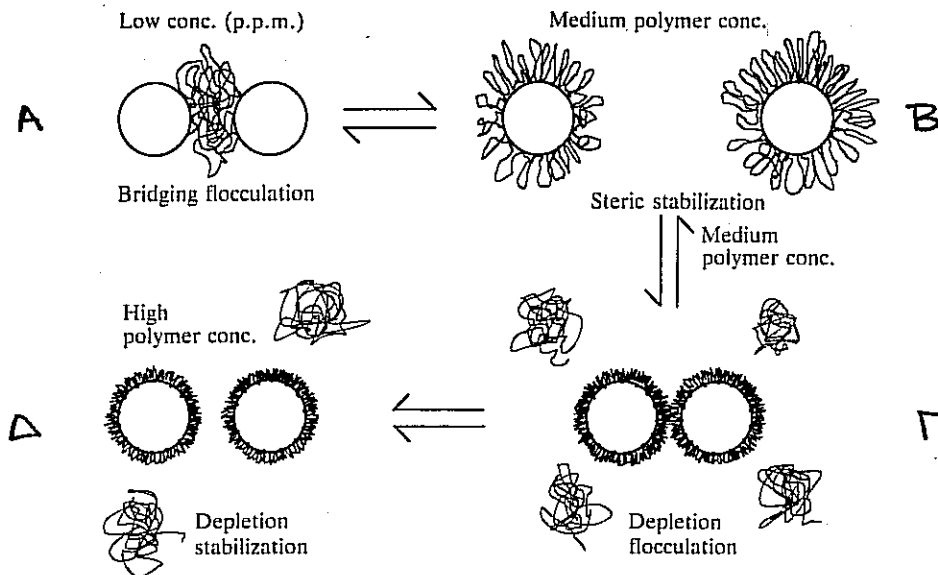


Fig. 12.9.5 Effects of polymer chains on colloidal dispersion. Bridging flocculation can occur at very low polymer concentration. Steric stabilization requires moderate polymer concentration and the polymer must be adsorbed and anchored. Free polymer effects occur only at moderate to high polymer concentration; depletion flocculation is an osmotic effect whereas depletion stabilization involves the work done in separating polymer from water as particles approach the final stages of interaction.

ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ Α και Γ: ΘΡΟΜΒΩΣΗ ΕΞ ΑΙΤΙΑΣ ΕΛΚΤΙΚΩΝ ΑΛΛΗΛΕ-ΠΙΔΡΑΣΕΩΝ.

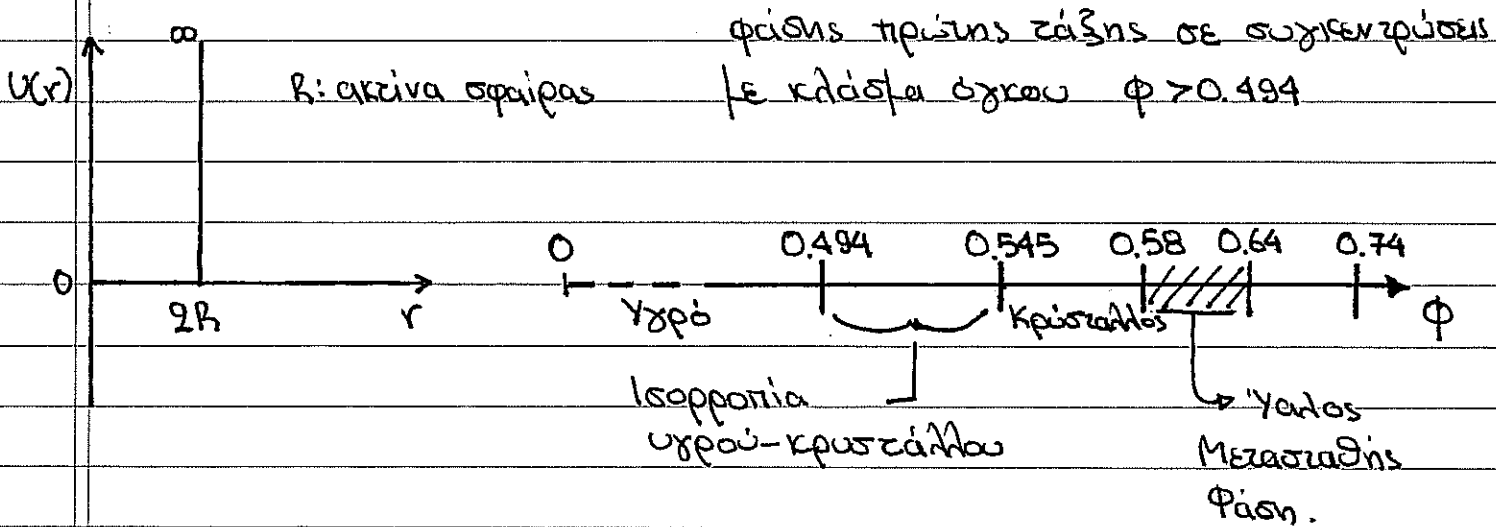
ΠΕΡΙΠΤΩΣΕΙΣ Β και Δ: ΣΤΑΘΕΡΟΠΟΙΗΣΗ ΛΟΓΩ ΣΤΕΡΙΚΩΝ Ή ΔΥΝΑΜΕΩΝ ΑΠΟΚΛΕΙΣΜΟΥ.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΑΙΟΡΗΜΑΤΩΝ

ΤΟ ΑΠΛΟ ΜΟΝΤΕΛΟ ΤΩΝ ΣΦΑΙΡΩΝ ΣΦΑΙΡΩΝ.

→ Όταν οι δυνάμεις αλληλεπίδρασης είναι απωστικές για όλες τις αποστάσεις το αιώρημα είναι σταθερό (δεν έχει συσφραζόμενα).

→ Για σφαιρίδια με μικρή πολυδιασπορά (με πολύ στενή κατανομή μεγεθών) και δυναμικό σκληρών σφαιρών παρατηρούμε μια μετάβαση



• Για $\phi < 0.494$ το αιώρημα βρίσκεται στην υγρή φάση. Τα σφαιρίδια είναι τυχαία διασπασμένα μέσα στον διαλύτη και κινούνται τυχαία υπό την επίδραση των θερμικών δυνάμεων (κίνηση Brown) σύμφωνα με το μοντέλο του τυχαίου περιπάτου.

• Σε περιοχή συγκεντρώσεων $0.494 < \phi < 0.545$ το σύστημα θα διαχωριστεί αυθόρμητα σε δύο φάσεις: μία αραιή σε κολλοειδή σφαιρίδια ($\phi = 0.494$), αιώρημα, υγρή φάση και μία πυκνή σε κολλοειδή ($\phi = 0.545$) με προσδιάταξη, κρυσταλλική δομή.

Το ποσοστό της κάθε φάσης καθορίζεται από την συσχέτιση (συνολική) των κολλοειδών:
$$X_{cr} = \frac{V_{cr}}{V_{tot}} = \frac{\phi - 0.494}{0.545 - 0.494}$$
 (Ποσοστό κρυσταλλικής φάσης.)

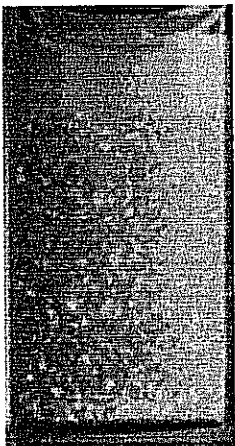
ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ

Στο μοντέλο των σκληρών σφαιρών η μετάβαση από την υγρή (άμορφη) φάση στην κρυσταλλική με την αύξηση της συκέντρωσης οφείλεται καθαρά σε **ΕΝΤΡΟΠΙΚΟΥΣ ΛΟΓΟΥΣ!**

* Η ΜΕΓΙΣΤΟΠΟΙΗΣΗ ΤΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΟΔΗΓΕΙ ΣΤΗΝ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ *

Αν και παράδοξο σε πρώτη ματιά είναι γεγονός ότι η κρυστάλλωση του αιωρήματος σε συκέντρωσεις $\phi > 0.494$ οδηγεί σε αύξηση της εντροπίας του συστήματος. Αυτό οφείλεται στο ότι σε δεδομένη συκέντρωση σε μία κρυσταλλική δομή (με προσδιόριστη τάξη) τοπικά κάθε σωματίδιο έχει στην διάθεση του περισσότερο ελεύθερο όγκο από ότι σε μια άμορφη (χωρίς καμία τάξη) κατάσταση.* Έτσι ο αριθμός των πιθανών θέσεων στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα σωματίδιο αυξάνει όταν βρίσκεται σε κρυστάλλο και άρα αυξάνει και η εντροπία του συστήματος.

* Π.χ. Το κλάσμα όγκου που αντιστοιχεί στην μέγιστη δυνατή συκέντρωση είναι 0.74 για κρυσταλλική δομή FCC ή HCP αλλά μόνο ~ 0.64 για άμορφο αιώρημα.



- Τα κρυσταλλικά αιωρήματα για $\phi > 0.494$ κρυσταλλώνονται πλήρως ή μερικώς (σε ισορροπία με υγρή φάση) σε τριπλά πυκνών εξαγωνικών (HCP) ή εδρικοκεντρωμένων (FCC) δομών.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝΣΚΛΗΡΕΣ ΣΦΑΙΡΕΣ:

- Σε περιοχή συγκεντρώσεων με κλάση όγκου $0.494 < \phi < 0.545$ το αιώρημα διαχωρίζεται σε υγρά και κρυσταλλική φάση.
- Για $\phi > 0.545$ η κατάσταση ευσταθούς ισορροπίας είναι η κρυσταλλική φάση.

→ ΤΙΣ ΚΡΥΣΤΑΛΛΙΚΗ ΔΟΜΗ ΕΧΕΙ ΤΗΝ ΧΑΜΗΛΟΤΕΡΗ ΕΝΕΡΓΕΙΑ;

↳ Η ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ ΕΛΑΧΙΣΤΗΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΙΝΑΙ Η FCC ΔΟΜΗ.

Το σύστημα όγκος κρυσταλλώνεται σε ένα ή στα FCC και HCP.

Οι δύο δομές έχουν πολύ μικρή ενεργειακή διαφορά.

→ Η φάση που προκύπτει είναι πολυκρυσταλλική (κρυσταλλίτες με τυχαίο προσανατολισμό).

→ Μονοκρυσταλλούς μπορεί να φτιάξουμε με ειδικές μεθόδους π.χ. κρυστάλλωση υπό διαίρεση (Crystallisation under shear).

• ΜΟΝΟΚΡΥΣΤΑΛΛΟΙ ΧΡΗΣ. ΑΤΕΛΕΙΕΣ ΕΧΟΥΝ ΕΦΑΡΜΟΓΕΣ ΣΕ ΦΩΤΟΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ.

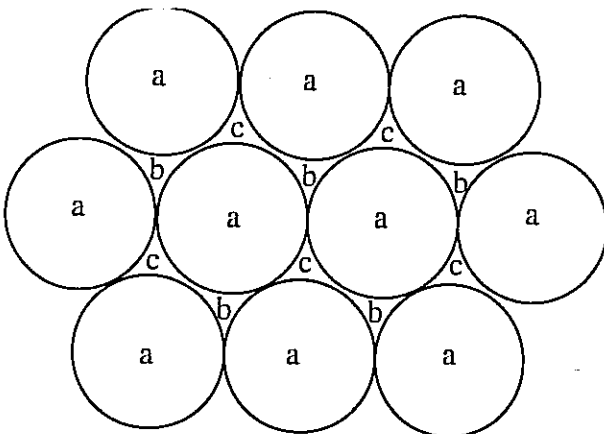


Fig. 4.7 A single close-packed layer, illustrating that there are two sites on which a second close-packed layer can be placed: b and c.

Η διαφορά ανάμεσα στην FCC (κεντροκεντρική) και την HCP (πυκνή εξαγωνική) δομή συνίσταται στην θέση που τοποθετείται το δεύτερο και τρίτο επίπεδο.

ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΑΙΩΡΗΜΑΤΩΝ.ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΑΠΟΣΕΙΣ ΜΑΚΡΑΣ ΕΜΒΕΛΕΙΑΣ.

Σε συστήματα κολλοειδίων με ηλεκτροστατική σταθεροποίηση οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των σφαιριδίων μπορεί να είναι αρκετά μικρής εμβέλειας ανάλογα με την συγκέντρωση άλατος που προσθέτουμε στο διάλυμα.

- ΟΣΟ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΟ ΕΙΝΑΙ ΤΟ ΜΗΚΟΣ ΘΩΡΑΚΙΣΗΣ DEBYE (ΟΣΟ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΕΙΝΑΙ Η ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΑΛΑΤΟΣ) ΤΟΣΟ ΜΙΚΡΟΤΕΡΗ ΕΙΝΑΙ Η ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗ ΣΤΗΝ ΟΠΟΙΑ ΠΑΡΑΤΗΡΟΥΜΕ ΚΡΥΣΤΑΛΛΩΣΗ.

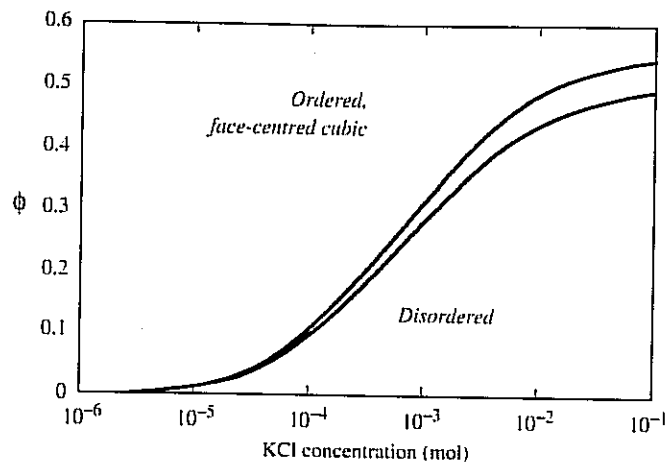


Fig. 4.8 Phase diagram for charged spheres in a polyelectrolyte solution as a function of the volume fraction of spheres ϕ and the concentration of salt, as calculated for spheres of radius $0.1 \mu\text{m}$ with surface charge $5000e$. After Russel *et al.* (1989).

↳ ΕΞ ΑΙΤΙΑΣ ΤΗΣ ΑΠΟΣΤΙΚΗΣ ΑΠΗΛΕΚΤΡΩΣΕΩΣ ΤΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΙΑ ΣΥΜΠΕΡΙΦΕΡΟΝΤΑΙ ΩΣ ΣΚΛΗΡΕΣ ΣΦΑΙΡΕΣ ΜΕ ΜΕΓΑΛΥΤΕΡΗ ΔΙΑΜΕΤΡΟ ΑΠΟ ΤΗΝ ΦΥΣΙΚΗ ΤΟΥΣ ΔΙΑΜΕΤΡΟ.

↳ Σε αρκετά μεγάλες συγκεντρώσεις άλατος το μικρό θωράκισμα μειώνεται τόσο πολύ ώστε τα φορτισμένα κελαιδία συμπεριφέρονται ουσιαστικά σαν σκληρές σφαίρες και η ζεάβαση από υγρό σε κρυστάλλο συμβαίνει σε $\phi \approx 0.5$.

ΚΟΛΛΟΙΔΗ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΕΛΚΤΙΚΕΣ ΑΔΗΛΕΤΙΑΡΑΣΕΙΣ

• Αν οι αλληλεπιδράσεις ανάμεσα στα κολλοειδή σωματίδια είναι ελκτικές μπορεί, υπό κατάλληλες συνθήκες, να παρατηρηθεί μεταβολή φάσης αντιστοίχως με την μεταβολή από αέριο σε υγρό στα μοριακά συστήματα.

Μπορεί λοιπόν το αιώρημα να διαχωριστεί σε δύο φάσεις με δύο διαφορετικές συγκεντρώσεις (μικρή και μεγάλη) όπως και οι δύο είναι άφωρες.

• Πρώτο σύστημα με τέτοια συμπεριφορά είναι το μίγμα κολλοειδών-πολυμερών σε διόδια. Η προσθήκη πολυμερών (που δεν προσροφώνται στην επιφάνεια των κολλοειδών) με κολλοειδή (π.χ. με σπικική σταθεροποίηση) ελάττει ασθενή ελκτική δύναμη αποκατάστασης. Το σύστημα αυτό μπορεί να δώσει ισορροπία: α) Αέριου (πυκνού) με κρυστάλλου, β) "Αέριο" (δηλ. αραιά κολλοειδούς αιωρήματος με "Υγρό" (δηλ. αιώρημα με μεγαλύτερη συγκέντρωση κολλοειδούς). γ) Τριπλή ισορροπία: "Αέριου", υγρού και κρυστάλλου, και δ) Ισορροπία "αέριου" με κρυστάλλου.

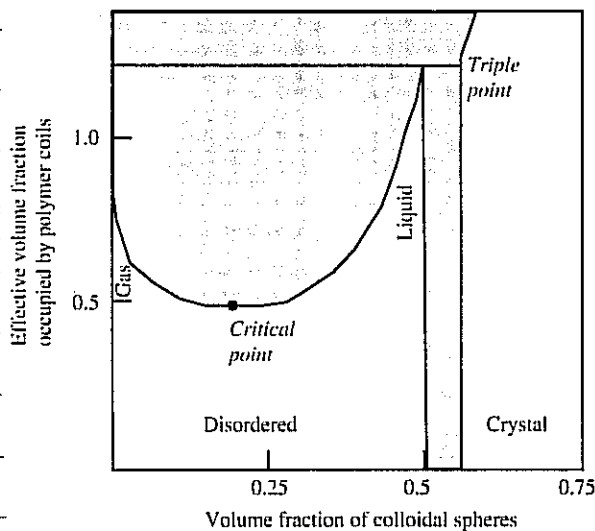


Fig. 4.9 Calculated phase diagram for a colloid of hard spheres with non-adsorbing polymer added to the solution. The ratio of the sizes of the colloidal spheres to the radii of the polymer molecules is 0.57. After Illett et al. (1995).

ΚΟΛΛΟΕΙΑ

ΣΥΣΤΗΜΑΤΑ ΜΕ ΕΛΚΤΙΚΕΣ ΑΝΗΛΕΤΙΑΡΑΡΑΕΙΣ

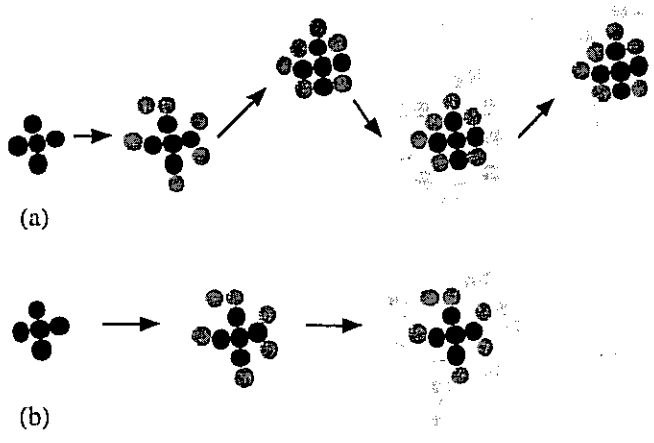


Fig. 4.10 Aggregation with and without rearrangement. In (a) the attraction is weak enough to allow the particles to rearrange following aggregation—this produces relatively compact aggregates. In (b) the attractive energy is so strong that once particles make contact, they remain stuck in this position. Particles arriving later tend to stick on the outside of the cluster, as access to its interior is blocked, resulting in much more open aggregates with a fractal structure.

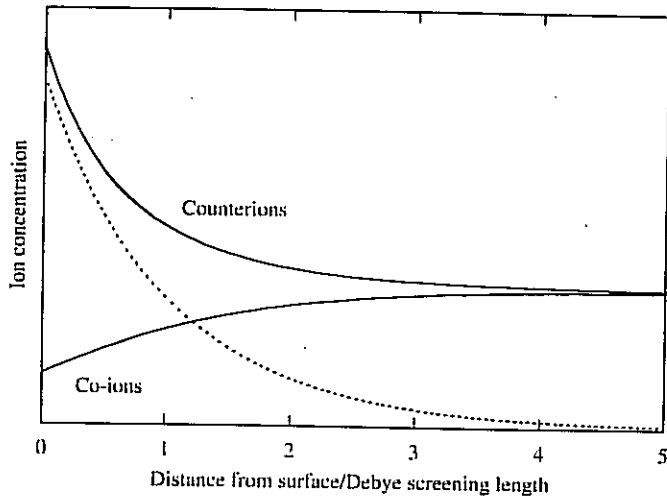
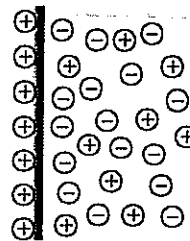


Fig. 4.3 Distribution of ions near a charged surface, according to Debye-Hückel theory. The dotted line illustrates the form of the potential near the surface.

(a)



(b)

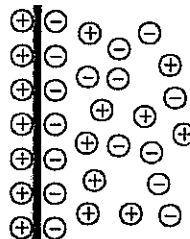
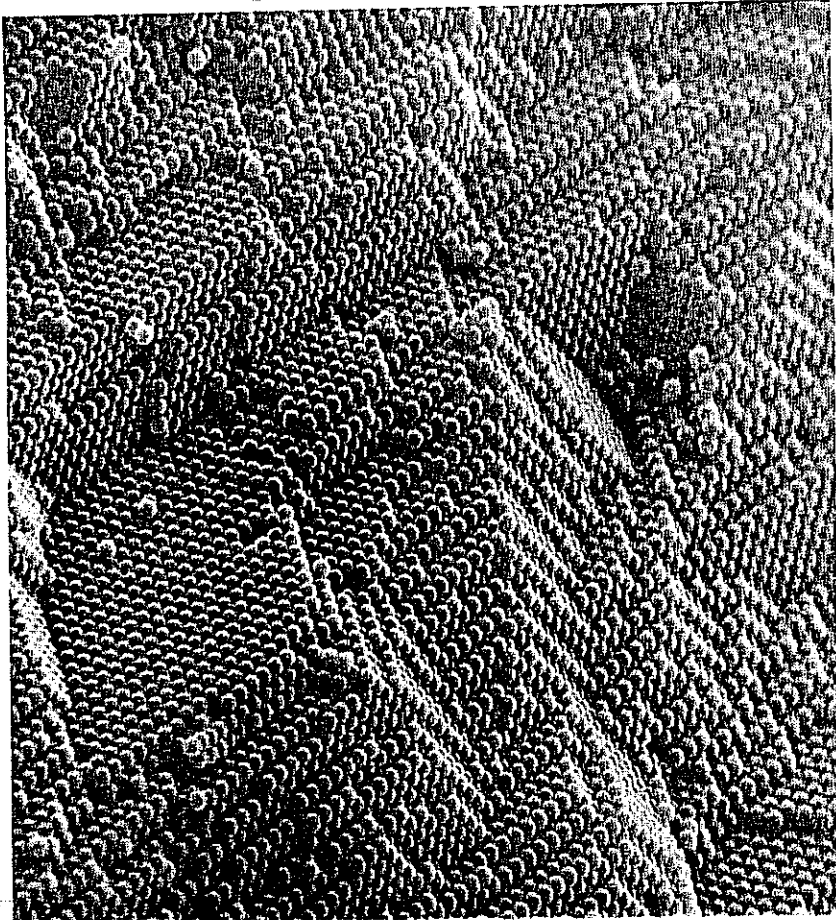


Figure 3.2 Models for the electric double layer around a charged colloid particle: (a) diffuse double layer model, (b) Stern model

Fig. 1.6. Ordered arrays formed from filtered latex suspensions. (Photo from Interfacial Dynamics Corporation, Portland, Oregon.)



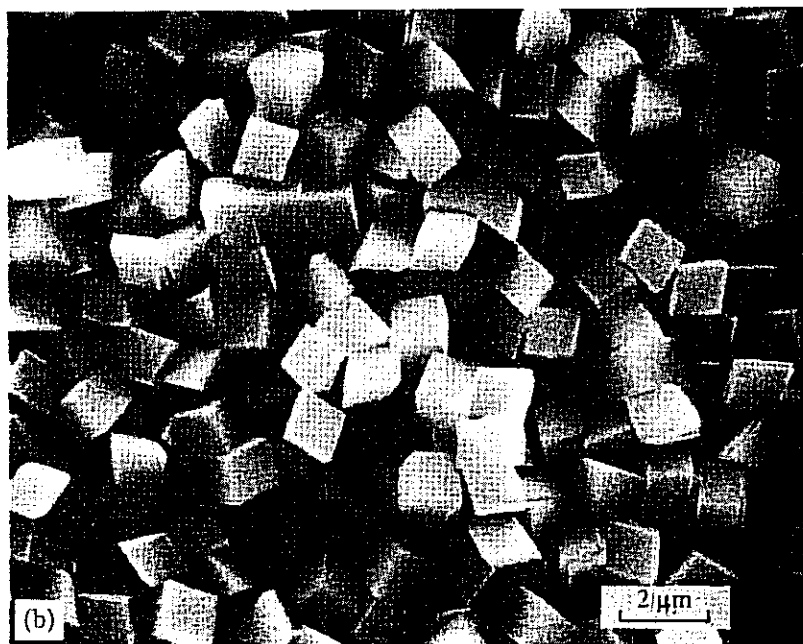
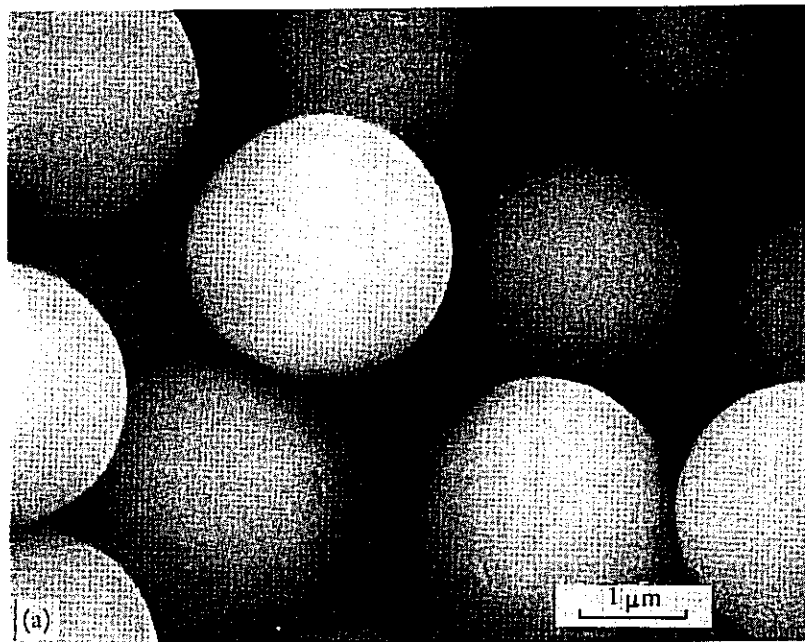


Fig. 1.4.2 Monodisperse inorganic colloids: (a) zinc sulphide (sphalerite); (b) cadmium carbonate; (c) α -Ferric oxide (haematite); (d) basic ferric sulphate (alunite). (Photographs courtesy of Professor E. Marijevic, Clarkson University, N.Y.)

