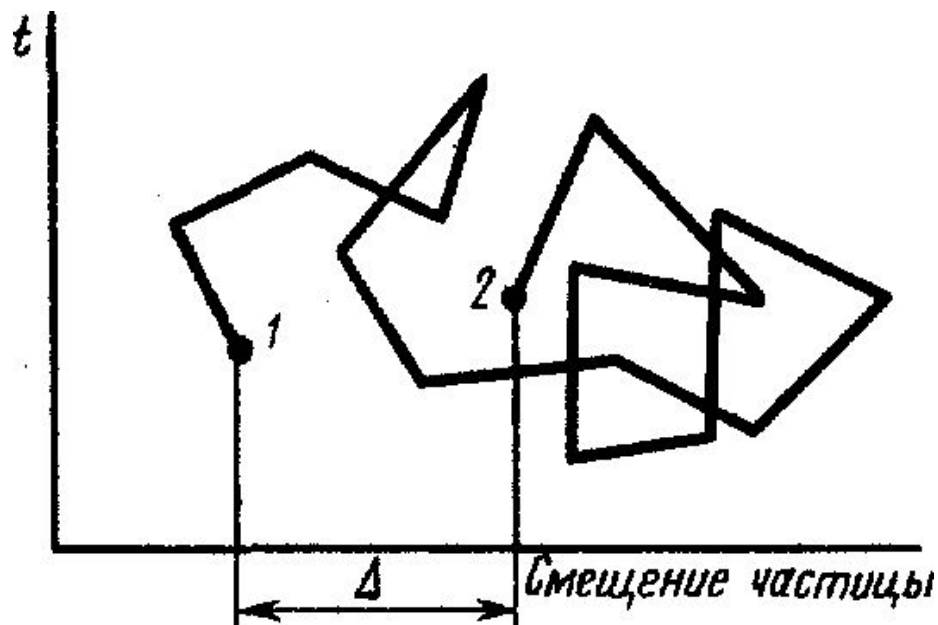


# Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

# Броуновское движение



$$\overline{\Delta \tilde{O}} = \sqrt{\frac{\Delta \tilde{O}_1^2 + \Delta \tilde{O}_2^2 + \dots + \Delta \tilde{O}_n^2}{n}}$$

$$\overline{\Delta X^2} = \frac{RTt}{3\pi\eta r N_A}$$

# Диффузия

- Диффузией называют самопроизвольный процесс выравнивания концентрации частиц по всему объему раствора или газа под влиянием теплового (или броуновского) движения.

$$dm = DS\left(-\frac{dc}{dx}\right)d\tau$$

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

$$M = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A$$

$$\Delta \bar{X}^2 = 2Dt$$

## *Осмотическое давление*

$$P = cRT$$

$$c = \nu / N_A$$

$$P = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu KT$$

*Осмотическое давление обратно пропорционально кубу радиуса частиц, т.е. прямо пропорционально кубу степени дисперсности*

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{D_1^3}{D_2^3}$$

# *Седиментация*

- Седиментацией (от лат. *sedimentum* — осадок) называют процесс оседания частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде под действием силы тяжести.

- $f = V(\rho - \rho_0)g$

- $V$  — объем частицы,  $\rho$  и  $\rho_0$  — плотность частиц и среды,  $g$  — ускорение свободного падения.

- $f' = BU$ , где  $B = 6\pi\eta r$

- $U$  — скорость оседания,  $B$  — коэффициент трения

- $V(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta rU$

- Для сферической частицы это уравнение будет записано в следующем виде:

- $6\pi\eta rU = 4/3\pi r^3(\rho - \rho_0)g$

- По закону Стокса, скорость оседания шарообразных частиц с радиусом  $r$  равна

- $U = 2/9r^2(\rho - \rho_0)g / \eta$

- где  $g$  — ускорение силы тяжести. Если частицы легче среды (например, капли масла в эмульсиях), то разность  $(\rho - \rho_0)$  имеет знак минус и, согласно тому же закону, частицы всплывают, а не

оседают

- Измерив, скорость оседания частиц, можно по уравнению Стокса вычислить радиус частиц. На этом основан седиментационный анализ размеров грубодисперсных частиц в порошках, суспензиях, эмульсиях, различных взвесьях и т. д., с размером частиц от 1 до 100 мкм. Если размер частиц более 100 мкм, то они оседают ускоренно, частицы с размером менее 1 мкм, как правило, находятся в кинетически устойчивых системах. Для перечисленных систем уравнение Стокса не применимо.

- Для монодисперсных систем скорость оседания всех частиц одинакова, отстаивание суспензии будет происходить равномерно, т.е. высота слоя осветленной жидкости будет пропорциональна времени оседания.  $U = H/\tau$

- $H$  – высота слоя осветленной жидкости,  $\tau$  – время оседания.

$$r = K \sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Эти уравнения пригодны только для частиц сферической формы.

● Способность системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему называют ***седиментационной (или кинетической) устойчивостью***, которую часто выражают через константу седиментации, величина которой определяется как отношение скорости оседания  $u$  к ускорению свободного падения  $g$ .

●  $S = U/g,$

или через величину  $1/S$ .

● Факторами кинетической устойчивости являются размер частиц и вязкость среды.



- Закон распределения коллоидных частиц по высоте в состоянии равновесия аналогичен гипсометрической формуле Лапласа для газов в атмосфере:

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgHN_A}{RT} \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho}$$

- где  $n_0$  – число частиц в единице объема на исходном уровне  $h_1$ ;  $n$  – число частиц на высоте  $H = h_2 - h_1$ .

- Это уравнение позволяет вычислить высоту, на которой концентрация молекул или коллоидно-дисперсных частиц в гравитационном поле уменьшается вдвое (характеристическую высоту), на которой  $n_0/n = 2$ . Для частиц сферической формы

$$H_{1/2} = \frac{3RT \ln 2}{4\pi^3 N_0 (a - r_0)^3}$$

- Как видно из уравнения, эта высота обратно пропорциональна кубу радиуса частиц  $r$ .

- Если поместить коллоидную систему в центробежное поле ультрацентрифуги с ускорением  $10^3-10^6g$ , то можно проводить дисперсионный анализ коллоидных систем с радиусом частиц менее  $0,5 \cdot 10^{-5}$  см, определяя их радиус по уравнению Тальбо – Сведберга

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln h_2 / h_1}{2(\rho - \rho_0)\omega^2\tau}}$$

- где  $h_2$  – уровень частиц по истечении времени  $\tau$ ;  $\omega$  – угловая скорость вращения ротора центрифуги,  $\omega = 2\pi n$ ;  $n$  – число оборотов в секунду.

- Молекулярная масса полимеров может быть вычислена по уравнению Сведберга:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{c_2}{c_1}}{(1 - v\rho_0)\omega^2(h_2^2 - h_1^2)}$$

- где  $c_1$  и  $c_2$  – концентрация полимера на расстоянии  $h_1$  и  $h_2$  от оси ротора центрифуги;  $v$  – удельный объем растворенного полимера, м<sup>3</sup>/кг;  $\rho_0$  – плотность растворителя, кг/м<sup>3</sup>

Проявление молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем неразрывно связано с их реологическими (вязкостными) свойствами.

- *Реология* — это наука о деформации и течении материалов. К реологическим свойствам относят вязкость и текучесть.
- **Вязкостью ( $\eta$ ) называют внутреннее трение между слоями данного вещества (жидкости или газа), движущимися относительно друг друга.**
- *Текучесть* представляет собой свойство, противоположное вязкости, ее величина обратна величине вязкости  $\tau = 1/\eta$ .

- *Ламинарным* называют течение жидкости в виде параллельных слоев, не перемешивающихся между собой. Примером ламинарно текущей жидкости может служить спокойная равнинная река.
- *Турбулентное* течение — это бурное течение, сопровождающееся образованием завихрений, воронок и взаимным перемешиванием слоев жидкости (подобно горной реке).

- Реальные системы классифицируют по реологическим свойствам на жидкообразные и твердообразные. Отличительной особенностью всех жидкостей является способность к течению при сколь угодно малых давлениях, предел текучести для них равен нулю ( $p_{пред}=0$ ).
- Жидкости, в свою очередь, подразделяют на ньютоновские и неньютоновские.
- К *ньютоновским* относятся жидкие системы, для которых характерно подчинение закону вязкости, установленному И. Ньютоном (1687).

- Закон Ньютона выражает равновесие между приложенной силой  $F$  и силой сопротивления жидкости течению при установившемся равномерном движении ее:

$$F = \eta S \frac{dv}{dx}$$

где  $\eta$  - коэффициент вязкости;  $S$  - площадь соприкасающихся слоев жидкости;  $dv/dx$  — градиент скорости течения. Коэффициент вязкости (или просто вязкость) равен силе сопротивления (трения) между слоями жидкости при площади соприкасающихся слоев жидкости, равной единице, и градиенте скорости течения между слоями, равном единице.

Единицей вязкости в СИ является  $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$  или  $\text{Па}\cdot\text{с}$ .



- Ньютоновскими или нормально вязкими называют жидкости, вязкость которых не зависит ни от приложенного давления, ни от градиента скорости (в условиях равномерного ламинарного течения):
- При турбулентном течении перестает выполняться закон Ньютона даже для ньютоновских жидкостей, так как нарушается параболическое распределение скоростей в потоке.

# Уравнение Пуазейля.

- На основе экспериментальных данных по измерению скорости вытекания жидкостей из капилляров Ф. Пуазейль получил эмпирическое уравнение, согласно которому объем  $V$  жидкости, вытекающей из капилляра, прямо пропорционален константе  $K$ , зависящей от длины  $l$  и радиуса  $r$  капилляра, давлению  $p$ , под которым жидкость продавливается через капилляр, времени наблюдения  $\tau$  и обратно пропорционален вязкости:

$$V = \frac{\pi r^4 p t}{8 l \eta} = K \frac{p t}{\eta}$$

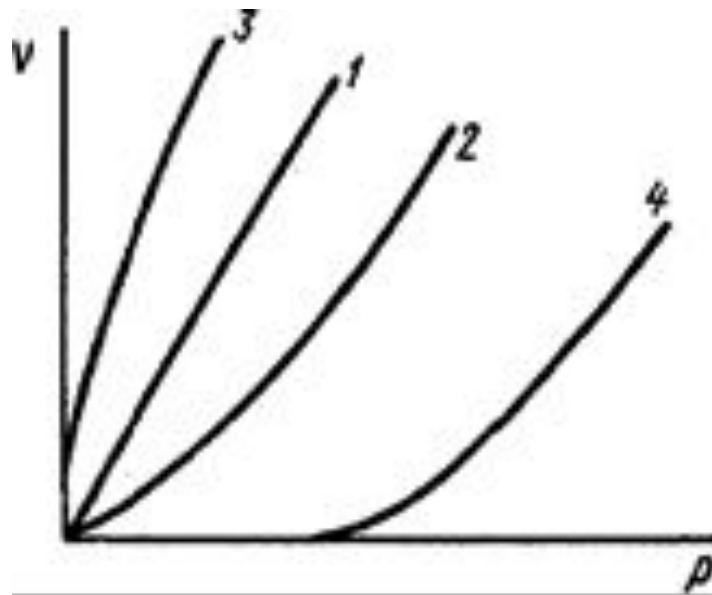
- *Неньютоновские жидкости* проявляют аномалии вязкости, т. е. отклонения от законов Ньютона и Пуазейля. Эти жидкости можно еще подразделить на псевдопластические и дилатантные. Для *псевдопластических* жидкостей характерно, что их скорость течения возрастает быстрее, чем приложенное давление. Это говорит об уменьшении коэффициента вязкости при возрастании давления. Растворы многих полимеров ведут себя таким образом. Скорость течения *дилатантных* жидкостей растет медленнее, чем приложенное давление; следовательно, их вязкость увеличивается при повышении давления. Дилатантные системы называют также растекающимися. В растекающемся потоке скорость уменьшается при возрастании давления, что приводит к увеличению вязкости. Многие порошки и уплотненные дисперсные материалы проявляют склонность к растеканию. При малых давлениях (при сдвиге), прежде чем отдельные частицы смогут двигаться относительно друг-друга, их взаимная упаковка становится более рыхлой и система увеличивается в объеме. При этом вязкость уменьшается.

Реологические кривые для систем различных типов:

1 — ньютоновская жидкость;

2 — неньютоновская псевдопластическая жидкость; 3 —

неньютоновская дилатантная жидкость; 4 — псевдопластическая твердообразная система



- А. Эйнштейн установил зависимость вязкости раствора от концентрации взвешенных частиц. При этом он исходил из допущений, что частицы дисперсной фазы удалены друг от друга, имеют одинаковые размер и форму и между ними отсутствует взаимодействие, а также что они велики по сравнению с частицами растворителя. Тогда
- где  $\eta$  — вязкость раствора;  $\eta_0$  — вязкость растворителя;  $\alpha$  — коэффициент, зависящий от формы частиц;  $\varphi$  — объемная доля дисперсной фазы.
- Уравнение Эйнштейна применимо для ~~волей~~  $(1 + \alpha\varphi)$  разбавленных суспензий, у которых частицы дисперсной фазы не взаимодействуют с дисперсионной средой (лиофобные системы).

# Аномалия вязкости.

- Аномалия вязкости заключается в отклонении течения от законов Ньютона и Пуазейля. В общем случае подчинение этим законам выражается в том, что скорость течения жидкости пропорциональна приложенному давлению.
- Для ньютоновских жидкостей вязкость не изменяется с увеличением давления.
- Для многих коллоидных растворов, суспензий и растворов ВМВ вязкость не остается постоянной при изменении давления. У этих систем произведение  $\rho t$  снижается с увеличением  $p$ . Это свидетельствует о том, что и вязкость падает. Такое отклонение от законов Ньютона и Пуазейля вызывается наличием структурной вязкости у подобных систем.

- *Структурная вязкость* — это дополнительная (к ньютоновской) вязкость, обусловленная добавочным сопротивлением течению со стороны внутренних пространственных структур — сеток, нитей, крупных капель эмульсий и т. п. Структурированные системы относятся к пластичным телам. Вязкость таких систем с увеличением давления уменьшается вследствие разрушения структуры. При повышении давления в широком интервале уменьшение значений  $\rho t$  и  $\eta$  продолжается до некоторого предела, после чего обе эти величины становятся постоянными. Область постоянства вязкости аномально вязких жидкостей называют *псевдопластической областью*. Дальнейшее повышение давления вызывает увеличение  $\rho t$  (и  $\eta$ ), но это отклонение связано уже с турбулентностью. У аномально вязких коллоидных систем турбулентность обычно наступает раньше при меньших значениях давления, чем у ньютоновских жидкостей.