

CARGA EN LA PARTICULAS COLOIDALES

Las partículas coloidales tienen carga, ejemplos:

| Sol cargado positivamente | Sol cargado negativamente |
|---|--|
| Óxidos metálicos hidratados: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{CrO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ | Metales: soles de Cu, Ag, Au |
| Tintes: sol de azul de metileno | Sulfuros metálicos: As_2S_3 , CdS |
| Hemoglobina (sangre) | Tintes ácidos: soles de rojo congo |
| Óxidos; sol de TiO_2 | Soles de almidón, goma, gelatina, arcillas, carbón, etc- |
| | |

La carga puede ser debida a la adsorción de iones a partir de una solución y la formación de una doble capa eléctrica.

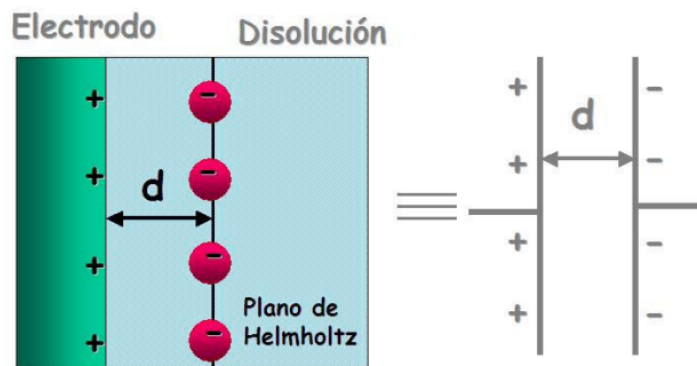
Ej. cuando se añade FeCl_3 en exceso a agua caliente se forma un sol positivo de óxido de hierro hidratado debido a la adsorción de iones Fe^{3+} : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} / \text{Fe}^{3+}$

Ej. cuando se añade una solución de AgNO_3 a una solución de KI, el ioduro de plata precipitado adsorbe iones del medio y se forma un coloide cargado: $\text{AgI} / \text{Ag}^+ \text{I}^-$

Esta capa atrae iones del medio y se forma una segunda capa: $\text{AgI} / \text{Ag}^+ \text{I}^-$

la combinación de dos capas con cargas opuestas alrededor del coloide se llama **doble capa eléctrica de Hemholtz**

La doble capa en una interfase metal-disolución consiste, de acuerdo con este modelo, en un exceso o defecto de electrones en el metal y una cantidad equivalente de iones de carga opuesta a una distancia d que depende del radio iónico. Al lugar geométrico ocupado por los centros de los iones se le conoce como plano de Helmholtz. Este modelo presupone por tanto la existencia de dos capas rígidas.



1. Doble capa en una interfase.

Una diferencia de potencial eléctrico surge en la interfase entre un electrodo y la solución que lo rodea. EL exceso de carga está confinado a la interfase.

¿ como describir este fenómeno? suponer que se tiene una placa de carga positiva en la superficie del electrodo y una placa de carga negativa en la superficie de la solución. A este par de placas se le llama la doble capa eléctrica. El llamado plano de Helmholtz exterior es el plano que forman los iones solvatados arreglados a lo largo del electrodo.

Podemos calcular la variación del potencial con la distancia, la ecuación de Poisson,

$$\nabla^2 \psi = -\frac{\rho}{\epsilon} \quad (99)$$

donde ρ es la densidad de carga del sistema y ϵ es la constante dieléctrica del medio.

La ecuación para ρ en términos del número de iones de la especie i

$$\rho = \sum_i z_i e n_i$$

donde n_i es el número de iones por cm^3 , e la carga del electrón y z_i la valencia del ión i . Además necesitamos conocer de manera explícita n_i , es decir su distribución,

$$n_i = n_{i0} \exp\left(-\frac{W_i(x)}{kT}\right)$$

donde n_{i0} es la concentración lejos de la superficie (bulto) y $W_i(x)$ es el trabajo requerido para llevar un ión del bulto de la solución ($x = \infty$) a una distancia x de la interfase. Entonces,

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

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = -\frac{e}{\epsilon} \sum_i z_i n_{i0} \exp\left(-\frac{z_i e \psi(x)}{kT}\right)$$

esta es la ecuación de Poisson-Boltzmann.

2. Teoría de Debye-Hückel (potenciales pequeños).

Supongamos que $z_i e \psi < kT$. En este caso podemos desarrollar la exponencial,

$$\exp(-z_i e \psi / kT) \approx 1 - z_i e \psi / kT$$

substituyendo y aplicando la condición de electroneutralidad obtenemos,

$$\rho = - \sum \frac{z_i^2 n_{i0} e^2 \psi}{kT} \quad (103)$$

y finalmente,

$$\frac{d^2 \psi(x)}{dx^2} = \frac{e^2 \psi}{\epsilon kT} \sum_i z_i^2 n_{i0} = \kappa^2 \psi(x) \quad (104)$$

donde,

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0 \epsilon_r kT} \sum_i z_i^2 n_{i0}$$

donde se usó $\epsilon = \epsilon_0 \epsilon_r$, siendo las permitividades del vacío y relativas, respectivamente. κ^2 tiene unidades de m^{-2} y a la cantidad κ^{-1} se le llama la *longitud de Debye* :

$$\kappa^{-1} = \left[\frac{\epsilon_0 \epsilon_r kT}{e^2 \sum_i c_i z_i^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (105)$$

La solución de la ec. (104) con las condiciones $\psi \rightarrow 0$ cuando $x \rightarrow \infty$ y $\psi = \psi_0$ en la superficie, es

$$\psi(x) = \psi_0 e^{-\kappa x} \quad (106)$$

Ejemplo: ión monovalente a $T = 25^0 \text{ C}$,

$$\psi = \frac{kT}{e} = 0.027V$$

dado que $n_i = 1000 M_i N_A$, donde M_i es la concentración molar de los iones y N_A el número de Avogadro, tendremos

$$\begin{aligned}\kappa &= \left(\frac{1000e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sum z_i^2 M_i \right)^{1/2} \\ &= \left(\frac{1000e^2 N_A}{\epsilon_0 \epsilon_r} \right)^{1/2} (2I)^{1/2}\end{aligned}$$

donde

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 M_i \quad (108)$$

es la llamada fuerza iónica

la longitud de Debye nos permite calcular el ancho de la doble capa. En efecto, en un capacitor de placas paralelas tenemos las siguientes relaciones :

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\sigma}{\epsilon_0 \epsilon_r}$$

donde σ es el valor de la carga. Si hacemos la aproximación

$$\frac{d\psi}{dx} = \frac{\Delta\psi}{\delta}$$

donde $\Delta\psi$ es la cada de potencial entre la separación δ de las placas, entonces

$$\sigma = \epsilon_0 \epsilon_r \frac{\Delta\psi}{\delta}$$

La relación entre densidad de carga y potencial en la aproximación de Debye es:

$$\begin{aligned}\sigma &= - \int_0^\infty \rho(x) dx = \epsilon_0 \epsilon_r \int_0^\infty \frac{d^2\psi}{dx^2} dx \\ &= \epsilon_0 \epsilon_r \kappa \psi_0\end{aligned} \quad (109)$$

que es una expresión análoga a la del capacitor de placas paralelas, haciendo la identificación $\delta \sim \kappa^{-1}$.

Entonces, la doble capa se divide en tres partes :

- a) en la vecindad inmediata de la interfase se forma una capa de iones adsorbidos (capa interior de Helmholtz).
- b) los contraiones se arreglan en la capa exterior de Helmholtz a una distancia δ de la interfase. En esta capa el potencial decae a ψ_δ .
- c) c) la doble capa difusiva se encuentra después de la capa exterior de Helmholtz.

3. Estabilidad de coloides - teora DVLO.

La causa principal del fenómeno de agregación son las fuerzas atractivas de Van der Waals. Esta atracción resulta de interacciones de los siguientes tipos :

- interacción dipolo permanente
- dipolo inducido (dadas por la ecuación de Debye).
- interacción dipolo permanente
- dipolo permanente (dada por la ecuación de Keeson)
- interacción dipolo inducido - dipolo inducido (fuerzas de London).

Además es necesario considerar las fuerzas de repulsión. Estas son debidas a interacciones electrostáticas entre las superficies cargadas electricamente. Cuando las fuerzas de atracción son predominantes, los sistemas coloidales son inestables. Cuando predominan las fuerzas de repulsión la estabilidad es mayor.

La coagulación por electrolitos es el fenómeno mejor entendido de agregación. El fenómeno ya era conocido por Faraday a finales del siglo pasado. Schulze y Hardy propusieron la siguiente regla : "es la valencia del ión de carga opuesta al coloide el que tiene el efecto principal en su estabilidad", i.e., el ión coagulante de un electrolito es el que tiene carga opuesta a la partícula coloidal

Así, en la coagulación de un sol negativo, el poder de floculación está en el orden:



En la coagulación de un sol positivo el poder de coagulación está en el orden:



La concentración mínima de un electrolito (milimoles/litro) para causar precipitación es el valor de coagulación.