

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

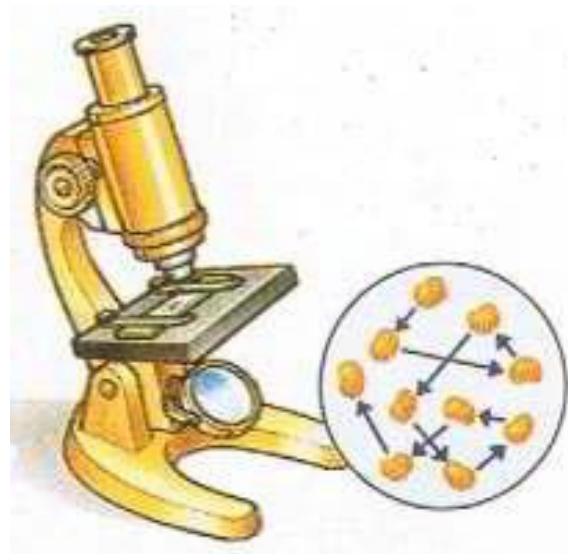
Коллоидные частицы по размерам занимают промежуточное положение между грубодисперсными частицами и молекулами.

Они доступны для наблюдения, и в то же время настолько малы, что участвуют в тепловом движении. Для них справедливо основное положение молекулярно-кинетической теории:

$$\frac{mV^2}{2} = \frac{1}{2}KT$$



Роберт Броун ([англ. Robert Brown](#), 1773—1858) — британский (шотландский) [ботаник](#), 1773—1858) — британский (шотландский) ботаник конца XVIII — первой половины XIX века, морфолог и систематик растений, первооткрыватель «[броуновского движения](#)»

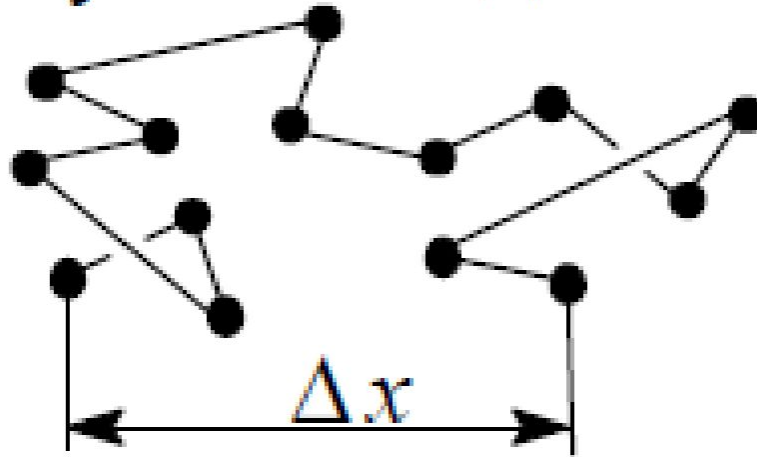


В 1827 году Броун обнаружил с помощью микроскопа движение мелких частиц - спор папоротника, взвешенных в воде. Более крупные частицы находились в колебательном движении.

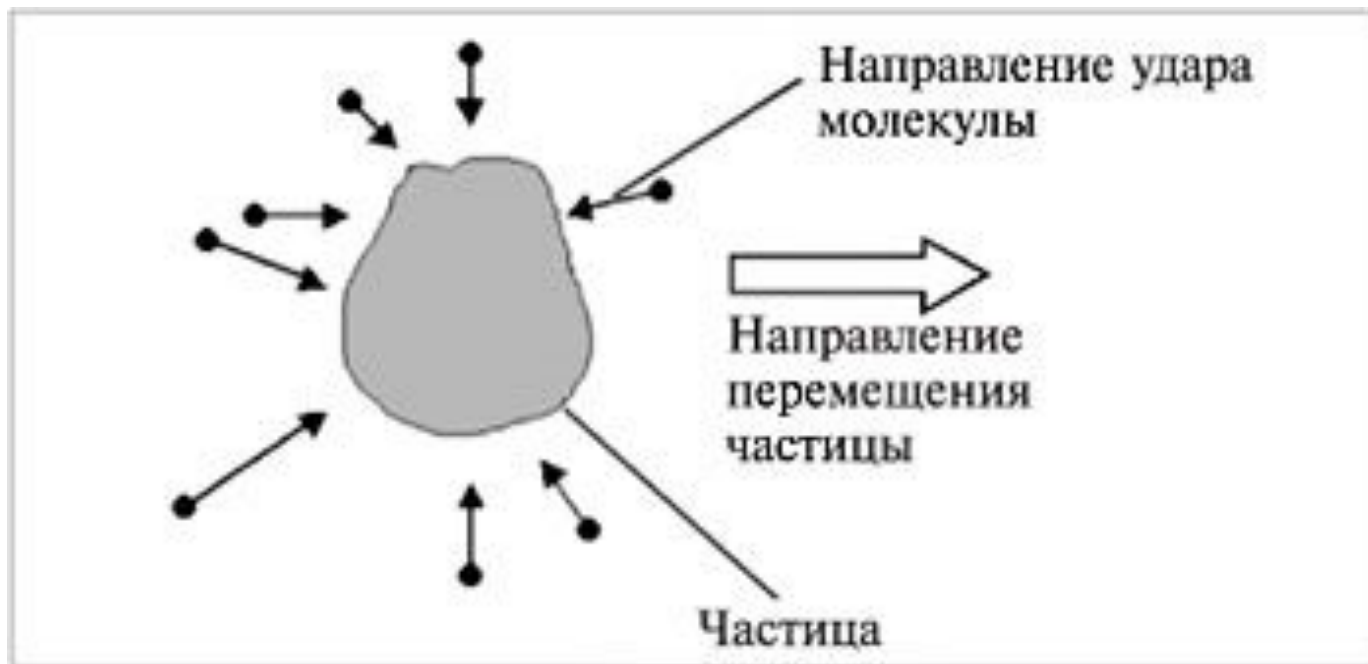
Колебания и перемещения частиц ускорялись с уменьшением размера частиц, повышением температуры и не были связаны с какими-либо внешними условиями.

Броуновское движение – непрерывное беспорядочное движение частиц микроскопических и коллоидных размеров. Это движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды.

Броуновское движение

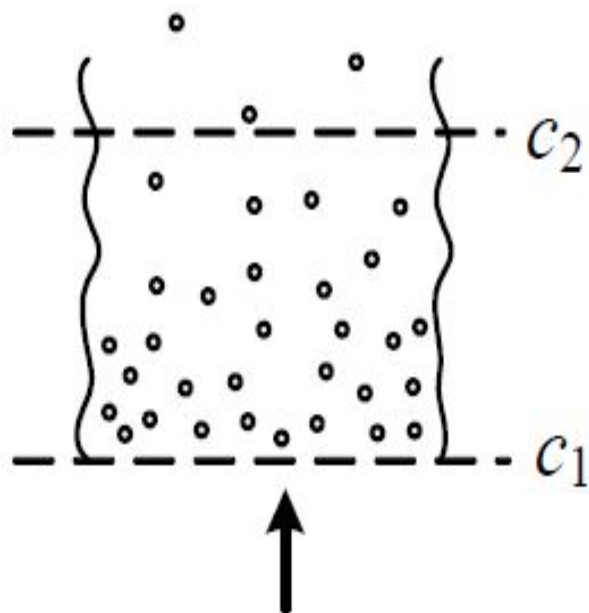


Броуновское движение можно наблюдать при помощи микроскопа. Частица перемещается из-за различного числа одновременных ударов неодинаковой силы молекулами дисперсионной среды



В результате хаотического движения частиц дисперсной фазы наблюдается **диффузия (от лат *diffusio* – распространение)** (выравнивание их концентраций в разных частях системы), приводящая к тому при различных концентрациях возникает поток вещества из области с большей концентрацией в область с меньшей.

Диффузия происходит самопроизвольно так как сопровождается увеличением энтропии системы



Процесс диффузии необратим. Схематически он представлен на рисунке. В нижней части коллоидной системы концентрация частиц (c_1) больше, чем в верхней (c_2), т. е. $c_1 > c_2$. Диффузия идет из области с большей концентрацией в область меньшей (направление диффузии показано стрелкой) до выравнивания концентраций, когда $c_1 = c_2$.

Диффузия описывается **первым законом Фика**

$$dm = -D \frac{dc}{dx} S \cdot d\tau,$$

$$D = \frac{RT}{N_A \cdot 6\pi\eta r}.$$

D — коэффициент
диффузии

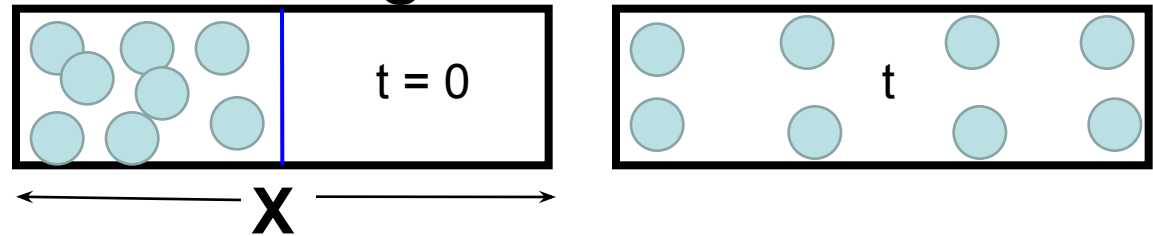
Диффузия – это процесс, который приводит к самопроизвольному уменьшению градиентов концентраций в растворе, пока не установится однородное распределение частиц. Диффузия обусловлена тепловым движением частиц растворенного вещества и растворителя.

Явление диффузии присуще как истинным, так и коллоидным растворам.

Коэффициент диффузии показывает количество вещества, которое диффундирует через поперечное сечение площадью 1 м^2 в течении 1 секунды при градиенте концентрации, равном единице.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидов ...

2. Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц за счёт их теплового движения.



1-й закон Фика: скорость диффузии прямо пропорциональна площади, через которую происходит диффузия, и градиенту концентрации

$$\frac{dm}{dt} = D S \frac{dc}{dx}$$

$\frac{dm}{dt}$ – масса вещества, продиффундировавшего за ∞ малое время через площадь S ;
 $\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации или падение концентрации на ∞ малом отрезке x .

Коэффициент диффузии численно равен массе вещества, которое диффундирует в единицу времени через единицу площади при градиенте концентрации, равном 1 (*физический смысл величины D*).

Коэффициент диффузии сферических частиц определяют по уравнению Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}.$$

где N_A - число Авогадро;

R - универсальная газовая постоянная;

T - температура, К;

η - вязкость дисперсионной среды, Н·с/м²;

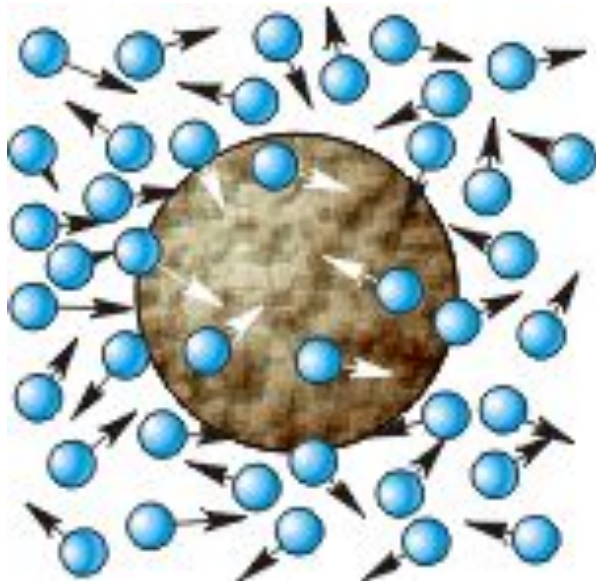
r - размер диффундирующей частицы, м.

Теория броуновского движения была разработана А. Эйнштейном и М.Смолуховским. Первая работа Эйнштейна посвященная количественной теории броуновского движения "О движении взвешенных в покоящейся жидкости частиц, требуемом молекулярно-кинетической теорией теплоты" была опубликована в 17 томе Анналов физики за 1905 г. В этом же томе были опубликованы еще две основополагающие статьи Эйнштейна посвященные квантовой теории фотоэффекта и теории относительности.

Выдающийся немецкий физик Макс Борн назвал этот том "одной из самых замечательных книг в научной литературе. Она содержит три статьи Эйнштейна, каждая из которых имеет дело с различным предметом, и каждая является сегодня признанным шедевром, началом новой области физики". Остается добавить, что Эйнштейну в это время было 26 лет.

Мариан Смолуховский (1872–1917)

Впервые в 1904 году
дал строгое
объяснение
броуновского
движения



Альберт Эйнштейн

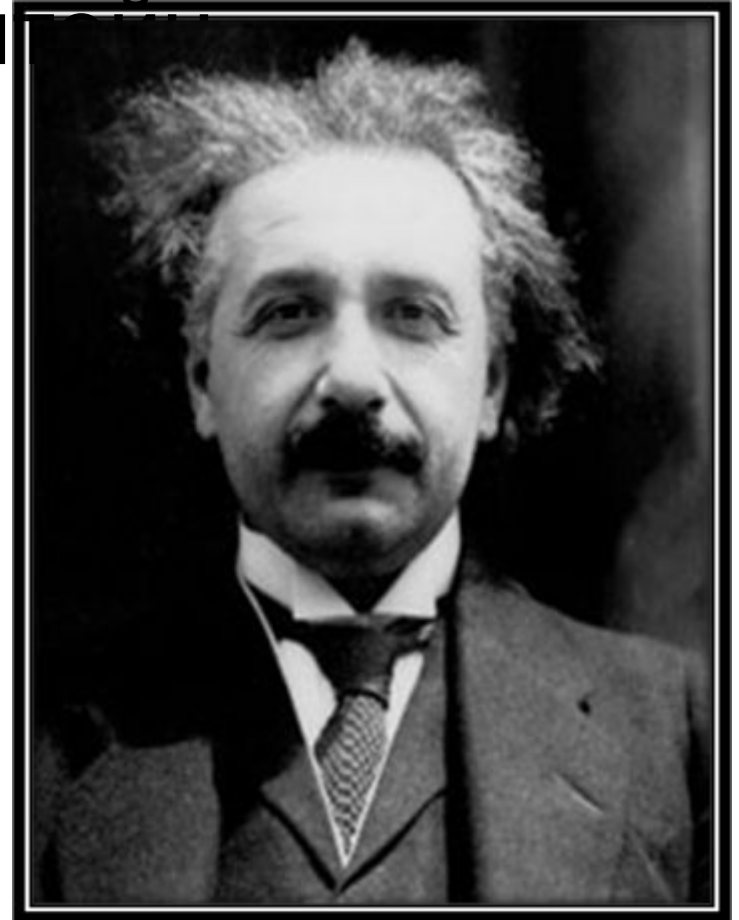
(1879-1955)

В 1905 году создал
первую количественную теорию
броуновского движения.

С помощью статистических
методов он вывел формулу для
среднего значения квадрата
смещения броуновской частицы:

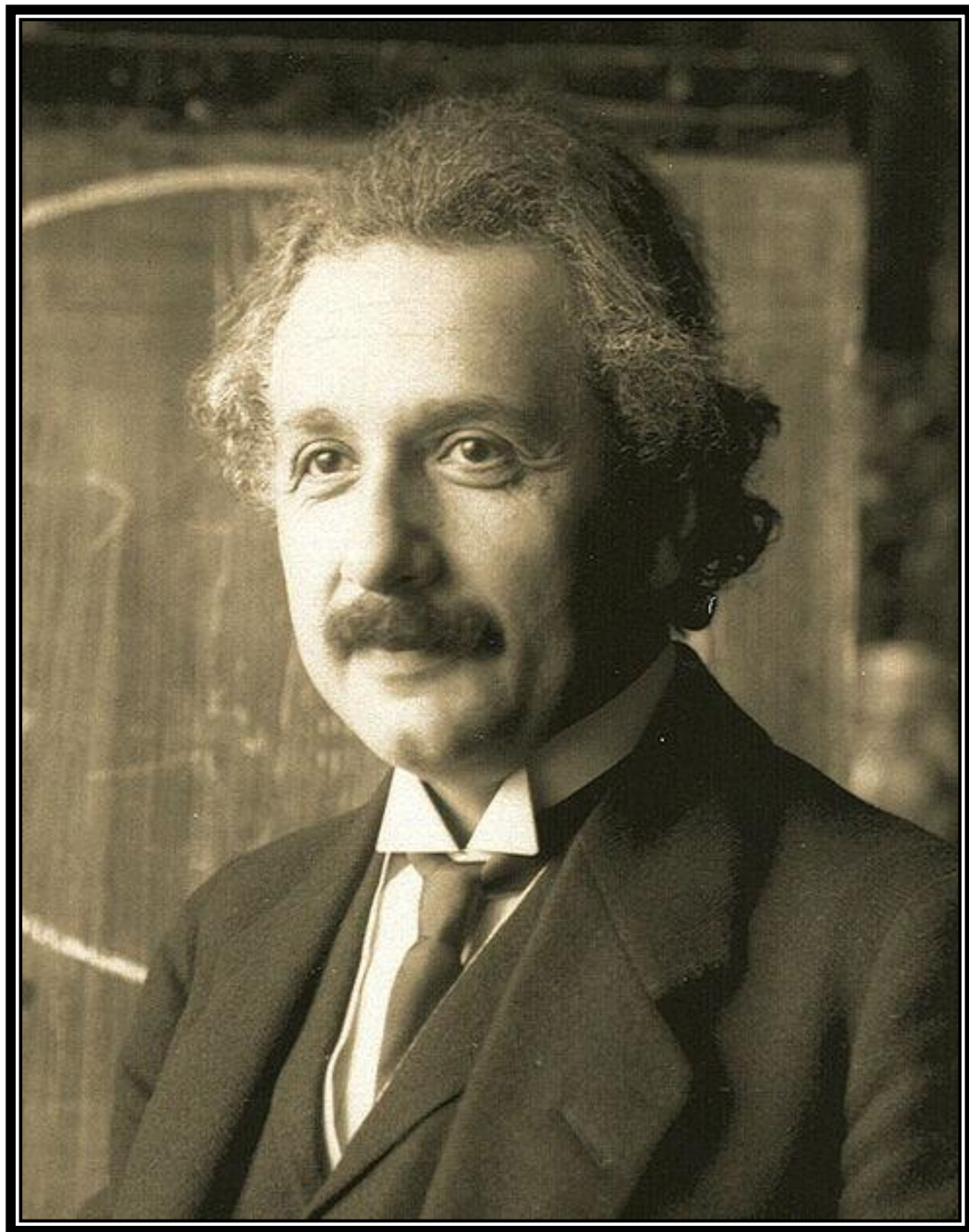
$$\langle r^2 \rangle = 6kTBt$$

где B - подвижность частицы, которая
обратно пропорциональна вязкости среды и размеру частицы,
 t – время наблюдения, T – температура жидкости.



Альберт Эйнштейн (1879 – 1955)

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{2RT}{N_A} \cdot \frac{t}{6\pi\eta r}}$$



А. Эйнштейн (1879-1955) и польский физик М. Смолуховский (1873-1917) в 1906 – 1908 гг. на основании молекулярно – кинетических представлений объяснили природу броуновского движения. Частицы дисперсной фазы испытывают в единицу времени огромное число ударов со стороны молекул дисперсионной среды, находящихся в тепловом движении.

Было доказано, что квадрат среднего смещения частицы пропорционален коэффициенту диффузии D :

$$\overline{\Delta X^2} = 2 \cdot D \cdot t,$$

где D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; $\overline{\Delta X}$ – среднее смещение, м ; t – промежуток времени, с .

$$\bar{x}^2 = 2D \tau$$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r} = \frac{RT}{6\pi\eta r N_A}$$

По уравнению **Эйнштейна - Смолуховского** зная размеры частицы и экспериментально определив величину среднего сдвига можно рассчитать постоянную Больцмана или число Авогадро

По формуле Стокса-Эйнштейна коэффициент диффузии обратно пропорционален радиусу частицы:

$$D = \frac{R \cdot T}{N} \cdot \frac{1}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r},$$

где D - коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$;

R - универсальная газовая постоянная,

N – число Авогадро,

η - вязкость среды, $\text{н} \cdot \text{с}/\text{м}^2$.

Коэффициент 6 – указывает на сферическую форму частицы.

Подставляя значение D в уравнение для величины среднего смещения, и получим формулу, предложенную Эйнштейном:

$$\Delta \bar{X} = \sqrt{\frac{K_B \cdot t \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot r \cdot \eta}},$$

Это уравнение показывает, что интенсивность броуновского движения возрастает с уменьшением размеров частиц и с повышением температуры.

Жан Батист Перрен

(1870 - 1942)

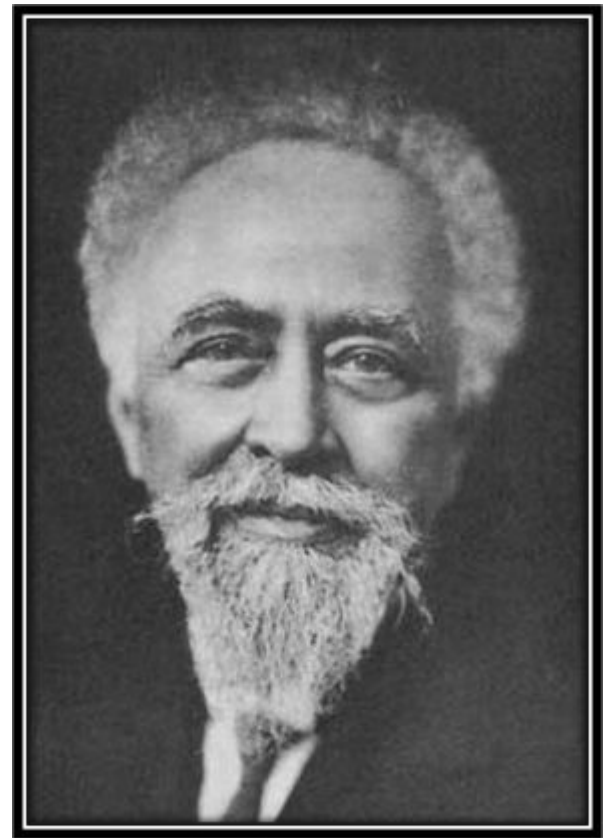
В 1906 году начал проводить опыты, подтверждавшие теорию Эйнштейна.

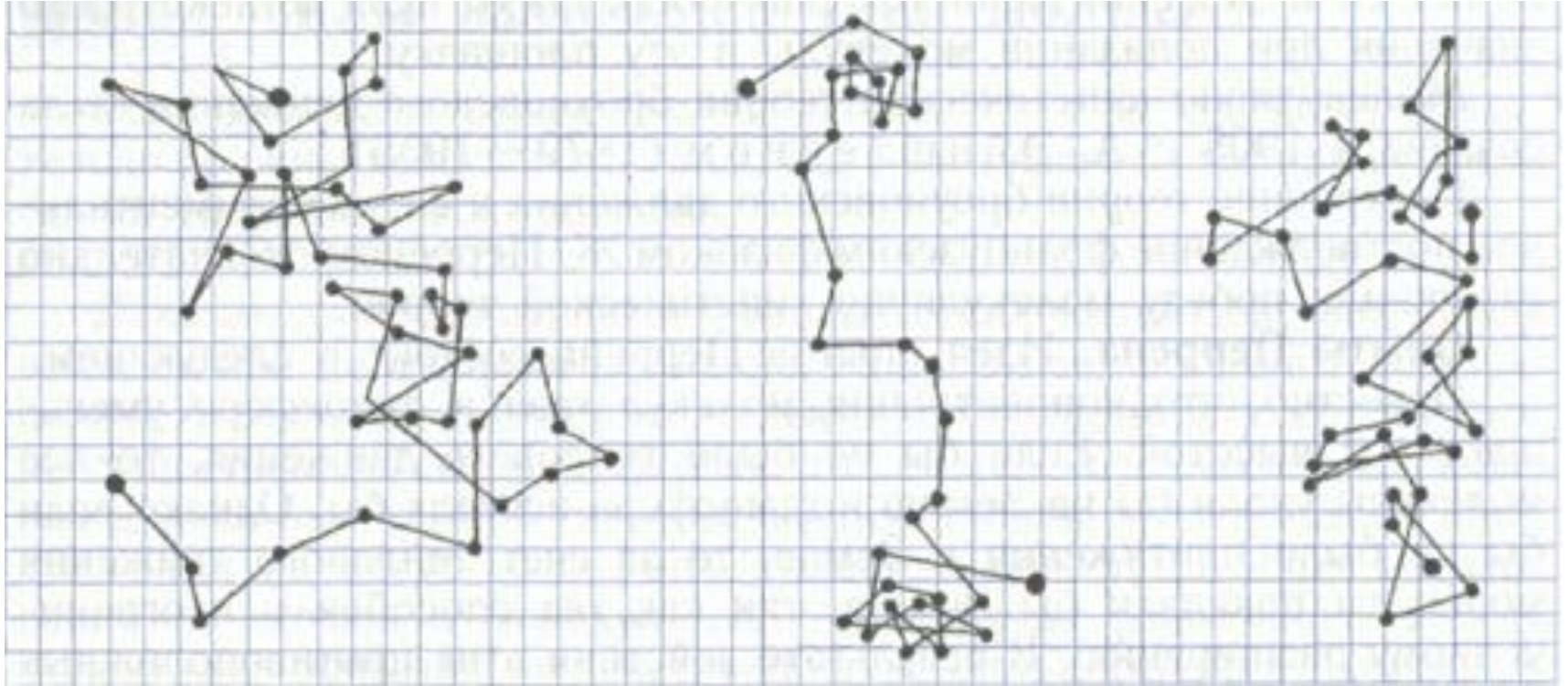
Подводя итоги в 1912 году, он заявил:

**«Атомная теория
восторжествовала. Некогда
многочисленные, её противники
повержены и один за другим
отрекаются от своих взглядов, в
течение столь долгого времени
считавшихся обоснованными и
полезными».**

**В 1926 г. Перрен получил Нобелевскую
премию**

за работу по «дискретной природе материи»





Рисунки траекторий броуновских частиц из книги Ж. Перрена «Атомы», опубликованной в 1920 г. в Париже

Седиментационная устойчивость дисперсных систем

При изучении дисперсных систем с частицами достаточно большой массы необходимо принимать во внимание влияние гравитационного поля (земного притяжения) на систему. В подобных системах частицы дисперсии под действием гравитационного поля будут оседать (седиментировать). В результате этого в системе устанавливается либо определенное равновесное распределение частиц по высоте, либо, если частицы достаточно тяжелы, все они выпадут в осадок.

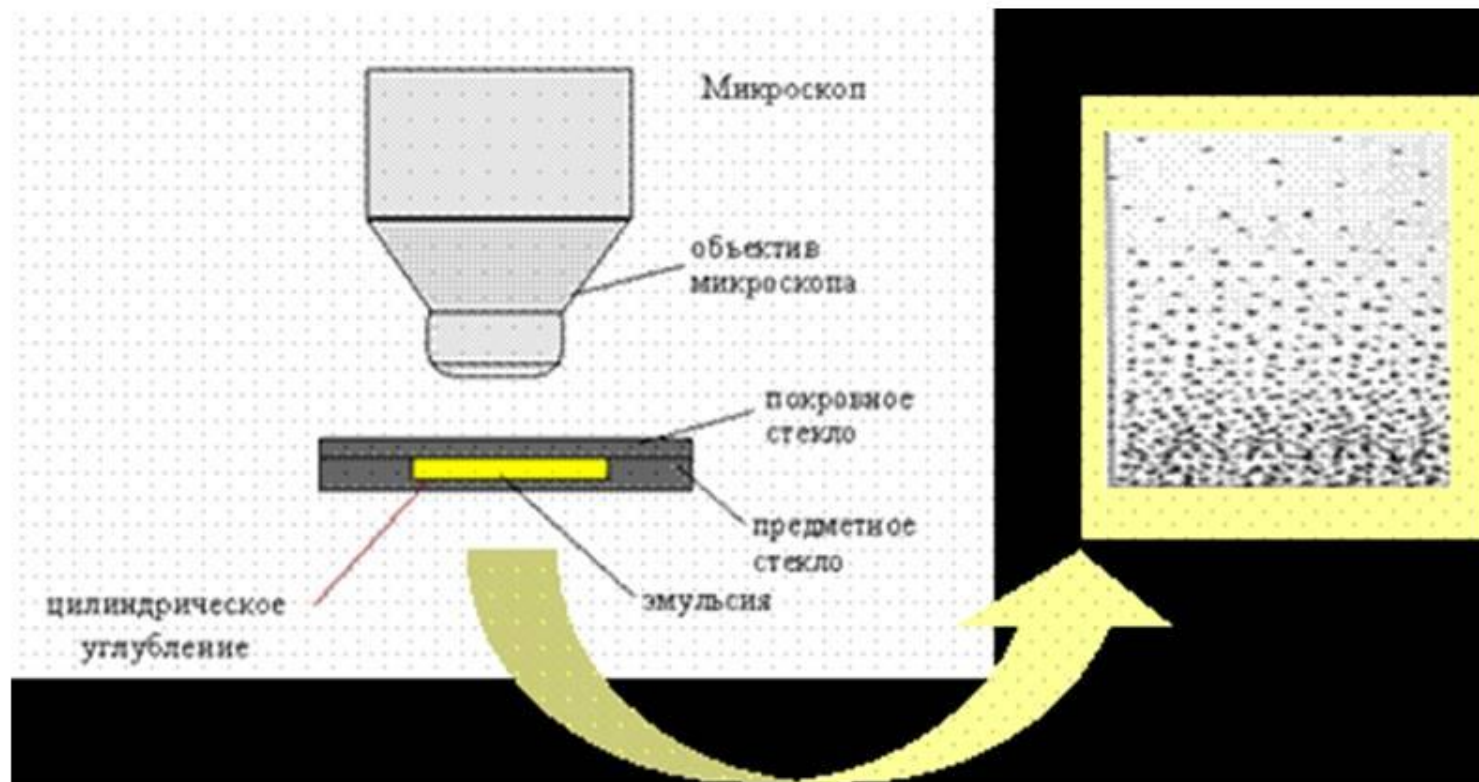
Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему принято называть седиментационной или кинетической устойчивостью системы. О седиментационной устойчивости можно говорить только при рассмотрении свободнодисперсных систем, когда каждая частица свободна и находится в тепловом движении.

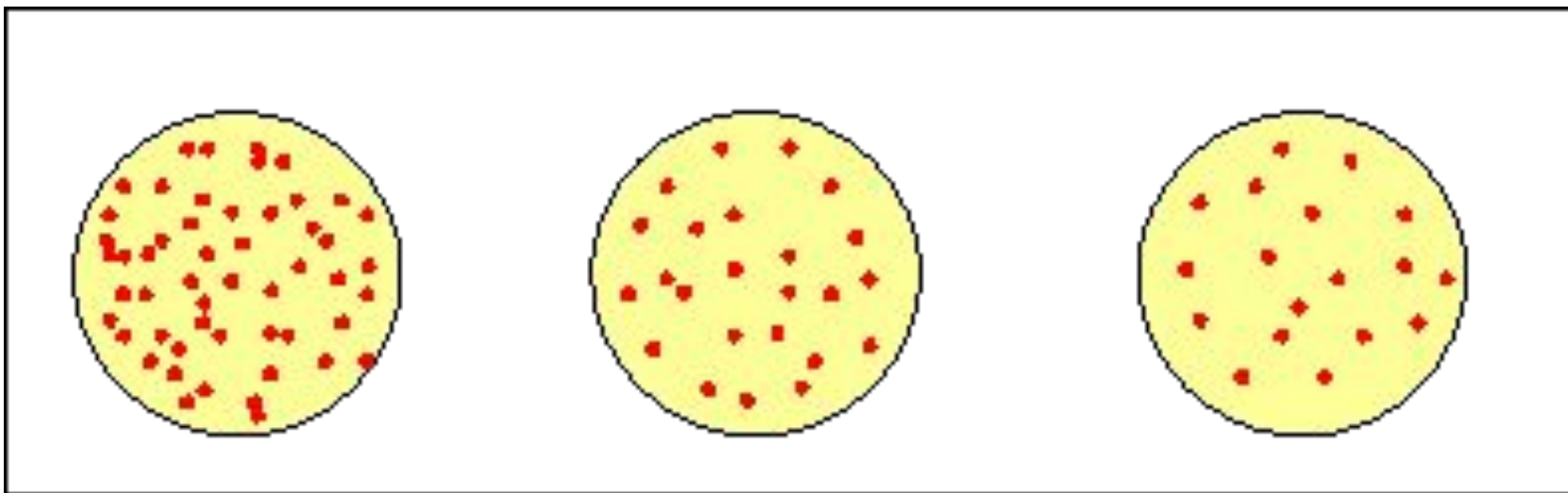
Грубодисперсные системы седиментационно неустойчивы и оседают, так как частицы их тяжелы и практически не могут осуществлять теплового (броуновского) движения. Высокодисперсные системы (газы, истинные растворы) обладают высокой кинетической устойчивостью. Коллоидные системы (аэрозоли, лиозоли) по устойчивости занимают промежуточное положение.

Участие частиц дисперсной фазы в броуновском движении отражается на их седиментационной способности. При оседании частиц в гравитационном поле увеличивается их концентрация в нижних слоях, в результате чего возникает **диффузионный** поток частиц из области с большей концентрацией в область с меньшей концентрацией частиц. Этот поток направлен вверх противоположно **седиментационному** потоку. Если частицы достаточно малы ($10^{-7} - 10^{-9}$ м) то может наступить **диффузионно-седиментационное равновесие**, которое характеризуется постоянным во времени распределением числа частиц в единице объема вдоль столба дисперсионной среды. Наибольшая концентрация частиц на дне сосуда наименьшая в верхней части.

Именно диффузионно-седиментационным равновесием объясняется устойчивость многих коллоидных растворов.

Опыт Перрена





Распределение броуновских частиц в слоях на разной высоте

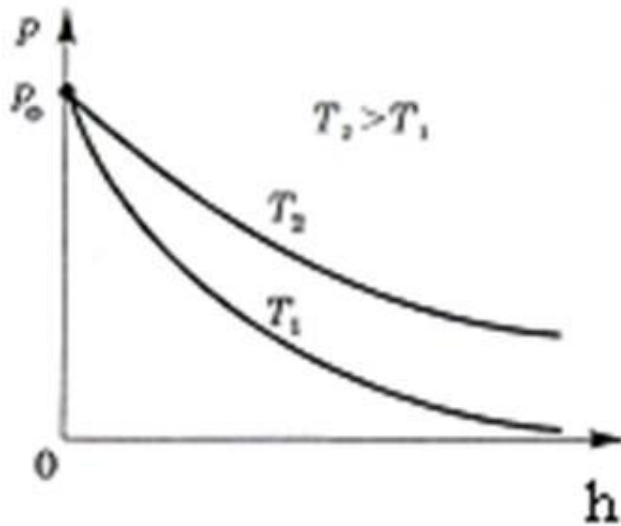
Распределение частиц при равновесии в монодисперсной системе описывается **гипсометрической формулой – уравнением Лапласа – Перрена**

$$\ln \frac{n_h}{n_0} = - \frac{V_c(\rho_c - \rho_s)gh}{k_B T}$$

или в экспоненциальной форме

$$n_h = n_0 e^{- \frac{V_c(\rho - \rho_0)gh}{K_B T}}$$

Распределение Больцмана. Барометрическая формула



$$p = p_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = p_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}} = n_0 e^{-\frac{\mu gh}{RT}}$$



Коллоидные растворы золота полученные Майклом Фарадеем

Процесс оседания частиц под действием силы тяжести носит название *седиментации* (от лат. *sedimentum* - оседание).

Скорость оседания частиц зависит не только от их размера, но и от разности плотностей частиц $\rho - \rho_0$, а также от вязкости этой среды, и математически выражается следующим уравнением

$$U = \frac{2}{9} \cdot \frac{r^2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}{\eta},$$

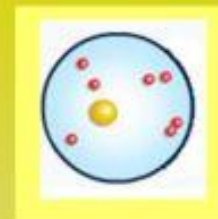
где r – радиус частицы дисперсной системы, м;

ρ – плотность дисперсной фазы, кг/м^3 ;

ρ_0 – плотность дисперсионной среды, кг/м^3 ;

g – ускорение силы тяжести, равное $9,8 \text{ м/с}^2$;

η – вязкость дисперсной среды, н·с/м^2 .



Объяснение результатов опыта

«...совпадение броуновского движения с требованиями кинетической гипотезы... дает теперь право самому осторожному ученому говорить об экспериментальном доказательстве атомистической теории материи.

Таким образом, атомистическая теория возведена в ранг научной, прочно обоснованной теории».

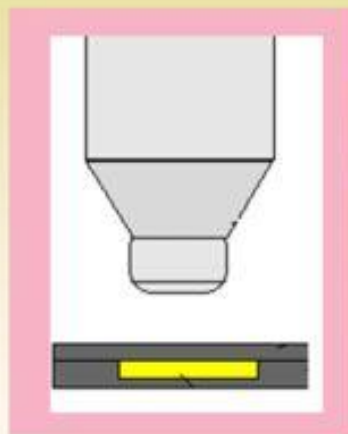
В. Оствальд

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ моль}^{-1}$$

«Блестящее определение числа атомов Перреном завершило триумф атомизма...

Атом химиков стал теперь реальностью»

А. Пуанкаре



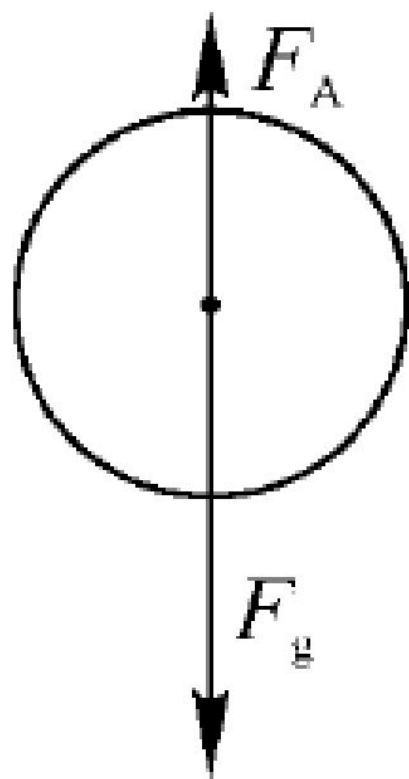
Опыт Ж. Перрена является наиболее ярким экспериментальным подтверждением представлений

молекулярно-кинетической теории строения вещества



MyShared

Седиментация



$$F_{\text{сед}} = F_g - F_A$$

**Для сферических
частиц:** $F_{\text{сед}} = \frac{4}{3} \pi r^3 g (\rho - \rho_0)$

Закон Стокса

$$F_{\text{тр}} = 6\pi \eta r U$$

**Скорость оседания
частицы** $U = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}$

Радиус частицы

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2g(\rho - \rho_0)}}$$

Весы Фигуровского

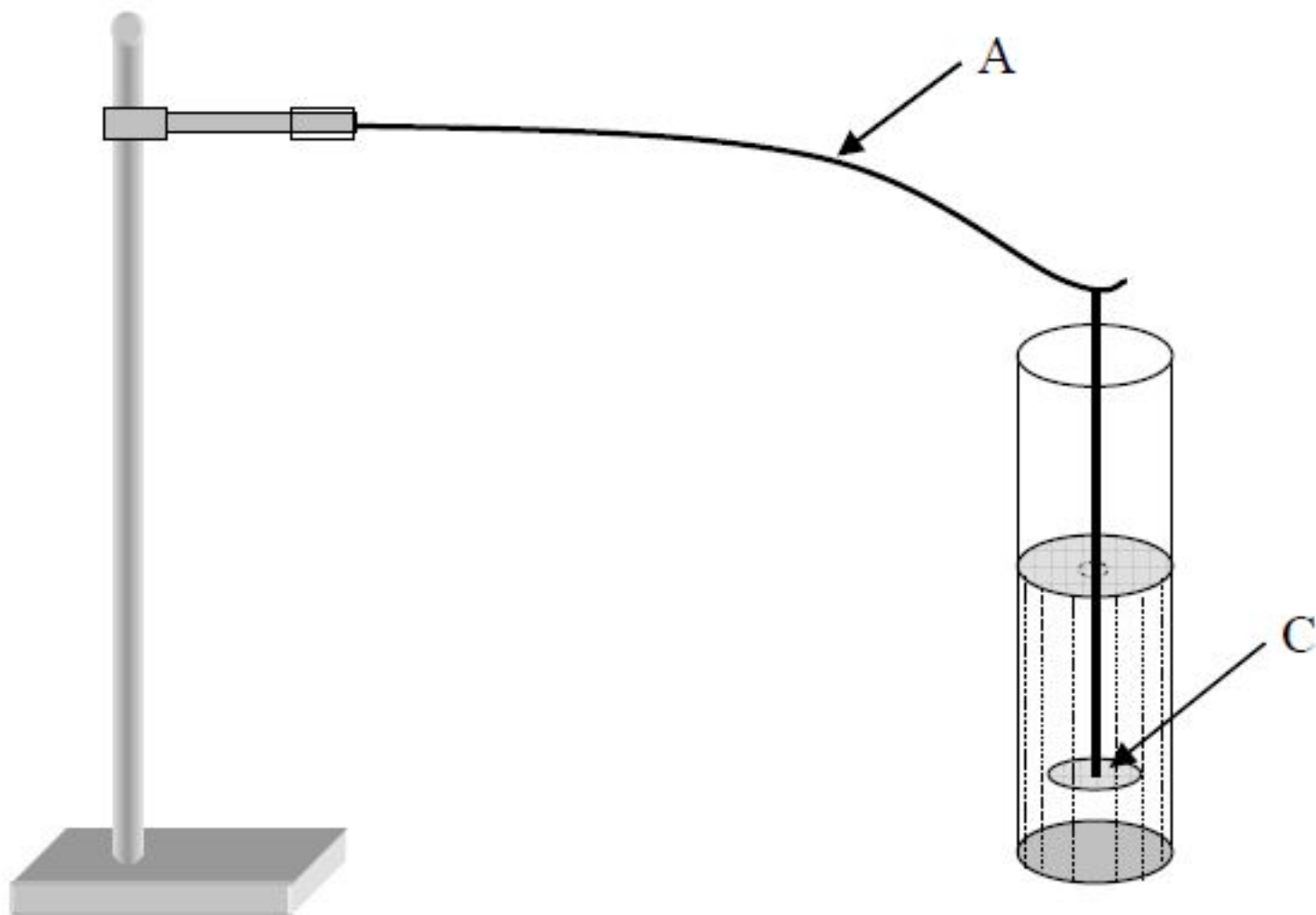


Рис. 7. Седиментационные весы Фигуровского.

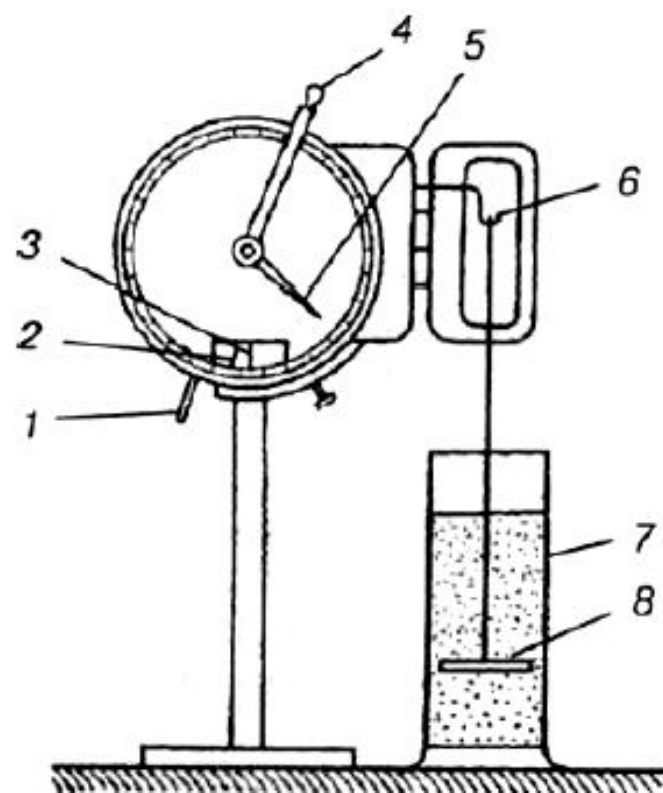


Рис. 5.3. Схема торсионных весов:

1 – арретир; 2 – стрелка весов; 3 – ряска; 4 – рычаг уравновешивания; 5 – стрелка циферблата; 6 – крючок для чашки; 7 – стеклянный цилиндр; 8 – чашка

График зависимости веса осадка от времени оседания представляет собой прямую линию (рис. 10), наклон которой к оси абсцисс характеризует скорость накопления осадка $U = dQ / d\tau = \text{const.}$ Таким образом, для монодисперсной системы скорость накопления осадка постоянна.

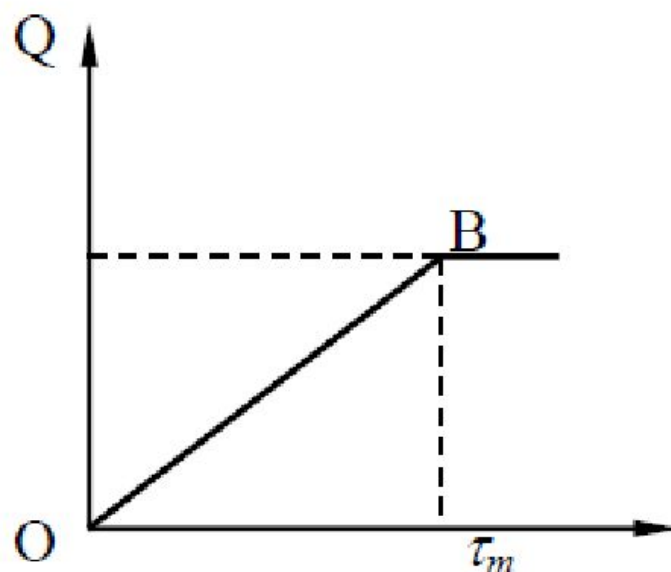


Рис. 10. Кривая осаждения монодисперсной системы.

Точка перегиба В соответствует времени полного оседания всех частиц суспензии, т.е. время прохождения частицами всей высоты столба суспензии Н от ее поверхности до дна чашечки. Радиус определяется по формуле (6).

$$r = c \sqrt{u} = c \sqrt{\frac{H}{\tau_m}}$$

Оседание частиц бидисперсной суспензии (имеющей две фракции частиц: крупные и мелкие) можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных суспензий прямые OB и OC (рис. 11).

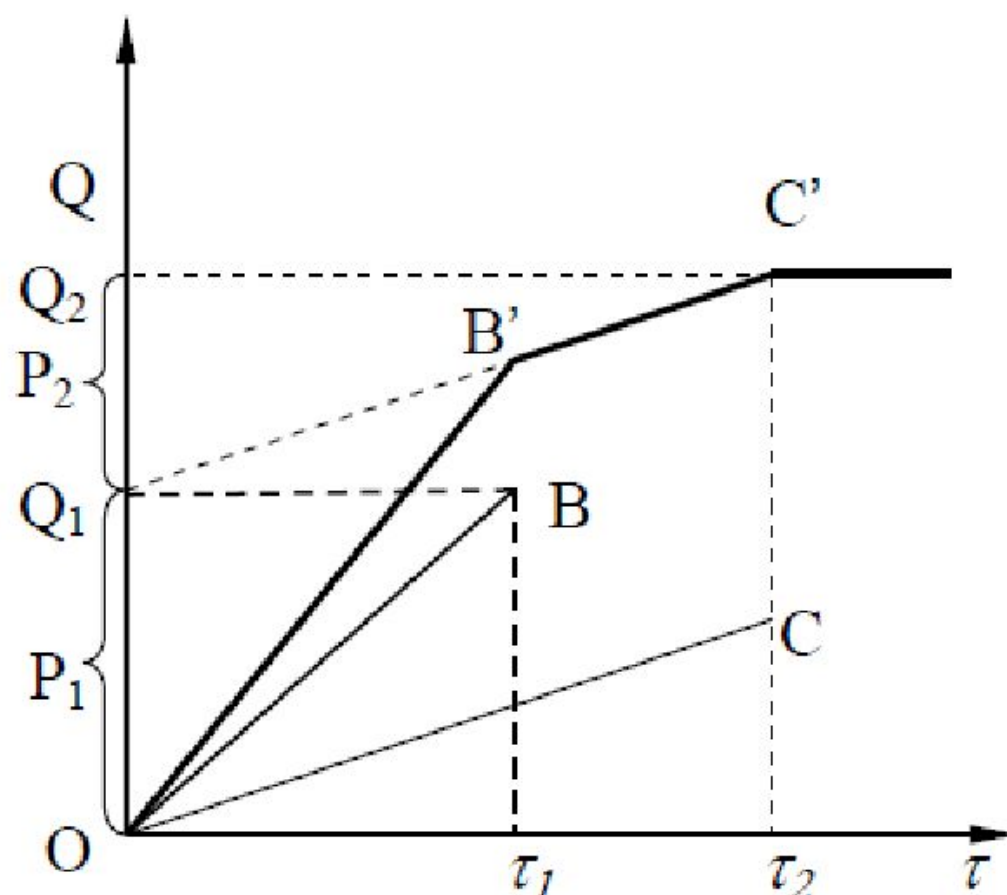
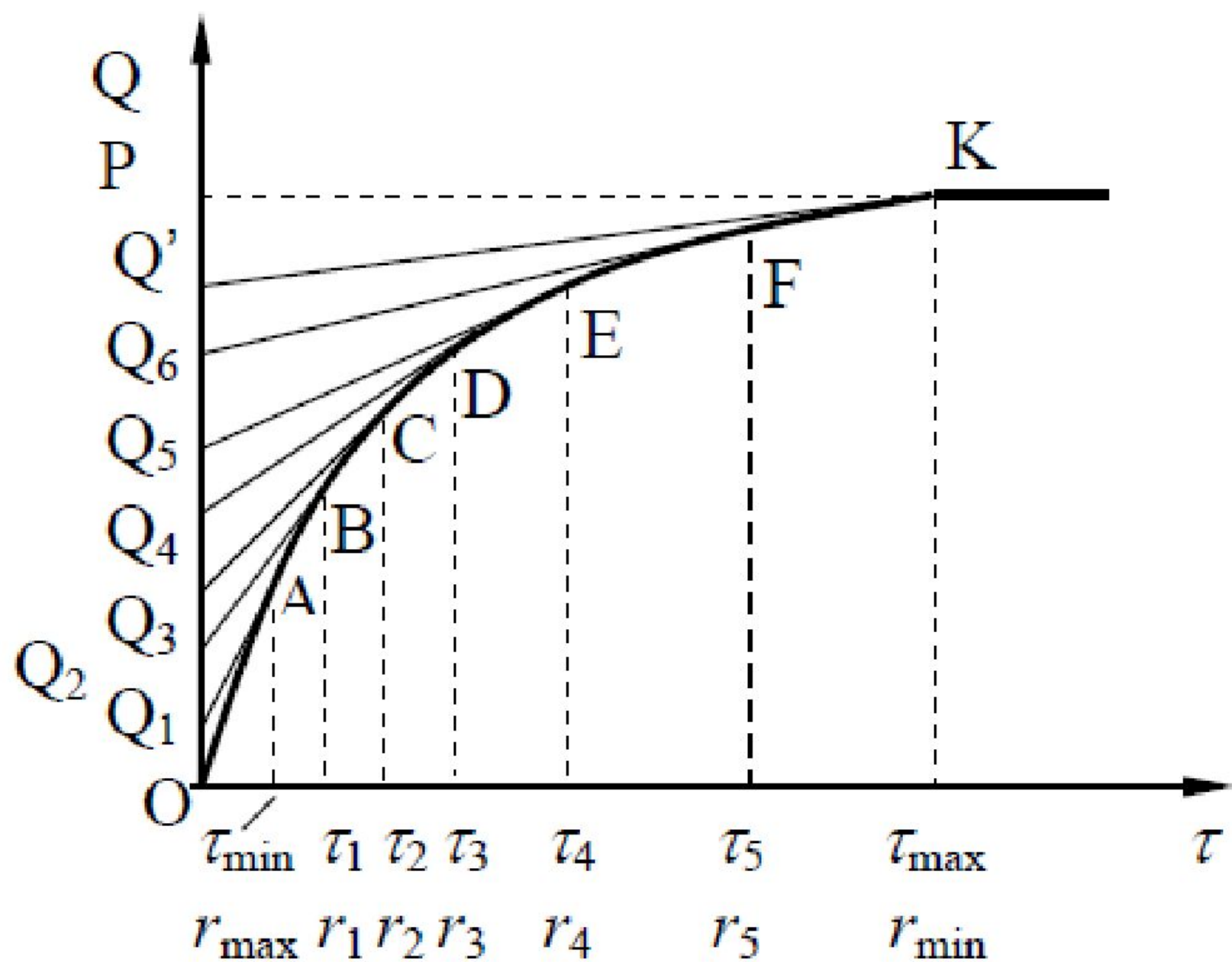


Рис. 11. Кривая осаждения бидисперсной системы.



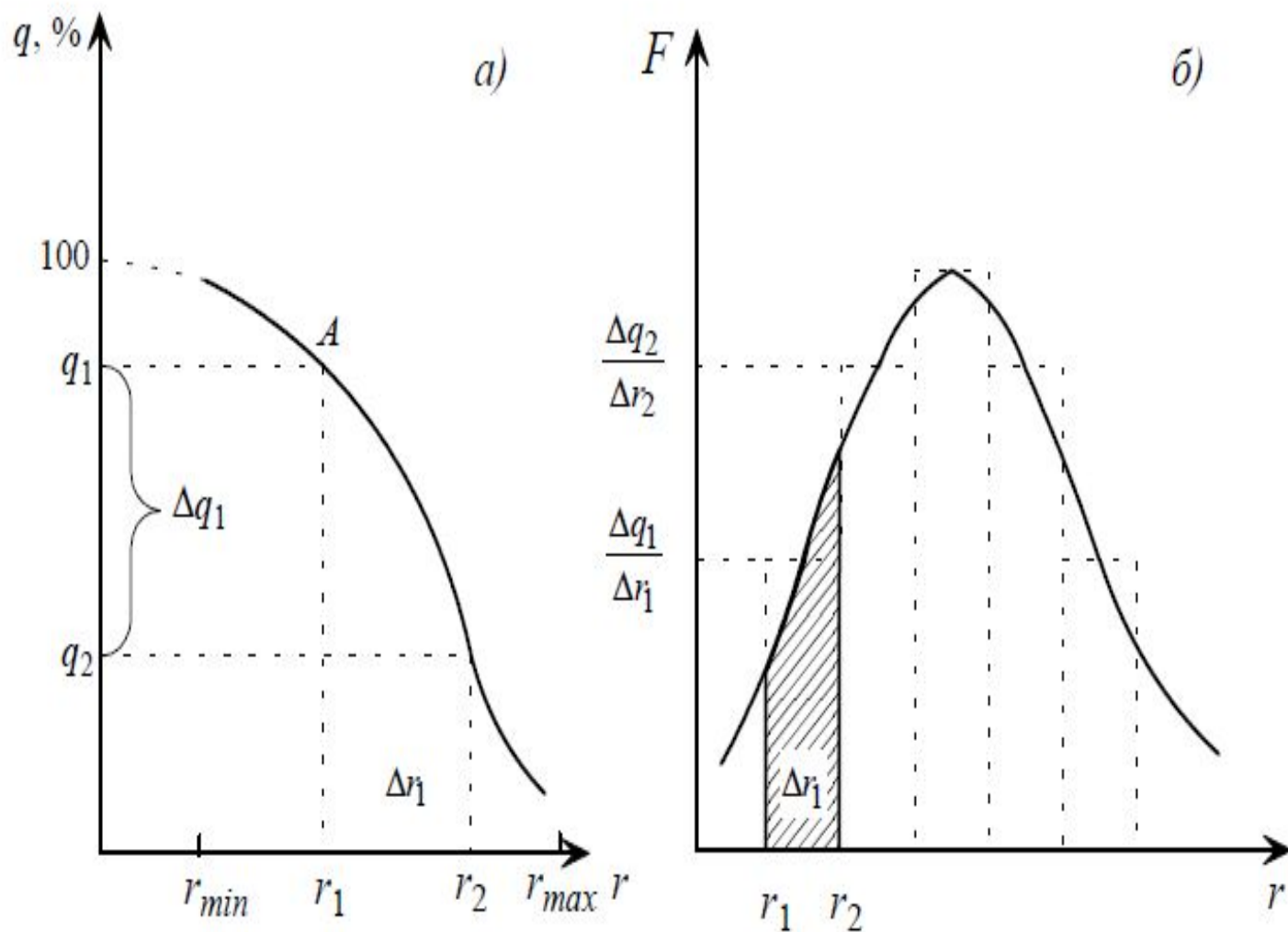
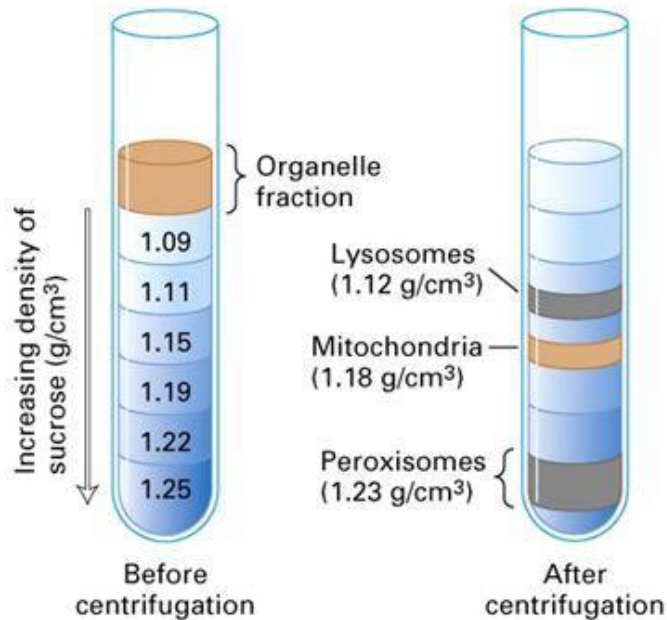


Рис. 10.4. Интегральная (а) и дифференциальная (б) кривые распределения частиц по радиусам.

Ультрацентрифугирование



www.pha.jhu.edu



Теодор Сведберг
(1884-1971)
изобрел ультра-
центрифугу

Коэффициент седиментации выражают в единицах
Сведберга (S)



MyShared

Ультрацентрифуга

Под действием силы тяжести оседают только крупные частицы. Коллоидные частицы оседают чрезвычайно медленно. Так, частицы кварца ($r=1 \cdot 10^{-7}$ м) проходят путь в 1 см за 86 ч. Поэтому для ускорения седиментации заменяют гравитационное поле центробежным, применяя ультрацентрифуги, дающие мощное силовое поле. Ускорения, создаваемые ультрацентрифугой, достигают $10^5 g$, а число оборотов - 75 тыс. об/мин. При таких ускорениях та же частица кварца проходит путь в 1 см за 3 с.

В 1923 г. Т.Сведберг и Г. Ринде сконструировали ультрацентрифугу для проведения анализа зольей. Эта центрифуга, делая 10000 оборотов в минуту, создавала ускорение превышающее ускорение силы тяжести в 5000 раз.

Метод ультрацентрифугирования позволил выделять высокодисперсные частицы, измерять их массы, а также молекулярные массы макромолекул полимеров.

Радиус сферической частицы, оседающей в центробежном поле, определяют по формуле

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \cdot \frac{\eta \ln x_2 / x_1}{\omega^2 (\rho_4 - \rho_c) \tau}}$$

Время оседания в центробежном поле рассчитывается по формуле:

$$\tau_2 = \frac{9\eta \ln[(x_0 + h) / x_0] 4D^2}{2(\rho - \rho_0) 4\pi^2 n^2}$$

Скорость оседания:

$$U_{\text{ц}} = \frac{2(\rho - \rho_0) \omega^2 h r^2}{9\eta}$$

Осмос

Осмос – процесс самопроизвольного перехода молекул растворителя через полупроницаемую мембрану (односторонняя диффузия дисперсионной среды). Давление, которое нужно приложить к системе, чтобы прекратился осмос, называется *осмотическим давлением* (π).

С точки зрения термодинамики осмос обусловлен ростом энтропии при смешении растворов. С кинетической точки зрения тем, что со стороны раствора с меньшей концентрацией в мембрану ударяет и проходит через нее большее число молекул растворителя чем со стороны раствора с большей концентрацией.

Для уравнивания этого потока к раствору с большей концентрацией необходимо приложить дополнительное давление.

Молекулярно-кинетические свойства коллоидов ...

3. Осмос – самопроизвольный процесс перехода растворителя через мембрану из раствора с меньшей концентрацией в раствор с большей, в результате чего возникает осмотическое давление.

$$\pi = c_d RT \text{ – закон Вант-Гоффа.}$$

c_d – частичная концентрация.

Величина осмотического давления для разбавленных растворов неэлектролитов определяется уравнением Вант – Гоффа:

$$\pi = C \cdot R \cdot T, \quad (14.8)$$

где: C – концентрация растворенного вещества, моль/л.

В дисперсных системах вместо молярной концентрации вводят понятие частичной концентрации ν – число кинетических единиц (коллоидных частиц) в единице объема системы (1 м^3).

Частичная концентрация частиц связана с молярной соотношением: $\nu = C \cdot N_A$, тогда получаем:

$$\pi = C \cdot R \cdot T = \frac{\nu}{N_A} \cdot R \cdot T. \quad (14.9)$$

В коллоидных растворах также должно наблюдаться явление осмоса.

Рассмотрим можно ли применять в этом случае уравнение Вант – Гоффа. Для ответа на этот вопрос необходимо уточнить, что можно считать концентрацией дисперсной фазы в дисперсных системах.

Введем понятие **концентрационной плотности** частиц дисперсной фазы

$$n = \frac{N}{V}$$

M_k

Величина аналогичная молярной массе в истинных растворах (масса 1 моля частиц) для коллоидных растворов будет вычисляться по формуле:

$$M_k = m_0 N_A$$

Значения M очень велики, по сравнению с молярной массой истинных растворов. Они имеют порядок 10^7 г/моль.

$$P_{осм} = n k_B T$$

Некоторые молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем используют для очистки золь от электролитов и молекулярных примесей, которыми полученные золи часто бывают загрязнены. Наиболее распространенными методами очистки коллоидных систем являются **диализ**, **электродиализ** и **ультрафильтрация**, основанные на свойстве некоторых материалов – т.н. полупроницаемых мембран (коллодия, пергамента, целлофана и т.п.) – пропускать ионы и молекулы небольших размеров и задерживать коллоидные частицы.

Методы очистки коллоидных растворов

Метод	Сущность метода	Пример процесса
Диализ	Извлечение из зольных низкомолекулярных веществ или ионов электролита чистым растворителем с помощью полупроницаемой мембраны, через которую не проходят коллоидные частицы, в диализаторе (медленный процесс)	Очистка лиофобных зольных и растворов ВМВ от низкомолекулярных или ионных примесей. Очистка молочной сыворотки от неорганических ионов. Анализ крови на присутствие глюкозы и мочевины. Прижизненное определение в крови низкомолекулярных составных частей (вивидиализ). Работа аппарата «Искусственная почка»: очищение крови от продуктов обмена веществ
Электро-диализ	Процесс диализа, ускоренный путем наложения электрического тока, в электродиализаторе (быстрый процесс)	Опреснение природных минерализованных вод, очистка промышленных стоков, вакцин, сывороток и многих других дисперсных систем
Ультра-фильтрация	Фильтрация раствора через полупроницаемую мембрану, пропускающую дисперсионную среду с низкомолекулярными примесями и задерживающую частицы дисперсной фазы или макромолекулы. Для ускорения процесса его проводят под вакуумом или повышенным давлением	Отделение низкомолекулярных и ионных примесей от коллоидных растворов. Концентрирование коллоидных растворов. Разделение коллоидных растворов на фракции по размерам при использовании мембран с порами разного размера, ориентировочное определение размеров частиц

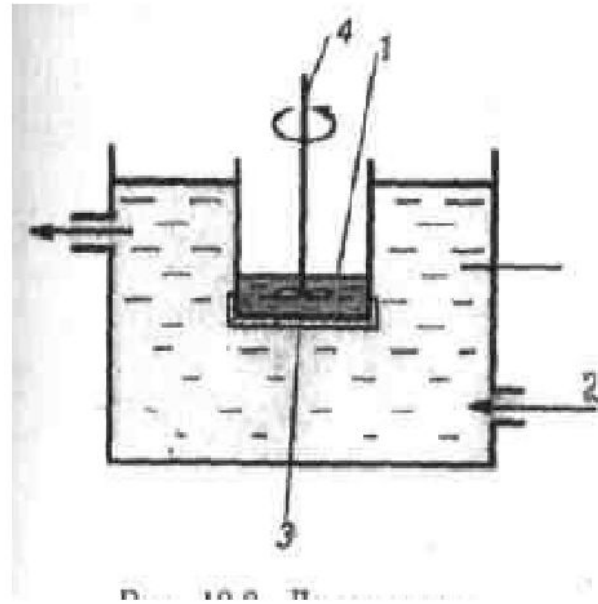


Рис. 2. Диализатор: 1.-диализируемая жидкость (коллоидный раствор), 2- растворитель, 3- диализная мембрана, 4- мешалка.

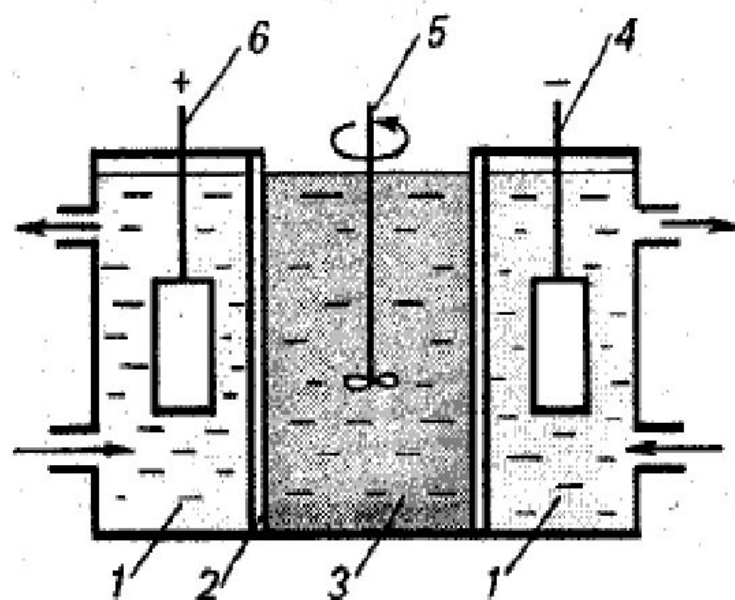


Рис.3. Электродиализатор: 1- растворитель, 2- диализная мембрана, 3- диализируемая жидкость (коллоидный раствор), 4- катод, 5- мешалка, 6- анод

Молекулярно-кинетические свойства

проявляются при движении

частиц дисперсной фазы под действием

молекул среды

молекул среды

градиента концентраций

силы тяжести

через полупроницаемую мембрану
при градиенте концентраций

Броуновское движение

Диффузия

Седиментация

Осмоз

количественной мерой свойства является

Среднеквадратичный
сдвиг

Δ

Коэффициент
диффузии

D

Скорость
седиментации

$v_{\text{сед}}$

Осмотическое
давление

π

теоретической основой свойства является

Уравнение Смолуховского-
Эйнштейна

Уравнение Эйнштейна

Закон Стокса

Закон Вант-Гоффа

$$\frac{\overline{\Delta}^2}{\Delta^2} = \frac{kTt}{3\pi\eta r}$$

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r}$$

$$v_{\text{сед}} = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{9\eta}$$

$$\pi = \nu kT = \frac{\text{const}}{r^3}$$

Диффузионно-седиментационное равновесие

Приводит к неравномерному распределению частиц дисперсной фазы по высоте h

Гипсометрический
закон Лапласа

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = -\frac{V_0 g(\rho - \rho_0)h}{kT}$$

Информация о системе: $\overline{\Delta}$, D , $v_{\text{сед}}$, π , размер частиц r , кинетическая устойчивость системы h , распределение частиц по размерам