

ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΧΗΜΙΚΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ & ΤΕΧΝΙΚΗΣ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΣΗΜΕΙΩΣΕΙΣ
ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ-ΧΗΜΕΙΑΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΩΝ

ΧΑΪΔΩ-ΣΤΕΦΑΝΙΑ ΚΑΡΑΓΙΑΝΝΗ
Καθηγήτρια ΕΜΠ

ΑΘΗΝΑ 2017

Κολλοειδή-Χημεία Επιφανειών

Εισαγωγή:

Τα κολλοειδή και η χημεία επιφανειών είναι κεντρικά αντικείμενα της φυσικοχημείας. Τα κολλοειδή χαρακτηρίζονται από πολλές και ενδιαφέρουσες ιδιότητες (κινητικές, οπτικές, σταθερότητα στο χρόνο κλπ.). Τα κολλοειδή αποτελούνται από μικρά σωματίδια διεσπαρμένα σε κάποιο μέσο. Οι πολύ μικρές διαστάσεις των σωματιδίων αυτών είναι η αιτία δημιουργίας μιας τεράστιας επιφάνειας ή διεπιφανειακής περιοχής. Η τεράστια αυτή επιφάνεια είναι ο λόγος που τα κολλοειδή και η χημεία επιφανειών συνήθως εξετάζονται και μελετώνται ως σύνολο. Τα κολλοειδή και οι επιφάνειες είναι σημαντικά για πολλά προϊόντα και διεργασίες. Τα κολλοειδή συστήματα διασποράς είναι θερμοδυναμικά ασταθή, ενώ συνδυασμένα κολλοειδή διαλύματα πρωτεϊνών και πολυμερών είναι σταθερά. Η κλίμακα πρακτικής εφαρμογής των κολλοειδών είναι τεράστια καθώς και η κλίμακα των διεργασιών στις οποίες εμπλέκονται κολλοειδή ή/και φαινόμενα επιφανειών.

Κολλοειδή Συστήματα	
Αεροζόλ	Τρόφιμα
Αγροχημικά	Μελάνια
Τσιμέντο	Μπογιές
Καλλυντικά	Χαρτί
Βαφές	Φαρμακευτικά
Γαλακτώματα	Πλαστικά
Υφάνσιμες Ύλες	Καουτσούκ
Αφροί	Έδαφος

Διεργασίες που βασίζονται στα κολλοειδή ή σε φαινόμενα επιφανειών-προσκόλληση

Χρωματογραφία	Ιονταλλαγή
Απορρύπανση	Άλεση-Τεμαχισμός
Επίπλευση Μεταλλευμάτων	Ηλεκτροφορητική Απόθεση
Καθίζηση	Διεργασίες Τροφίμων
Οδοταπητουργία	Ετερογενής Κατάλυση
Πολυμερισμός Γαλακτωμάτων	Άντληση Πετρελαίου
Καθαρισμός Ζάχαρης	Διαβροχή-Αδιαβροχοποίηση
Λίπανση	Καθαρισμός Ύδατος
	Εξάτμιση Ύδατος

Από τις διεργασίες που αναφέρθηκαν, προκύπτει ότι ένα κολλοειδές μπορεί να είναι κάποιες φορές ζητούμενο (επιθυμητό) ενώ άλλες ανεπιθύμητο, συνεπώς είναι σημαντικό να γνωρίζουμε πώς να το παρασκευάσουμε αλλά και πώς να το καταστρέφουμε. Η επιστήμη κολλοειδών είναι κυρίως δι-επιστημονικό αντικείμενο αν και η Φυσική και η Φυσικοχημεία προέχουν.

Εισαγωγικές Έννοιες:

Διαλύματα, Αιωρήματα, Κολλοειδή Συστήματα Διασποράς

Για να προσεγγίσουμε τα κολλοειδή πρέπει να θυμηθούμε ότι :

Μια φάση είναι μια περιοχή της ύλης με ίδια σύσταση και ίδιες φυσικές ιδιότητες. Έτσι ένα μίγμα πάγου και υγρού νερού (δύο μορφές μίας μόνο ένωσης H_2O) αποτελείται από δύο ξεχωριστές φάσεις σε ένα ετερογενές μίγμα.

1. **Διαλύματα:** Ομογενή μίγματα δύο ή περισσότερων συστατικών αποτελούνται όμως από μία φάση. Στα διαλύματα υπάρχει ο διαλύτης και η διαλυμένη ουσία. Τα συστατικά των διαλυμάτων μπορούν να είναι άτομα,

μόρια, ιόντα αλλά πάντα διαμέτρου 10^{-9} m ή και μικρότερα. (αλατόνερο, Σιρόπι).

2. Αιωρήματα: Είναι ετερογενή συστήματα διασποράς στα οποία τα σωματίδια είναι μεγαλύτερα απ'ότι στα διαλύματα, δηλ είναι >1000 nm. Τα συστατικά ενός αιωρήματος κατανέμονται με μηχανικούς τρόπους (ανάδευση, ανακίνηση, ανατάραξη). Με την πάροδο του χρόνου, τα συστατικά ενός αιωρήματος διαχωρίζονται (Λάδι και νερό). Χαρακτηρίζονται από σχετικά ταχεία καθίζηση της εν διασπορά φάσης λόγω βαρύτητας ή άλλων δυνάμεων.

3. Κολλοειδή: Τα κολλοειδή σωματίδια έχουν μέγεθος μεταξύ αυτών των διαλυμάτων και των αιωρημάτων. Όταν αναμιγνύονται με κατάλληλα μέσα σχηματίζουν κολλοειδή συστήματα διασποράς που δεν διαχωρίζονται με την πάροδο του χρόνου (υγιές κολλοειδές). Οι διαστάσεις των κολλοειδών σωματιδίων κυμαίνονται από 1 έως 1000 nm. Ένα κολλοειδές σύστημα διασποράς αποτελείται από την φάση σε διασπορά ή διεσπαρμένη φάση (σωματίδια μιας ουσίας κολλοειδών διαστάσεων) και το μέσο διασποράς ή συνεχής φάση (άλλη ουσία μέσα στην οποία βρίσκονται τα κολλοειδή σωματίδια). Π.χ Γάλα, ομίχλη κ.λ.π.

Οι φάσεις των κολλοειδών δεν διαχωρίζονται από την βαρύτητα, φυγόκεντρος ή άλλες δυνάμεις.

3.1 Συστήματα Διασποράς :

Σχηματίζονται από όλες τις καταστάσεις της ύλης (στερεά, υγρή, αέρια) συνδυαζόμενες ανά δύο και έτσι προκύπτουν πολλοί συνδυασμοί συστημάτων διασποράς. Συνήθως τα συστήματα διασποράς λέγονται λύματα (sols) και έτσι έχουμε ανάλογα με τη φύση (κατάσταση) της διεσπαρμένης φάσης και του μέσου διασποράς τα εξής.

Μέσο Διασποράς	Διεσπαρμένη Φάση	Λύμα	Παράδειγμα
αέριο	στερεή ή υγρή	αερολύματα (aerosols)	καπνός (στερεό σε αέριο)
			ομίχλη (υγρό σε αέριο)
			αφρός απορρυπαντικών
			πυροσβεστικός αφρός
υγρό	στερεή	λύματα (sols)	γάλα Μαγνησίας
			στερεό $Mg(OH)_2$ στο νερό

υγρό	υγρή	γαλακτώματα	μαγιονέζα (λάδι σε νερό), γάλα
στερεό	υγρή	γέλες (gels)	ζελατίνη(στερεή πρωτεΐνη) σε νερό οδοντόκρεμα
αέριο	στερεό	στερεός αφρός	διογκωμένο πολυστυρόλιο

Από τα παραπάνω προκύπτει λοιπόν ότι στα κολλοειδή ναί μεν έχουμε μια ορισμένη μάζα σε μικρά σωματίδια αλλά αυτά έχουν μια μεγάλη επιφάνεια, έτσι ο λόγος επιφάνεια/μάζα καθίσταται πολύ μεγάλος . Επίσης μια χρήσιμη παρατήρηση είναι ότι η ομοιογένεια χάνεται όσο προχωράμε από τη μακροκλίμακα προς τη μοριακή. Η συμπεριφορά των κολλοειδών έχει πολλές πτυχές και γι'αυτό πρέπει να κατανοηθεί τόσο σε περιγραφικό (σχετικά εύκολα) όσο και σε υπερβολικά περίπλοκο θεωρητικό επίπεδο. Οι παράγοντες που επηρεάζουν την συνολική συμπεριφορά των κολλοειδών είναι :

- Μέγεθος Σωματιδίων
- Ιδιότητες επιφάνειας
- Σχήμα σωματιδίου
- Αλληλεπίδραση σωματιδίων-σωματιδίου
- Αλληλεπίδραση σωματιδίων-μέσου διασποράς

3.2 Ταξινόμηση Κολλοειδών Συστημάτων

Τα κολλοειδή ταξινομούνται σε τρεις γενικές κατηγορίες :

1. Κολλοειδείς Διασπορές: που είναι συνήθως θερμοδυναμικά ασταθή λόγω της μεγάλης επιφανειακής ενέργειας, αλλά και αναντίστρεπτα συστήματα γιατί δεν ανασυστήνονται (ξαναγίνονται) μετά τον διαχωρισμό των φάσεων.

2. Πραγματικά Διαλύματα μακρομοριακών υλικών (φυσικών ή συνθετικών), που είναι θερμοδυναμικά σταθερά και αντιστρεπτά κατά την έννοια της εύκολης ανασύστασης τους μετά τον διαχωρισμό διαλύτη από τη διαλυμένη ουσία.

3. Συνδυασμένα Κολλοειδή θερμοδυναμικά σταθερά

Τα λύματα και τα γαλακτώματα είναι οι πιο σημαντικές μορφές κολλοειδών διασπορών. Ο όρος λύμα χρησιμοποιείται για να διακρίνει τις κολλοειδείς διασπορές από τα μακροσκοπικά αιωρήματα χωρίς να υπάρχει σαφής διαχωριστική γραμμή. Αν το μέσο διασποράς είναι το νερό ο όρος γίνεται υδρόλυμα, ενώ αν είναι πολυμερικής φύσης η διασπορά λέγεται latex.

Η περίπτωση των αερίων είναι διαφορετική γιατί σε κολλοειδείς διαστάσεις βρίσκεται το μέσο διασποράς.

Οι κολλοειδείς διασπορές συμπεριφέρονται ως διαλύματα, γιατί στη μακροσκοπική κλίμακα εμφανίζονται να είναι ομογενείς. Συχνά χαρακτηρίζονται και ως μικροετερογενείς. Γενικά όμως κολλοειδείς διασπορές σε υγρά ή σε αέρια είναι αρκετά μικρές ώστε να μην διαχωρίζονται με την επίδραση της βαρύτητας, επίσης το μικρό μέγεθος τους επιτρέπει τη διέλευσή της από τα περισσότερα φίλτρα και έτσι είναι δύσκολο να διαχωριστεί η εν διασπορά φάση (κολλοειδής ύλη) από το μέσο διασποράς.

3.3 Μεγαλομόρια/Κολλοειδή

Πολύ μεγάλα πολυμερή μόρια, όπως πρωτεΐνες, άμυλα και άλλα βιολογικά πολυμερή καθώς και άλλα φυσικά πολυμερή εμφανίζουν κολλοειδή συμπεριφορά αλλά δεν είναι σαφές πότε ένα μόριο αποκτά το μέγεθος ώστε να συμπεριφέρεται ως κολλοειδές σωματίδιο.

3.4. Σχήμα Κολλοειδών Σωματιδίων:

Η ασυμμετρία των σωματιδίων είναι σημαντικός παράγοντας για τον καθορισμό των ιδιοτήτων και ειδικότερα των μηχανικών, των κολλοειδών συστημάτων. Συνήθως τα κολλοειδή σωματίδια έχουν διάφορα σχήματα νηματοειδές, ελασματοειδές, ελλειψοειδές, δισκοειδές, ραβδοειδές κ.λ.π. Το ευκολότερο σχήμα για να μελετηθεί είναι το σφαιρικό ή το σχεδόν σφαιρικό. Τα σωματίδια των γαλακτωμάτων υγρού αεροζόλ, Iodexes είναι περίπου σφαιρικά ή συμπεριφέρονται ως σφαιρικά όπως και αυτά διαφόρων πρωτεϊνών και εκείνες σε λύματα ιωδιούχου χρυσού και αργύρου.

Στη φύση έχουμε τις ίνες κυτταρίνης (νηματοειδές σχήμα καθώς και στο ζωικό βασίλειο τη γραμμική πρωτεΐνη του κολλαγόνου (δέρμα, σύνδεσμοι, οστά) τη μυοσίνη στους μύες και την κερατίνη στα νύχια και τα μαλλιά. Τα κολλοειδή σωματίδια προσλαμβάνουν ποσότητα διαλύτη/μέσου διασποράς, περίπου μιας μοριακής στιβάδας που είναι πολύ στενά συνδεδεμένη με το σωματίδιο και θεωρείται μέρος αυτού. Πολλές φορές μεγαλύτερες ποσότητες διαλύτη/μέσου διασποράς παγιδεύονται και ακινητοποιούνται μηχανικά μέσα σε συσσωματώματα σωματιδίων. Αν όλος ο διαλύτης/μέσο διασποράς παγιδεύεται και ακινητοποιείται μηχανικά στο δίκτυο των σωματιδίων, το κολλοειδές παίρνει τη μορφή στερεού και λέγεται γέλη (gel) π.χ. ζελατίνη.

4. Λυόφιλα και Λυόφοβα Κολλοειδή

Οι όροι λυόφιλα και λυόφοβα περιγράφουν την τάση μιας επιφάνειας ή χαρακτηριστικών ομάδων να διαβραχούν ή να διαλυτωθούν. Λυόφιλες επιφάνειες μπορεί να γίνουν υδρόφοβες και το αντίστροφο. Π.χ. Καθαρές

επιφάνειες γυαλιών που είναι υδρόφιλες μπορεί να καταστούν υδρόφοβες με επικάλυψη με κερί. Αντίστροφα τα σταγονίδια ελαίου σε ένα γαλάκτωμα ελαίου σε νερό, που είναι υδρόφοβα μπορούν να γίνουν υδρόφιλα με την προσθήκη πρωτεΐνης στο γαλάκτωμα λόγω ρόφησης των μορίων της πρωτεΐνης στην επιφάνεια των σταγονιδίων.

Η χρήση των όρων αυτών είναι σημαντική αν λάβουμε υπ'όψη την επιφανειακή τάση /ενέργεια. Τα μόρια των τασιενεργών ουσιών (surfactans) έχουν ισχυρή τάση για τις διεπιφάνειες γιατί έχουν τμήματα υδρόφιλα και λιπόφιλα. Οι όροι όμως αυτοί (υδρόφιλα, υδρόφοβα) δεν χρησιμοποιούνται για την περιγραφή κολλοειδών συστημάτων. Αντί αυτών χρησιμοποιούνται οι όροι λυόφιλα και λυόφοβα. Τα σωματίδια λέγονται λυόφιλα όταν αλληλεπιδρούν με το μέσο διασποράς ενώ όταν δεν αλληλεπιδρούν λέγονται λυόφοβα. π.χ. στην περίπτωση διασποράς σκόνης Al_2O_3 ή SiO_2 σε νερό, υπάρχει μεγάλη αλληλεπίδραση μεταξύ των σωματιδίων και του μέσου διασποράς δηλ. τα σωματίδια είναι λυόφιλα, ενώ ο όρος λυόφοβο σημαίνει ότι δεν υπάρχει αλληλεπίδραση μεταξύ σωματιδίων και μέσου διασποράς. Ο όρος λυόφιλο περιγράφει ευδιάλυτα μακρομοριακά υλικά αν και συχνά σ'αυτά υπάρχουν λυόφοβα τμήματα π.χ. οι πρωτεΐνες είναι μερικώς υδρόφοβες (υδρογονανθρακικά τμήματα) και μερικώς υδρόφιλα (πεπτιδικός δεσμός, αμινο και καρβόξυλ ομάδες). Τα κολλοειδή λοιπόν διακρίνονται σε δύο μεγάλες κατηγορίες ανάλογα με τον τρόπο που αλληλεπιδρούν με το μέσο διασποράς.

Στην τάξη των λυόφιλων κολλοειδών, τα σωματίδια έχουν ομάδες που αλληλεπιδρούν ισχυρά με το μέσον διασποράς, δημιουργώντας μια θωράκιση από μόρια του μέσου, εμποδίζοντας την προσέγγιση και επομένως τη συνένωση των σωματιδίων. Η ζελατίνη είναι το πιο κοινό παράδειγμα λυόφιλου κολλοειδούς, που σχηματίζει δεσμούς υδρογόνου με το νερό. Τα λυόφιλα κολλοειδή συναντώνται πολύ σε βιολογικά συστήματα και τρόφιμα και συνήθως είναι σταθερά.

Τα περισσότερα βιομηχανικά προϊόντα απωθούν το νερό π.χ. τα αιωρήματα των ελαίων. Τα κολλοειδή αυτά λέγονται λυόφοβα και είναι όλα ασταθή. Κάποια στιγμή θα υποστούν θρόμβωση και θα καταστραφούν, αλλά αυτό μπορεί να συμβεί μετά από 200 έως 600 χρόνια. Για λυόφοβα κολλοειδή στα οποία η θρόμβωση συμβαίνει σύντομα μπορεί να καθυστερήσει με την χρήση ενός σταθεροποιητή. Οι σταθεροποιητές δρουν καλύπτοντας τα σωματίδια με μια προστατευτική στιβάδα (π.χ. ένα πολυμερές) ή παρέχοντας ένα ιόν που προσροφάται εκλεκτικά από το σωματίδιο και έτσι αποκτά φορτίο που απωθεί τα όμοιά του και δεν ενώνονται μ'αυτό. Τα λυόφοβα κολλοειδή σταθεροποιούνται συνήθως με ηλεκτροστατική άπωση.

5. Σχέση Κολλοειδών-Χημείας Επιφανειών

Γιατί όμως αποδίδεται τόση σημασία στην επιφάνεια;

Η απάντηση είναι ότι οι επιφάνειες (κυρίως οι διεπιφάνειες μεταξύ φάσεων) έχουν δικές τους φυσικές και χημικές ιδιότητες που οφείλονται στο μεγάλο λόγο επιφάνειας/όγκο για τα σωματίδια που εμπλέκονται. Τα υλικά λοιπόν της διεπιφάνειας επηρεάζουν σημαντικά τις αλληλεπιδράσεις σωματιδίων-σωματιδίων και σωματιδίων-μέσου διασποράς. Στον κύριο όγκο της ύλης (bulk) αυτές τις ιδιότητες δεν τις αντιλαμβανόμαστε λόγω της μικρής επιφάνειας σε σχέση με την ποσότητα της ύλης (μικρός λόγος επιφάνεια/όγκο ή μάζα). Αλλά όσο το μέγεθος των σωματιδίων μικραίνει τα επιφανειακά φαινόμενα επιβάλλουν τις ιδιότητές τους (Έτσι η συμπεριφορά των κολλοειδών οφείλεται στην επικράτηση των επιφανειακών φαινομένων λόγω του μικρού μεγέθους των σωματιδίων. Τις ιδιότητες αυτές (ρόφηση λόγω ελκτικών δυνάμεων , ηλεκτρικές ιδιότητες κ.λ.π) θα τις δούμε πιο κάτω αναλυτικά. Η επιστήμη των επιφανειών είναι έτσι στενά συνδεδεμένη με τα κολλοειδή τα οποία αποτελούν μέρος της επιστήμης των επιφανειών και το αντίστροφο δεν ισχύει.

6. Μέθοδοι Παρασκευής Κολλοειδών

Τα κολλοειδή παρασκευάζονται με τις μεθόδους διασποράς και συμπύκνωσης.

6.1. Μέθοδοι Διασποράς:

Οι μέθοδοι αυτές αποσκοπούν στη διάσπαση του υλικού σε κολλοειδείς διαστάσεις παρουσία του μέσου διασποράς. Όταν σχηματιστεί το σύστημα διασποράς είναι ασταθές και σταθεροποιείται με την επίδραση μηχανικής ενέργειας. Δηλαδή στις μεθόδους αυτές αποκαθίσταται μια ισορροπία μεταξύ δύο διεργασιών διαίρεση και συσσωμάτωση με μηχανικές δυνάμεις.

6.1.1 Μηχανική Διασπορά: Ο μύλος των κολλοειδών αποτελείται από δύο μεταλλικούς δίσκους που περιστρέφονται με μεγάλη ταχύτητα (7000 rpm) σε αντίθετες κατευθύνσεις. Έτσι τα αιωρούμενα σωματίδια έχουν κολλοειδείς διαστάσεις. Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την παρασκευή κολλοειδούς γραφίτη (ως λιπαντικό) και ορισμένων μελανιών εκτύπωσης.

6.1.2 Πέψη (peptiration):

Ο όρος πέψη χρησιμοποιείται γενικά για να δηλώσει ότι η πρώτη ύλη είναι ήδη κολλοειδών διαστάσεων ή πιο μεγάλων διαστάσεων. Εδώ πιο σωστό είναι να αναφέρεται ως πέψη με ιόντα ή ακόμα πιο σωστά διασπορά με ιοντική πέψη. Στη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούνται πρόσφατα παρασκευασθέντα ιζήματα στα οποία προστίθενται ηλεκτρολύτες π.χ. FeCl_3 προστίθεται σε πρόσφατα παρασκευασθέν $\text{Fe}(\text{OH})_3$ που το μετατρέπει σε κόκκινο-καφέ κολλοειδές. Ομοίως κολλοειδές $\text{Al}(\text{OH})_3$ προκύπτει όταν μικρή ποσότητα αραιού HCl προστίθεται σε $\text{Al}(\text{OH})_3$. Η ποσότητα του οξέος πρέπει να είναι μικρή και ανεπαρκής για την μετατροπή του $\text{Al}(\text{OH})_3$ σε AlCl_3 . Οι ηλεκτρολύτες που προστίθενται λέγονται παράγοντες πέψης και συνήθως έχουν κοινό ιόν με την αρχική ένωση. Η προσθήκη του ηλεκτρολύτη προκαλεί την εκλεκτική ρόφηση κάποιων ιόντων και λόγω ηλεκτροστατικών απώσεων δίνουν μικρότερα σωματίδια. Με αυτή τη μέθοδο παρασκευάζονται κολλοειδή θειούχων μετάλλων με διαβίβαση σε αυτά H_2S .

6.1.3 Μέθοδος Τόξου του Bredig

Η μέθοδος χρησιμοποιείται για την Παρασκευή κολλοειδών χρυσού, αργύρου και πλατίνας. Σε γυάλινο δοχείο περιέχεται νερό και μικρή ποσότητα αλκάλειος (π.χ. KOH), που χρειάζεται για την σταθεροποίηση του προκύπτοντος κολλοειδούς. Το δοχείο τοποθετείται σε λουτρό πάγου. Ηλεκτρικό τόξο αποτελούμενο από δύο ηλεκτρόδια του ευγενούς μετάλλου του οποίου θέλουμε να παρασκευάσουμε κολλοειδές (Au , Ag ή Pt) σε απόσταση 2 mm παράγει θερμότητα λόγω υψηλής τάσης και έτσι μικρή ποσότητα του ευγενούς μετάλλου εξαχνώνεται και οι ατμοί του συμπυκνώνονται προς σωματίδια κολλοειδών διαστάσεων. Μετά από διήθηση λαμβάνεται το κολλοειδές χρυσού, αργύρου κ.λ.π

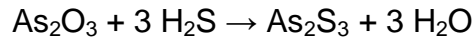
6.2 Μέθοδοι Συμπύκνωσης ή Συσσωμάτωσης

Πρόκειται για μεθόδους στις οποίες τα μόρια πραγματικών διαστάσεων μετατρέπονται σε μεγαλύτερα κολλοειδών διαστάσεων, δηλαδή σωματίδια με διάμετρο μικρότερη των 10^{-9} δηλαδή κολλοειδών διαστάσεων. Η μετατροπή αυτή γίνεται μέσω χημικών αντιδράσεων ή με αλλαγή διαλύτη. Οι συνθήκες παρασκευής, όπως θερμοκρασία και συγκέντρωση ελέγχονται ώστε να επιτρέπουν την παρασκευή κολλοειδούς αλλά και να αποτρέπουν τα σωματίδια να γίνουν πολύ μεγάλα ώστε να καθιζάνουν.

6.2.1. Διπλή Αντικατάσταση:

Πρόκειται για αντίδραση διπλής αντικατάστασης, δηλαδή μεταξύ δύο διαφορετικών χημικών ενώσεων από τις οποίες η μία συνήθως είναι άλας.

Παράδειγμα: Το κολλοειδές As_2S_3 παρασκευάζεται με αντίδραση κατά τη διαβίβαση H_2S σε ψυχρό διάλυμα As_2O_3 .

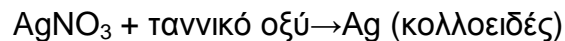
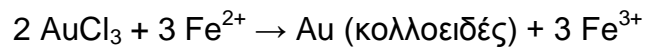
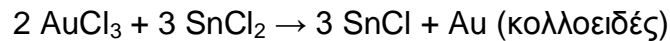


Αυτό συνεχίζεται μέχρι το κίτρινο χρώμα του σχηματιζόμενου κολλοειδούς αποκτήσει έντονο κίτρινο χρώμα.

6.2.2. Αναγωγή :

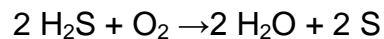
Η πρόσληψη τουλάχιστον ενός ηλεκτρονίου όταν δύο ενώσεις έρχονται σε επαφή, οδηγεί σε σχηματισμό κολλοειδών.

Παραδείγματα: Κολλοειδή ορισμένων μετάλλων π.χ. Au, Ag, Pt προκύπτουν με κατεργασία αραιών υδατικών διαλυμάτων τους με κατάλληλο αναγωγικό συνήθως οργανικό παράγοντα όπως φορμαλδεύδη (μεθανάλη), ακεταλδεύδη (αιθανάλη) ή και ανόργανο όπως H_2O_2 , SnCl_2 .

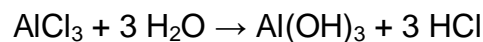
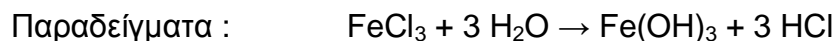


6.2.3. Οξειδωση : η απώλεια ενός τουλάχιστον ηλεκτρονίου κατά την αλληλεπίδραση δύο ή περισσότερων ενώσεων.

Παράδειγμα : Κολλοειδές S προκύπτει με προσθήκη οξυγόνου ή άλλου οξειδωτικού (HNO_3 , Br_2 , SO_2 κ.λ.π) σε υδατικό διάλυμα H_2S



6.2.4. Υδρόλυση : Πολλά διαλύματα αλάτων υδρολύονται ταχέως με βρασμό αραιών διαλυμάτων τους. Τα κολλοειδή των υδροξειδίων του σιδήρου, του χρωμίου και του αλουμινίου παρασκευάζονται εύκολα με υδρόλυση των αντίστοιχων αλάτων



Ομοίως παρασκευάζεται και το πυριτικό οξύ με υδρόλυση των πυριτικών αλάτων.

6.2.5. Αλλαγή Διαλύτη :

Όταν ένα διάλυμα π.χ. S ή ρητίνης σε αιθυλική αλκοόλη προστεθεί σε περίσσεια νερού, σχηματίζεται κολλοειδές S ή ρητίνης λόγω ελάττωσης της διαλυτότητας. Έτσι το S δίνει γαλακτώδες κολλοειδές (γιατί το S διαλύεται

λιγότερο στο νερό από ότι στην αλκοόλη. Σκεφτείτε το θόλωμα του ούζου όταν προστίθεται σε αυτό νερό ή παγάκια.

Γενικά ο σχηματισμός ενός κολλοειδούς είναι ομογενής ή ετερογενής μηχανισμός που εξαρτάται από τον βαθμό κορεσμού του διαλύματος. Η παρουσία ξένων στερεών σωματιδίων ή ξένων ουσιών στο διάλυμα επιτρέπει την καθίζηση και από αραιότερα διαλύματα, οπότε έχουμε ετερογενή μηχανισμό. Στην αντίθετη περίπτωση (απουσία στερεών σωματιδίων) απαιτείται μεγαλύτερη συγκέντρωση διαλύματος, οπότε ο μηχανισμός είναι ομογενής.

Η ταχύτητα δημιουργίας της κολλοειδούς φάσεως καθορίζεται από

- Συγκέντρωση του διαλύματος
- Συντελεστή διάχυσης της διαλυμένης ουσίας
- Παρουσία τασιενεργών ουσιών στο διάλυμα (δρα ανασταλτικά)
- Συγκέντρωση σωματιδίων (καθορίζει τη συχνότητα των συγκρούσεων)
- Ιξώδες του μέσου διασποράς (χαμηλό ιξώδες ευνοεί την διάχυση των μορίων και επομένως τον σχηματισμό σωματιδίων)
- Μηχανική Ανάδευση (διασπείρει τα σωματίδια αλλά και προκαλεί συγκρούσεις)
- Θερμοκρασία (υψηλή θερμοκρασία αυξάνει την ταχύτητα σχηματισμού)

6.2.6 Καθαρισμός Κολλοειδών :

Όταν ένα κολλοειδές παρασκευάζεται με τις μεθόδους που αναφέρθηκαν παραπάνω, συνήθως περιέχει αρκετά σημαντικές ποσότητες ηλεκτρολυτών, οι οποίες πρέπει να απομακρυνθούν. Ο καθαρισμός των κολλοειδών γίνεται με τις εξής μεθόδους

- Διάλυση (Απομάκρυνση ιόντων ή μορίων από ένα κολλοειδές με διάχυση μέσω μεμβράνης.
- Ηλεκτροδιάλυση (Διάλυση με την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου, επιταχύνει την όδευση των ιόντων προς το αντίθετο ηλεκτρόνιο)
- Υπερδιήθηση (Διαχωρισμός των κολλοειδών σωματιδίων από το υγρό μέσο με διήθηση με υπέρ-ηθμό).

6.2.7 Χρώμα Κολλοειδών

Το χρώμα ενός λυο/υδρόφοβου κολλοειδούς εξαρτάται από το μήκος κύματος του σκεδαζόμενου φωτός από τα διεσπαρμένα σωματίδια. Το μήκος κύματος

του σκεδαζόμενου φωτός εξαρτάται από το μέγεθος των σωματιδίων. Έτσι για τα κολλοειδή αργύρου έχουν παρατηρηθεί

<u>Χρώμα κολλοειδούς Ag</u>		<u>Μέγεθος σωματιδίου</u>
Πορτοκαλί-κίτρινο	→	$6 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$
Πορτοκαλί-κόκκινο	→	$9 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$
Μωβ	→	$13 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$
Βιολετί	→	$15 \cdot 10^{-5} \text{ mm}$

Αντίστοιχες αλλαγές χρωμάτων έχουν παρατηρηθεί και σε άλλες περιπτώσεις κολλοειδών.

7. Ιδιότητες Κολλοειδών

Οι ιδιότητες των κολλοειδών είναι:

- Κινητικές
- Ηλεκτρικές
- Οπτικές
- Σταθερότητα

7.1. Κινητικές Ιδιότητες

7.1.1 Κίνηση Brown

Αν με το υπερ-μικροσκόπιο παρατηρήσουμε ένα σωματίδιο κολλοειδούς θα δούμε ότι συνεχώς πηδάει ακανόνιστα. Η κίνηση αυτή καλείται κίνηση Brown. (Σκωτσέζος βοτανολόγος που ανακάλυψε την κίνηση 1827 παρατηρώντας με μικροσκόπιο σωματίδια γύρης που επέπλεαν στο νερό). Πρέπει να σημειωθεί ότι ο Einstein μελέτησε την κίνηση Brown το 1901 και αυτό ήταν η απόδειξη της μοριακής φύσης της ύλης. Η κίνηση Brown οφείλεται σε συγκρούσεις των υγρών μορίων με στερεά σωματίδια. Τα μεγάλα σωματίδια μένουν ακίνητα γιατί τα εκατομμύρια των συγκρούσεων από διαφορετικές διευθύνσεις αλληλοαναιρούνται. Όσο πιο μικρό είναι το σωματίδιο, τόσο μικρότερος ο αριθμός των μορίων που το περιβάλλει και επομένως θα συγκρουστεί με αυτά. Επομένως μάλλον τυχαία θα προκύψει έλλειψη ισορροπίας στις συγκρούσεις, που θα οδηγήσει σε συσσωμάτωση και σε διαχωρισμό λόγω καθίζησης. Η θερμική κίνηση εκφράζεται ως κίνηση Brown στη μικροσκοπική κλίμακα και σαν διάχυση ή όσμωση στην μακροσκοπική. Μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζει η μελέτη της κίνησης αυτών των σωματιδίων με την επίδραση της βαρύτητας και της φυγόκεντρης δύναμης γιατί μέσω αυτών έχουν

επιτευχθεί μέθοδοι που επιτρέπουν τον κατακερματισμό μεγαλύτερων σωματιδίων αλλά και γιατί αποτελούν δυνάμεις που οδηγούν στην καθίζηση. Βασική συνέπεια της κινητικής θεωρίας είναι ότι απουσία εξωτερικών δυνάμεων όλα τα αιωρούμενα σωματίδια, ανεξαρτήτως του μεγέθους τους, έχουν την ίδια μέση μεταφορική κινητική ενέργεια που είναι $3/2 k T$ ή $1/2 k T$ κατά συγκεκριμένο άξονα δηλ. $1/2 m (dx/dt^2) = 1/2 k T$, δηλ. η μέση ταχύτητα του σωματιδίου αυξάνει με την μείωση της μάζας του. Η κίνηση Brown των ανεξάρτητων σωματιδίων αλλάζει συνεχώς διεύθυνση και ακολουθεί ακανόνιστο δρόμο zig-zag. Αν λοιπόν η κίνηση αυτή θεωρηθεί τρισδιάστατη διαδρομή, η μέση μετατόπιση ενός σωματιδίου από την αρχική του θέση, κατά μήκος συγκεκριμένου άξονα σε χρόνο t είναι σύμφωνα με το νόμο του Einstein

$$\bar{x} = (2Dt)^{1/2} \quad (1)$$

όπου D : ο συντελεστής διάχυσης.

Λόγω της κίνησης Brown τα κολλοειδή σωματίδια διαχέονται από περιοχές μεγάλης συγκέντρωσης προς περιοχές χαμηλότερης συγκέντρωσης της εν διασπορά φάσης.

Η ροή λόγω διάχυσης σύμφωνα με το 1^ο νόμο του Fick είναι:

$$J = -D \left(\frac{\partial c}{\partial x} \right) \quad (2)$$

όπου J : ροή λόγω διάχυσης mol/μήκος² χρόνο, D : συντελεστής διάχυσης της διεσπαρμένης φάσης μήκος²/χρόνο και $\frac{\partial c}{\partial x}$: η βαθμίδα συγκέντρωσης mol/μήκος³.

Ο συντελεστής διάχυσης ενός σωματιδίου σε κολλοειδές σχετίζεται με τον συντελεστή τριβής των σωματιδίων σύμφωνα με τον νόμο του Einstein για τη διάχυση

$$D P = k T \quad (3)$$

και για σφαιρικά σωματίδια :

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r} = \frac{R T}{6 \pi \eta r N_A} \quad (4)$$

όπου k_B : σταθερά Boltzman ($1.38 \cdot 10^{-3}$ J/K), η : ιξώδες του μέσου διασποράς (P_α s), r : η ακτίνα των σωματιδίων και T : η θερμοκρασία K, N_A : η σταθερά Avogadro.

Από τη σχέση (1) και λόγω της (3) προκύπτει ότι

$$\bar{x} = \left(\frac{R T t}{3 \pi \eta r N_A} \right)^{1/2} \quad (5)$$

Η διάχυση δρα "αντίθετα" προς τη βαρύτητα και δημιουργείται ισορροπημένη κατανομή της εν διασπορά φάσης με βαθμίδα συγκέντρωσης προς τα κάτω. Ο συντελεστής διάχυσης είναι μικρότερος για τα μεγαλύτερα

σωματίδια και μεγαλύτερος για τα μικρότερα. Λόγω της συνεχούς αυξομείωσης της συγκέντρωσης ως συνέπεια της κίνησης Brown, δεν ισχύει ο Δεύτερος Θερμοδυναμικός νόμος παρά μόνο στη μακροσκοπική κλίμακα.

Σημείωση 1: Με τη σχέση (4) ο Perrin (1908) υπολόγισε τον αριθμό Avogadro μεταξύ $5.5 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$ και $8 \cdot 10^{-23} \text{ mol}^{-1}$. Αργότερα ο Svedberg (1911) με νέα πειράματα του προσδιόρισε $6.09 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ πολύ κοντά στην αποδεκτή τιμή του $6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Σημείωση 2 : Η θεωρία της τυχαίας κίνησης βοηθά στην κατανόηση της συμπεριφοράς ενός γραμμικού πολυμερούς σε διάλυμα. Τα διάφορα τμήματα ενός εύκαμπτου γραμμικού πολυμερούς μορίου υπόκεινται σε διαφορετική θερμική ανάδευση και έτσι το μόριο ως σύνολο αποκτά συνεχώς μεταβαλλόμενη και τυχαία διαμόρφωση. Η μέση απόσταση μεταξύ των άκρων μιας πλήρους εύκαμπτης αλυσίδας που αποτελείται από n τμήματα μήκους l το καθένα, είναι $l (n)^{1/2}$ σύμφωνα με τον τύπο του Einstein.

7.1.2. Ταχύτητα Καθίζησης:

Ας θεωρήσουμε την καθίζηση ενός αφόρτιστου σωματιδίου μάζας m και όγκου V σε υγρό πυκνότητας ρ . Η δύναμη που δρα στο σωματίδιο και το οδηγεί στην καθίζηση, είναι ανεξάρτητη του σχήματος του σωματιδίου και του μέσου διασποράς και είναι ίση με $m (1-V\rho) g$. Ο όρος $(1-V\rho)$ επιτρέπει την επίπλευση του σωματιδίου. Το υγρό παρουσιάζει αντίσταση στην κίνηση του σωματιδίου που αυξάνει με την ταχύτητα. Στις συνθήκες των κολλοειδών, η αντίσταση είναι ανάλογη της ταχύτητας καθίζησης, η οποία λόγω των κολλοειδών διαστάσεων δεν είναι μεγάλη. Σύντομα η τελική ταχύτητα γίνεται dx/dt , όταν η οδηγούσα δύναμη και η αντίσταση εξισωθούν :

$$m (1-V\rho) g = F \quad (6)$$

όπου F : ο συντελεστής τριβής του σωματιδίου στο συγκεκριμένο μέσο.

Για σφαιρικά σωματίδια ο F δίνεται από τον νόμο του Stokes: $F=6 \pi \eta r$

Έτσι αν ρ_2 η πυκνότητα του σωματιδίου στο μέσο διασποράς δηλ. $\rho_2=1/v$

$$\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_2 - \rho) g = 6 \pi \eta r \frac{dx}{dt}$$

$$\boxed{\frac{dx}{dt} = \frac{2 r^2 (\rho_2 - \rho) g}{9 \eta}} \quad (7)$$

Για να ισχύει η σχέση (6) πρέπει να θεωρήσουμε:

1. Η κίνηση των σφαιρικών σωματιδίων είναι αργή.
2. Το αιώρημα είναι αραιό, δηλαδή υπάρχει μεγάλη ποσότητα υγρού μέσου.

3. Το υγρό μέσο είναι συνεχές, σε σχέση με τις διαστάσεις του σωματιδίου. Δηλαδή, η υπόθεση αυτή ισχύει για σωματίδιο κολλοειδών διαστάσεων αλλά όχι για μικρά μόρια ή ιόντα που οι διαστάσεις τους είναι συγκρίσιμες με αυτές των μορίων του υγρού μέσου.

Η καθίζηση και η ηλεκτροφόρηση σφαιρικών σωματιδίων, αποτελούν αποκλίσεις από τον νόμο του Stokes, συνήθως δεν λαμβάνονται υπ' όψη γιατί αποτελούν λιγότερο του 1%.

7.2 Ηλεκτρικές Ιδιότητες

Οι περισσότερες ουσίες αποκτούν επιφανειακό ηλεκτρικό φορτίο, όταν έρθουν σε επαφή με μια πολική ουσία/μέσο (π.χ. νερό). Οι πιθανοί μηχανισμοί απόκτησης ηλεκτρικού φορτίου είναι ο ιοντισμός/ιονισμός, η ρόφηση ιόντος και η διάλυση ιόντος (ιοντοδιάλυση). Το επιφανειακό φορτίο επηρεάζει την κατανομή των γειτονικών ιόντων στην πολική ουσία/μέσο. Ιόντα αντίθετου φορτίου έλκονται προς την επιφάνεια και ιόντα ίδιου φορτίου απωθούνται από την επιφάνεια. Το φαινόμενο αυτό σε συνδυασμό με την ανάμειξη λόγω θερμικής κίνησης, οδηγεί στο σχηματισμό μιας ηλεκτρικής διπλοστιβάδας που αποτελείται από την φορτισμένη επιφάνεια αλλά και περίσσεια ιόντων αντιθέτων που επιφέρουν ουδετερότητα, σε σχέση με τα ιόντα ίδιου φορτίου που λόγω διάχυσης είναι κατανεμημένα στο πολικό μέσο. Η θεωρία της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ασχολείται με την κατανομή των ιόντων και επομένως με το μέγεθος των ηλεκτρικών δυναμικών που αναπτύσσονται στη φορτισμένη επιφάνεια.

Η εξέταση των ηλεκτρικών ιδιοτήτων επιτρέπει την κατανόηση πολλών πειραματικών παρατηρήσεων που αφορούν στις ηλεκτροκινητικές ιδιότητες, στη σταθερότητα κλπ. των φορτισμένων κολλοειδών συστημάτων.

7.2.1 Προέλευση φορτίου επιφάνειας:

Ιοντισμός/Ιονισμός : Οι πρωτεΐνες αποκτούν το φορτίο τους, κυρίως λόγω ιοντισμού του καρβοξυλίου και των αμινομάδων που δίνουν αντίστοιχα COO^- και NH^{3+} ιόντα. Ο ιοντισμός αυτός και επομένως το μοριακό φορτίο εξαρτάται από το pH του διαλύματος. Σε χαμηλό pH, ένα μόριο πρωτεΐνης είναι θετικά φορτισμένο και σε υψηλό είναι αρνητικά φορτισμένο. Το pH στο οποίο το φορτίο είναι μηδέν και επομένως και η ηλεκτροφορητική ευκινησία λέγεται ισοηλεκτρικό σημείο. Το ίδιο συμβαίνει στις περιπτώσεις των αμφολυτικών/αμφοπρωτικών ομάδων στις επιφάνειες των μεταλλικών οξειδίων και υδροξειδίων. Έτσι ένα σωματίδιο μεταλλικού οξειδίου M_xO_y θα έχει θετικό φορτίο σε όξινο διάλυμα λόγω σχηματισμού M-OH^+ ενώ ένα δυσδιάλυτο M(OH)_x θα έχει αρνητικό φορτίο σε χαμηλό pH λόγω σχηματισμού M-O^- .

Ρόφηση Ιόντος: Το φορτίο μιας επιφάνειας μπορεί να αποκτηθεί από άνιση ρόφηση ιόντων αντίθετου φορτίου. Επιφάνειες σε επαφή με υδατικά μέσα είναι πιο συχνά φορτισμένες αρνητικά. Αυτό συμβαίνει γιατί τα κατιόντα συνήθως ενυδατώνονται περισσότερο από τα ανιόντα και έτσι έχουν την τάση να μένουν στον κυρίως όγκο του υδάτινου μέσου. Τα ανιόντα λιγότερο ενυδατωμένα, άρα μικρότερα αλλά πιο πολικά έχουν την τάση να ροφώνται επιλεκτικά.

Άλλη περίπτωση είναι η επιλεκτική απώλεια κάποιου είδους ιόντος από την κρυσταλλική επιφάνεια. Π.χ. τα ιόντα Ag^+ στην επιφάνεια του κρυστάλλου AgI "μεταναστεύουν" στο διάλυμα πιο εύκολα από ότι τα ιόντα I^- , αφήνοντας την επιφάνεια αρνητικά φορτισμένη.

Ήδη φορτισμένες επιφάνειες τείνουν να ροφήσουν ιόντα αντιθέτου φορτίου, ιδιαίτερα αυτά με μεγάλο φορτίο. Η ρόφηση αυτή των αντιόντων μπορεί να προκαλέσει αντιστροφή φορτίου.

Οι ενυδατωμένες (υδρόφιλες) επιφάνειες ροφούν ιόντα λιγότερο εύκολα απ'ότι οι υδρόφοβες επιφάνειες π.χ. λιπίδια. Η ρόφηση διπολικών μορίων δεν αλλάζει το φορτίο της επιφάνειας αλλά η παρουσία στιβάδας προσανατολισμένων διπόλων στην επιφάνεια συνεισφέρει σημαντικά στη φύση της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. Τα μη ιοντικά σωματίδια ή τα σταγονίδια ελαίων και κόμειων προσροφούν επιλεκτικά θετικά ή αρνητικά ιόντα που υπάρχουν στο διάλυμα και έτσι αποκτούν ηλεκτρικό φορτίο.

Στους πηλούς ή σε άλλες σύνθετες δομές, το φορτίο προκύπτει από αντικατάσταση κάποιου ιόντος από ένα άλλο διαφορετικού φορτίου, π.χ. τα σωματίδια του καολίνη είναι αρνητικά φορτισμένα λόγω της αντικατάστασης κάποιων Si^{4+} από Al^{3+} .

Ιοντική Διάλυση: Οι ιοντικές ουσίες αποκτούν το επιφανειακό τους φορτίο λόγω της άνισης διάλυσης των αντιθέτως φορτισμένων ιόντων τους.

Παράδειγμα : Σωματίδια AgI σε υδατικό αιώρημα είναι σε ισορροπία με ένα κορεσμένο διάλυμα του οποίου η $K_{sp} = \alpha_{Ag^+} \alpha_{I^-} = 10^{-16}$ σε θερμοκρασία δωματίου. Παρουσία περίσσειας ιόντων I^- , τα σωματίδια AgI είναι αρνητικά φορτισμένα, αντίθετα είναι θετικά φορτισμένα όταν υπάρχει επαρκής περίσσεια Ag^+ . Το σημείο μηδενικού φορτίου δεν είναι σε $pAg=8$ αλλά μετατοπίζεται σε $pAg=5.5$ (με $pI=10.5$) γιατί τα μικρότερα και πιο ευκίνητα ιόντα Ag^+ συγκρατούνται λιγότερο ισχυρά στο κρυσταλλικό πλέγμα του AgI απ'ότι τα ιόντα I^- .

7.2.2. Ηλεκτρική Διπλοστιβάδα:

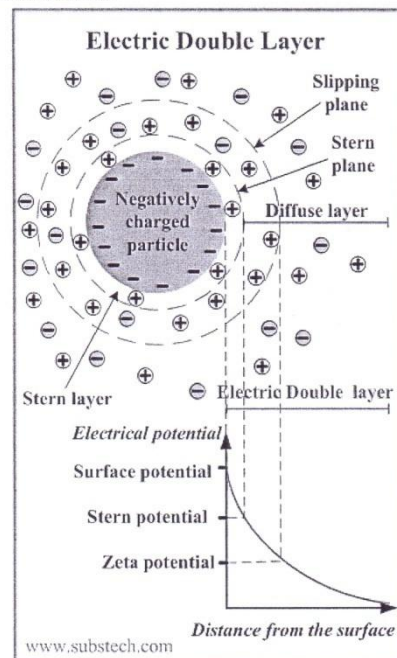
Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα είναι το φαινόμενο που παίζει βασικό ρόλο στο μηχανισμό ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης των κolloειδών. Τα κolloειδή σωματίδια αποκτούν αρνητικό φορτίο, όταν αρνητικά φορτισμένα ιόντα από το

μέσο διασποράς ροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Έτσι ένα αρνητικά φορτισμένο σωματίδιο έλκει τα θετικά ανιόντα που περιβάλλουν το σωματίδιο. Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα λοιπόν είναι η στιβάδα που περιβάλλει ένα σωματίδιο της διεσπαρμένης φάσης και περιλαμβάνει τα ροφημένα ιόντα στην επιφάνεια του σωματιδίου και ένα φιλμ από ανιόντα του μέσου διασποράς. Προφανώς η ηλεκτρική διπλοστιβάδα είναι ηλεκτρικά ουδέτερη.

Η ηλεκτρική διπλοστιβάδα αποτελείται από τρία μέρη:

- Το επιφανειακό φορτίο στην επιφάνεια του σωματιδίου
- Στιβάδα ανιόντων, που έλκονται από την επιφάνεια του σωματιδίου με ηλεκτροστατικές δυνάμεις (στιβάδα Stern).
- Διάχυτη στιβάδα, αποτελείται από το φιλμ/στρώμα του μέσου διασποράς που είναι κολλημένο στο σωματίδιο. Η στιβάδα αυτή έχει ελεύθερα ιόντα αλλά σε μεγαλύτερη συγκέντρωση βρίσκονται τα ανιόντα. Τα ιόντα της διάχυτης στιβάδας επηρεάζονται από τις ηλεκτροστατικές δυνάμεις των φορτισμένων σωματιδίων.

Το δυναμικό της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας έχει μέγιστη τιμή στη στιβάδα Stern δηλαδή στην επιφάνεια του σωματιδίου. Το δυναμικό μειώνεται με την αύξηση της απόστασης από την επιφάνεια και φθάνει σε πολύ μικρές τιμές, στα όρια της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας. (Σχήμα 1)



Σχήμα 1 Διπλή στιβάδα

7.2.3 Ζήτα Δυναμικό (zeta potential, ζ)

Το ζ δυναμικό είναι ιδιότητα των ηλεκτρικών δομών και συνήθως δημιουργείται στις διεπιφάνειες, δηλαδή στην ηλεκτρική διπλοστιβάδα. Εξαρτάται από τις ιδιότητες του υγρού αλλά και από τις ιδιότητες της επιφάνειας. Παίζει σημαντικό ρόλο στη θεωρία της σταθεροποίησης λόγω συσσωμάτωσης (θεωρία DLVO). Η τιμή του ζ δυναμικού αποτελεί μέτρο των ηλεκτροστατικών απώσεων μεταξύ των σωματιδίων. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή του ζ δυναμικού, τόσο ισχυρότερες είναι οι απώσεις και το σύστημα γίνεται πιο σταθερό. Π.χ. το υψηλό ζ δυναμικό των λιπαρών σταγονιδίων του γάλακτος τα προστατεύει από την συνένωση. Μείωση του ζ δυναμικού π.χ. λόγω προσθήκης οξέος θα οδηγούσε σε συνένωση των σταγονιδίων. Το ζ δυναμικό μετρείται σε mV και δεν μπορεί να ξεπεράσει τα 100 mV. Η μέτρηση του ζ δυναμικού ισχύει και ικανοποιεί την αντίστοιχη θεωρία DLVO, αν το μήκος Debye κ^{-1} είναι μικρότερο από την ακτίνα του σωματιδίου και το μέσο διασποράς έχει μικρή ιοντική ισχύ.

Σημείωση 1 Θεωρία DLVO:

Στα 1940 οι Deryagin, Landeau, Verrey και Overbeck ανέπτυξαν την θεωρία για τη σταθερότητα των κολλοειδών. Σύμφωνα με αυτήν η σταθερότητα των κολλοειδών καθορίζεται από τη δυναμική ενέργεια (V_T) των σωματιδίων που απαρτίζεται από δύο μέρη: την δυναμική ενέργεια λόγω ελκτικών δυνάμεων van der Waals (V_A) και την δυναμική ενέργεια λόγω ηλεκτροστατικής επίδρασης V_R .

$$V_T = V_A + V_R \quad (8)$$

Για σφαιρικά σωματίδια $V_A = -A/r(12x)$ όπου A :σταθερά, r :ακτίνα σωματιδίου, x :απόσταση μεταξύ επιφανειών

$$V_R = 2 \pi \epsilon \epsilon_0 r \zeta^2 e^{-kx} \quad (9)$$

Όπου ϵ : διηλεκτρική σταθερά του μέσου διασποράς, ϵ_0 : διαπερατότητα του κενού και k : συνάρτηση της ιοντικής συγκέντρωσης.

7.2.4 Φορτίο Κολλοειδών :

Αν χρησιμοποιήσουμε νερό ως μέσο διασποράς το φορτίο ορισμένων κοινών κολλοειδών είναι :

Αρνητικά Φορτισμένα

- (1) Μέταλλα π.χ. Au, Ag, Pt
- (2) As_2S_3
- (3) Άμυλο
- (4) Πηλός/ Άργιλλος

Θετικά Φορτισμένα

- $Fe(OH)_3$
- $Al(OH)_3$
- βαφές
- Αιμοσφαιρίνη

7.2.5 Ηλεκτροκινητικά Φαινόμενα /Ιδιότητες

Συνέπεια των ηλεκτρικών ιδιοτήτων των κολλοειδών είναι τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα ή ιδιότητες. Τα φαινόμενα ή ιδιότητες προκύπτουν όταν γίνεται προσπάθεια να αποσπασθεί το κινητό μέρος της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας από τη φορτισμένη επιφάνεια. Αν ένα ηλεκτρικό πεδίο εφαρμόζεται επαπτομενικά στη φορτισμένη επιφάνεια, τότε και στα δύο μέρη της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας ασκείται μια δύναμη. Έτσι η φορτισμένη επιφάνεια κινείται προς την αντίστοιχη κατεύθυνση, ενώ τα ιόντα στο κινητό μέρος της διπλοστιβάδας οδεύουν προς την αντίθετη κατεύθυνση μεταφέροντας μαζί τους και διαλύτη, προκαλώντας ροή.

(1) Ηλεκτροφόρηση:

Η κίνηση των σωματιδίων ενός κολλοειδούς υπό την επίδραση ηλεκτρικού δυναμικού. Αν τα σωματίδια οδεύουν προς το θετικό ηλεκτρόδιο έχουν αρνητικό φορτίο. Έτσι καθορίζεται το φορτίο των κολλοειδών. Άλλες εφαρμογές βρίσκει στην βαφή των αυτοκινήτων με κολλοειδείς βαφές, ηλεκτροεπικάλυψη μεταλλικών επιφανειών με καουτσούκ, απομάκρυνση αιωρούμενων.

(2) Ηλεκτρόσμωση:

Ένα κολλοειδές είναι ηλεκτρικά ουδέτερο. Παρ'όλα αυτά το μέσο διασποράς έχει ίσο αλλά αντίθετο φορτίο από αυτό των διεσπαρμένων σωματιδίων. Έτσι το μέσο υπό την επίδραση ηλεκτρικού πεδίου θα κινηθεί προς την αντίθετη κατεύθυνση από την διεσπαρμένη φάση. Η ηλεκτροόσμωση είναι άμεση συνέπεια της ύπαρξης του ζ δυναμικού μεταξύ των σωματιδίων του κολλοειδούς και του μέσου διασποράς. Όταν η ασκούμενη πίεση γίνει μεγαλύτερη από το ζ δυναμικό η στιβάδα διάχυσης κινείται και προκαλεί όσμωση.

Τεχνικά η ηλεκτροόσμωση χρησιμοποιείται για την απομάκρυνση του νερού από φυτικό άνθρακα, στην αφυδάτωση πηλού/ αργίλου και στην ξήρανση παστών βαφής.

(3). Δυναμικό ροής (Streaming Potential) :

Είναι το αντίθετο της ηλεκτροόσμωσης και είναι το ηλεκτρικό δυναμικό που προκύπτει από την κίνηση ενός υγρού κατά μήκος μιας ακίνητης φορτισμένης επιφάνειας.

(4). Δυναμικό Καθίζησης (Sedimentation Potential: Είναι το αντίθετο της ηλεκτροφόρησης και είναι το δυναμικό που δημιουργείται όταν φορτισμένα σωματίδια κινούνται σε σχέση με ένα ακίνητο υγρό.

Από τα ηλεκτροκινητικά φαινόμενα την μεγαλύτερη πρακτική εφαρμογή βρίσκει η Ηλεκτροφόρηση με διάφορες μορφές, ενώ η Ηλεκτροόσμωση και το Δυναμικό Ροής βρίσκουν μέτρια εφαρμογή και τέλος το Δυναμικό Καθίζησης σπάνια αξιοποιείται λόγω πειραματικών δυσκολιών.

8. Οπτικές Ιδιότητες:

8.1 Φαινόμενο Tyndall- Θολερότητας (turbidity)

Όλα τα υλικά σκεδάζουν το φως σε κάποιο βαθμό (φαινόμενο Tyndall). Το φαινόμενο Tyndall παρατηρείται ακόμα και σε διαφανή κολλοειδή (όπως αυτά κάποιων μακρομοριακών υλικών), όταν το μέγεθος αλλά και το πλήθος των σωματιδίων αυξάνει, η σκέδαση γίνεται αρκετά μεγάλη και δίνει μια "νεφελώδη" (θολή) εικόνα όπως ένα δωμάτιο με καπνό. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο το γάλα, ο καπνός και τα σύννεφα φαίνονται λευκά. Τα μεμονομένα σταγονίδια του H₂O στα σύννεφα και τα σταγονίδια του λίπους στο γάλα είναι διαφανή αλλά το έντονα σκεδαζόμενο φως, διαχέεται προς όλες τις κατευθύνσεις και έτσι δεν βλέπουμε ανάμεσά τους.

Μόνο ένα τελείως ομογενές σύστημα δεν σκεδάζει το φως, έτσι ακόμα και καθαρά υγρά και αέρια χωρίς ίχνος σκόνης είναι ελαφρώς θολά.

Η θολερότητα ορίζεται από τη σχέση:

$$I_t = I_0 e^{-\tau l} \quad (10)$$

όπου I_0 : η ένταση της προσπίπτουσας ακτίνας, I_t : η ένταση της μεταβιβαζόμενης ακτίνας, l : το μήκος του δείγματος και τ : η θολερότητας

8.2 Μέτρηση του Σκεδαζόμενου φωτός:

Η ένταση, η πόλωση και η γωνιακή κατανομή του σκεδαζόμενου φωτός από ένα κολλοειδές εξαρτώνται από το μέγεθος και το σχήμα των σκεδαζόμενων σωματιδίων, τις μεταξύ τους αλληλεπιδράσεις και τη διαφορά των δεικτών διάθλασης των σωματιδίων και του μέσου διασποράς. Οι μετρήσεις του σκεδαζόμενου φωτός είναι μεγάλης σημασίας γιατί βοηθούν στην εκτίμηση του μεγέθους των σωματιδίων, του σχήματος, των αλληλεπιδράσεων και έχουν βρει εφαρμογή στη μελέτη των κολλοειδών και των διαλυμάτων φυσικών και συνθετικών πολυμερών.

Η σκέδαση του φωτός εμφανίζει τα εξής πλεονεκτήματα σε σχέση με άλλες αναλλακτικές τεχνικές για την μέτρηση του μεγέθους των σωματιδίων:

- Είναι απόλυτη (δεν χρειάζονται ρύθμιση)

- Οι μετρήσεις γίνονται ακαριαία /στιγμιαία και έτσι είναι βολικές για γρήγορες μελέτες.
- Δεν προκαλεί αναστάτωση στο σύστημα.
- Ο αριθμός των εμπλεκόμενων σωματιδίων είναι πολύ μεγάλοι και έτσι το δείγμα είναι αντιπροσωπευτικό για πολυδισπαρμένα κolloειδή.

Η ένταση του σκεδαζόμενου φωτός από κolloειδή χαμηλής θολερότητας είναι άμεσα μετρήσιμη, μέσω ενός ανιχνεύοντος φωτοκυττάρου που προσαρμόζεται σε περιστρεφόμενο βραχίονα, ώστε να μετράει στο σκεδαζόμενο φως σε διάφορες γωνίες, ενώ ένας πολωτής καταγράφει την πόλωσή του.

Αν και απλή, η μέτρηση του σκεδαζόμενου φωτός προϋποθέτει την απαλλαγή του δείγματος από ακαθαρσίες (π.χ. σκόνη) καθώς και από μεγάλα σωματίδια που σκεδάζουν έντονα το φως και έτσι δημιουργούνται σοβαρά λάθη.

Η σκέδαση του φωτός μπορεί να διακριθεί σε τρία είδη :

- i) Η σκέδαση κατά Rayleigh, όπου τα σκεδάζοντα σωματίδια είναι αρκετά μικρά ώστε να θεωρούνται σημειακές πηγές του σκεδαζόμενου φωτός.
- ii) Η σκέδαση κατά Debye στην οποία τα σωματίδια είναι σχετικά μεγάλα αλλά η διαφορά του δείκτη διάθλασης τους και αυτού του μέσου διασποράς είναι μικρή.
- iii) Η σκέδαση κατά Mie, στην οποία τα σωματίδια είναι σχετικά μεγάλα και έχουν δείκτη διάθλασης που απέχει πολύ (πολύ διαφορετικό) από αυτόν του μέσου διασποράς.

Ο Rayleigh (1871) θεμελίωσε τη θεωρία της σκέδασης του φωτός εφαρμόζοντας την ηλεκτρομαγνητική θεωρία του φωτός στη σκέδαση από μικρά, μη απορροφώντα σφαιρικά σωματίδια σε αέριο μέσο διασποράς.

Όταν ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα έντασης I_0 και μήκους λ προσπίπτει σε μικρό σωματίδιο $\ll \lambda/20$, πολωσιμότητας α , η ένταση I_θ της σκεδαζόμενης ακτίνας κατά γωνία θ , σε απόσταση r από το σωματίδιο είναι :

$$\frac{I_\theta r^2}{I_0} = \frac{8\pi^4 \alpha^2}{\lambda^4} (1 + \cos^2 \theta) = R_\theta (1 + \cos^2 \theta) \quad (11)$$

Δεδομένου ότι η ένταση είναι ανάλογη του $1/\lambda^4$, το μπλε φως ($\lambda \sim 450$ nm) σκεδάζεται πιο πολύ από το κόκκινο φως ($\lambda \sim 650$ nm). Όταν προσπίπτει λευκό φως, το σκεδάζον υλικό φαίνεται μπλε, όταν το βλέπουμε υπό ορθή

γωνία προς την προσπίπτουσα ακτίνα και κόκκινο όταν το βλέπουμε στη διεύθυνση της προσπίπτουσας. Το φαινόμενο αυτό είναι εμφανές στο μπλε χρώμα του ουρανού, στον καπνό του τσιγάρου, στο άπαχο γάλα καθώς και στο πορτοκαλοκόκκινο χρώμα του ουρανού κατά τη δύση του ήλιου.

9. Σταθερότητα Κολλοειδών

9.1. Λυόφοβα Κολλοειδή

Γνωρίζουμε ότι η σταθερότητα ενός λυόφοβου κολλοειδούς οφείλεται στη ρόφηση αρνητικών ή θετικών ιόντων από τα διεσπαρμένα σωματίδια. Οι απωστικές δυνάμεις μεταξύ των φορτισμένων σωματιδίων αποτρέπουν την θρόμβωση/καθίζηση. Αν με κάποιο τρόπο το φορτίο απομακρυνθεί τίποτα δεν μπορεί να κρατήσει τα σωματίδια χωριστά το ένα από το άλλο, έτσι συσσωματώνονται και καθιζάνουν λόγω βαρύτητας.

Η συσσωμάτωση και η καθίζηση των αφόρτιστων κολλοειδών σωματιδίων λέγεται θρόμβωση (πήξη) ή καθίζηση κολλοειδούς.

Η θρόμβωση /κροκίδωση ενός κολλοειδούς μπορεί να συμβεί κυρίως με τέσσερις τρόπους:

- α) Με προσθήκη ηλεκτρολυτών (μεταβολή του pH)
- β) Με ηλεκτροφόρηση
- γ) Με ανάμειξη δύο αντιθέτως φορτισμένων κολλοειδών
- δ) Με βρασμό (Αύξηση της T)

α) Προσθήκη Ηλεκτρολυτών:

Όταν περίσσεια ενός ηλεκτρολύτη προστίθεται σε ένα κολλοειδές τα διεσπαρμένα σωματίδια καθιζάνουν. Τα κολλοειδή σωματίδια ροφούν τα αντιθέτως φορτισμένα ιόντα και αποφορτίζονται. Τα ηλεκτρικά ουδέτερα σωματίδια συσσωματώνονται και πέφτουν ως ίζημα.

Θρόμβωση Κολλοειδών:

Τα ανιόντα προκαλούν την καθίζηση ενός θετικά φορτισμένου κολλοειδούς και το αντίστροφο συμβαίνει με τα κατιόντα. Η αποτελεσματικότητα ενός ανιόντος ή κατιόντος να προκαλέσει την καθίζηση ενός κολλοειδούς, εξαρτάται φυσικά από το μέγεθος του φορτίου ή το σθένος του. Από τη μελέτη καθίζησης με διάφορους ηλεκτρολύτες σε συγκεκριμένα κολλοειδή οι Hardy και Schulze έδωσαν ένα γενικό κανόνα. Ο παράγοντας καθίζησης ενός ιόντος σε διεσπαρμένη φάση αντιθέτου φορτίου αυξάνει με το σθένος του ιόντος.

Όσο μεγαλύτερο είναι το σθένος του ιόντος τόσο μεγαλύτερη δυνατότητα έχει να προκαλέσει θρόμβωση. Έτσι για το αρνητικά φορτισμένο κολλοειδές As_2S_3 η ισχύς των Al^{3+} , Ba^{2+} , Na^+ είναι $Al^{3+} > Ba^{2+} > Na^+$. Ομοίως για το θετικό κολλοειδές $Fe(OH)_3$ η ισχύς των ανιόντων $[Fe(CN)_6]^{3-}$, SO_4^{2-} , Cl^- είναι $[Fe(CN)_6]^{3-} > SO_4^{2-} > Cl^-$

Η κρίσιμη συγκέντρωση για την θρόμβωση /κροκίδωση ενός κολλοειδούς (Critical Coagulation Concentration C.C.C) ενός ηλεκτρολύτη ή κροκιδωτική ικανότητα εξαρτάται από το φορτίο των αντιόντων του, ενώ είναι πρακτικά ανεξάρτητη από τη φύση των ιόντων, τη συγκέντρωση του κολλοειδούς. Δηλαδή, όσο υψηλότερο είναι το σθένος των ιόντων του προστιθέμενου ηλεκτρολύτη τόσο μικρότερη είναι η κρίσιμη συγκέντρωση θρόμβωσης ή μεγαλύτερη η κροκιδωτική του ισχύς.

9.2. Λυόφιλα Κολλοειδή

Τα λυόφιλα κολλοειδή δεν επηρεάζονται από την προσθήκη μικρών ποσοτήτων ηλεκτρολύτη αλλά καταστρέφονται όταν η συγκέντρωση του ηλεκτρολύτη είναι μεγάλη. Αυτό συμβαίνει γιατί τα ιόντα του προστιθέμενου ηλεκτρολύτη αφυδατώνουν το υδρόφιλο κολλοειδές, σε βαθμό ανάλογο από την τάση των ιόντων να ενυδατωθούν. Τα λυόφιλα κολλοειδή κροκιδώνονται με την προσθήκη μη ηλεκτρολυτών π.χ. ακετόνη ή αιθανόλη προκαλεί θρόμβωση και καθίζηση της ζελατίνης από υδατικά διαλύματα.

Τα λυόφιλα κολλοειδή κροκιδώνονται με την προσθήκη μη ηλεκτρολυτών π.χ. ακετόνη ή αιθανόλη προκαλεί θρόμβωση και καθίζηση της ζελατίνης από υδατικά διαλύματα.

Τα λυόφιλα κολλοειδή σταθεροποιούνται με την προσθήκη ευδιάλυτων λυόφιλων ουσιών (προστατευτικός παράγοντας) που ροφώνται στην επιφάνεια των σωματιδίων. Ο μηχανισμός σταθεροποίησης είναι συνήθως πολύπλοκος γιατί εμπλέκονται πολλοί παράγοντες.

Η σταθεροποίηση των λυόφιλων κολλοειδών είναι ιδιαίτερα σημαντική για τα μη υδατικά συστήματα και τα βιολογικά αντικείμενα.

Γενικά θα μπορούσαμε να πούμε ότι η σταθερότητα των κολλοειδών εξαρτάται κυρίως από την ηλεκτροστατική σταθεροποίηση. Ενίσχυση της ηλεκτροστατικής σταθεροποίησης επιτυγχάνεται με την προσθήκη ιοντικών τασιενεργών ουσιών, που δίνουν ομόσημα φορτία με το φορτίο των κολλοειδών σωματιδίων (π.χ. ανιοντική τασιενεργή ουσία ροφάται σε αρνητικά φορτισμένα σωματίδια), οπότε ενισχύεται η απωστική ισχύς της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας.