Коллоидная химия

ФФХИ, 2019 г., 1 семестр

Лекция 10. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Седиментация, броуновское движение, диффузия. Седиментационный анализ дисперсных систем. Седиментация в центробежном поле. Уравнение Эйнштейна – Смолуховского. Соотношение между седиментацией и диффузией.

Молекулярно-кинетические свойства

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем связаны с возникновением движения частиц в них под действием внешних сил (полей). Проявления зависят от размера частиц (дисперсности).

Классификация

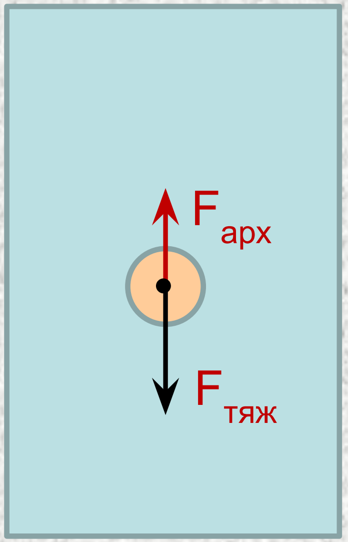
Движущая сила	Явления
Гравитация	Седиментация
Электрическое поле	Электрофорез, электроосмос
Тепловое движение	Броуновское движение, диффузия

φ

δ

Седиментация

Седиментация – оседание частиц дисперсной фазы под действием силы тяжести или центробежной силы



Силы, действующие на частицу в среде:

Плотность частицы

$$F_{тяж} = mg = \rho V g$$

Объем частицы

$$F_{арх} = \rho_0 V g$$

Плотность среды

$$F_{сед} = F_{тяж} - F_{арх} = V(\rho - \rho_0)g$$

Скорость частицы

$$F_{тр} = Bv$$

Коэффициент внутр. трения

$$F = F_{сед} - F_{тр} = V(\rho - \rho_0)g - Bv$$

Если $F_{сед} = F_{тр}$, то $v = const$, тогда:

$$v = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B}$$

- общее уравнение для седиментации одиночной частиц в поле силы тяжести. Если $\rho_0 > \rho$ - всплытие

Седиментация

Для сферических частиц:

$B = 6\pi r\eta$, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$. Тогда:

Радиус частицы

Вязкость среды

$$\boxed{v = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta}}$$

- уравнение Стокса

Скорость седиментации можно регулировать, меняя размер частиц или свойства среды (вязкость, плотность).
Уравнение Стокса можно использовать для оценки размера частиц:

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

Для сравнительной оценки скорости седиментации используют **константы седиментации**: $S_{сед} = \frac{v}{g}$ [с]

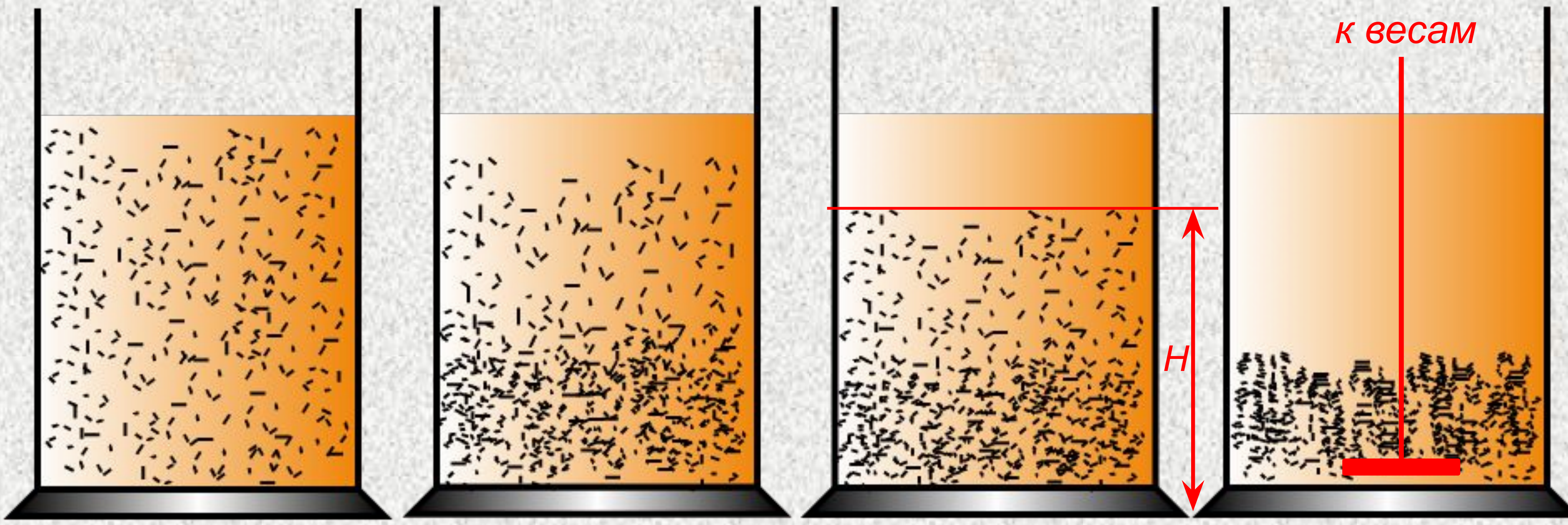
Для сферических частиц: $S_{сед} = \frac{2(\rho-\rho_0)r^2}{9\eta}$

Седиментация

Условия применимости уравнения Стокса:

1) Частицы должны оседать независимо друг от друга, не сталкиваясь (разбавленная система);
2) Сферическая форма частиц (иначе – использовать коэффициент формы). При несферической форме частиц – их ориентация с минимизацией сопротивления;
3) Ламинарный режим осаждения (без завихрений);
4) Отсутствие скольжения (внутреннее трение);
5) Границы дисперсности: крупные частицы движутся ускоренно большую протяженность пути.
6) Гидратация вносит искажения в размер частиц. Существенна при размере частиц менее 1 мкм
7) Сплошность среды (длина свободного пробега меньше размера частиц)

Седиментационный анализ



Методы наблюдения за седиментацией:

1) По перемещению границы осветления
2) По приросту массы осадка

Седиментационный анализ

Случай монодисперсной системы

Обозначения:

Q – общая масса частиц дисперсной фазы

H – начальная высота столба

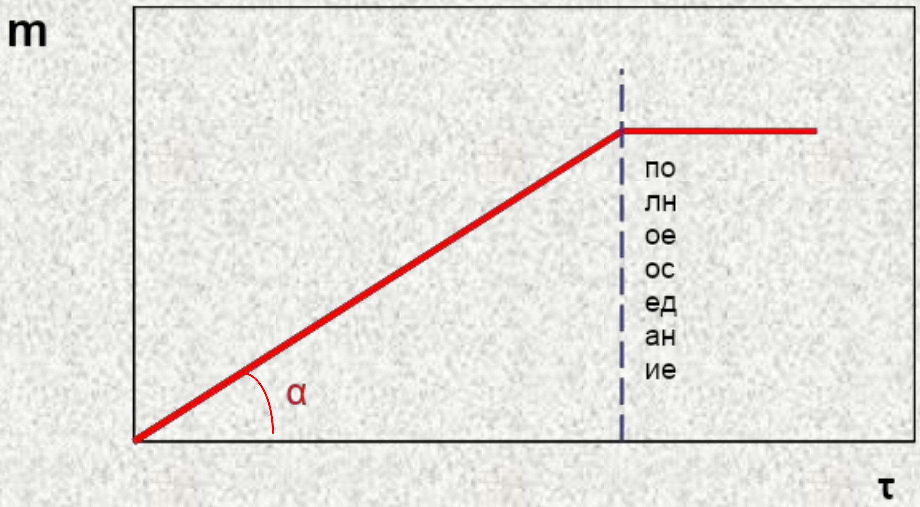
v – скорость оседания

τ – время наблюдения

Путь, проходимый частицей за время τ: $s = v\tau$

За время τ вещество осядет из столба высотой $s = v\tau$

Масса вещества в этом столбе $m = Q\frac{v\tau}{H}$



$$tg\,\alpha = \frac{Qv}{H} \Rightarrow v = \cdots$$

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

$$S_{уд} = \frac{3}{\rho r}$$

Анализ верен, если система – разбавленная (частицы оседают независимо)

Седиментационный анализ

Случай бидисперсной системы

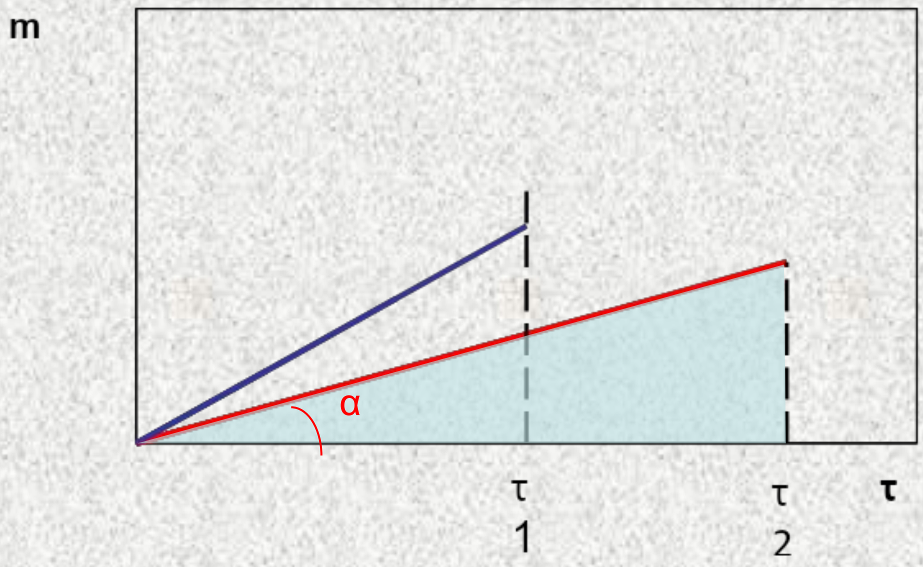
Обозначения:

r_1, r_2 – радиусы частиц

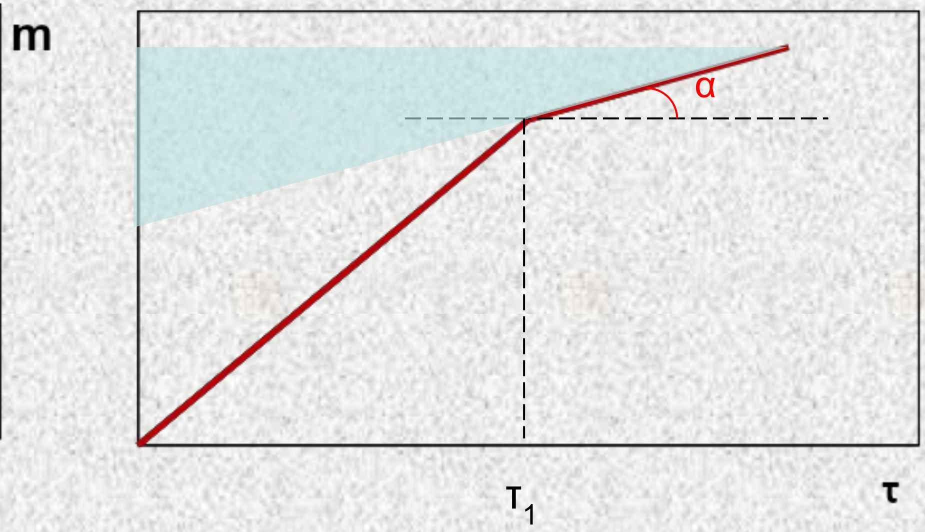
τ_1 – время, за которое осядут все частицы радиуса r_1

τ_2 – время, за которое осядут все частицы радиуса r_2

Седиментация в монодисперсной системе



Суммируем ординаты

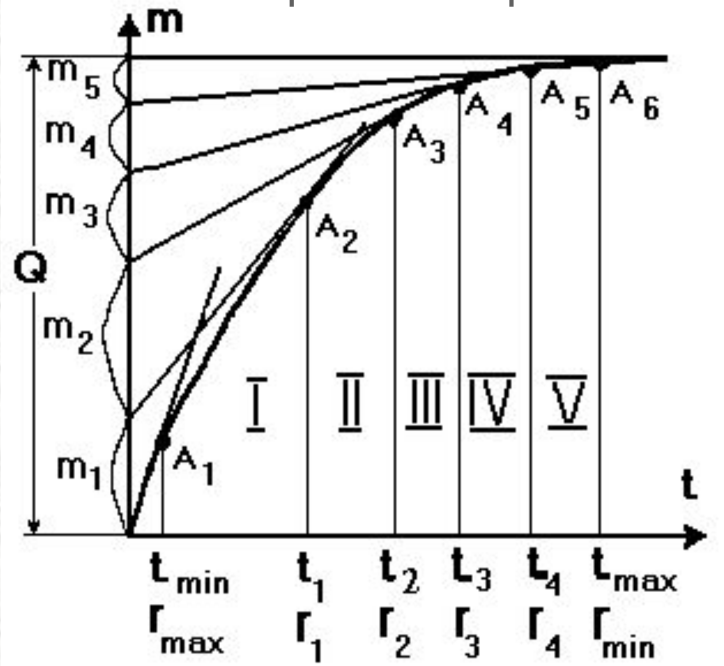


Седиментационный анализ

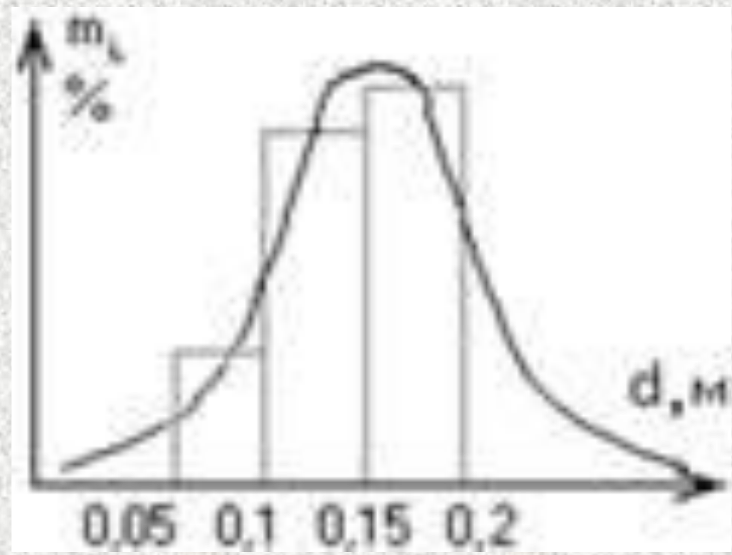
Полидисперсные системы

Ломаные сливаются в кривую

Интегральная кривая



Дифференциальная кривая



$$m_{i+1} = m_i + \frac{dm}{d\tau}\tau_i$$ - уравнение Одена

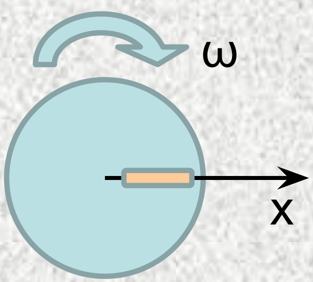
Границы применимости седиментационного анализа: 1 мкм <r<100 мкм.

При больших размерах частиц, особенно в маловязких средах, - турбулентное обтекание частиц.

При меньших размерах частиц – оказывают влияние диффузионные процессы.

Седиментация в центробежном поле

$$\boxed{v = \frac{2(\rho - \rho_0)gr^2}{9\eta}}$$ **- уравнение Стокса**



Для интенсификации процесса седиментации можно использовать центрифугу.

Центробежная сила: $F_{\text{центр}} = m\omega^2 x$

Разница в величине центробежной силы, действующей на дисперсную фазу и дисперсионную среду:

$$\Delta F_{\text{центр}} = V(\rho - \rho_0)\omega^2 x$$

Сила сопротивления (вязкого трения): $F_{\text{тр}} = B\frac{dx}{d\tau}$

При равномерном оседании: $V(\rho - \rho_0)\omega^2 x = B\frac{dx}{d\tau}$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2}{B}\int_0^{\tau} d\tau$$

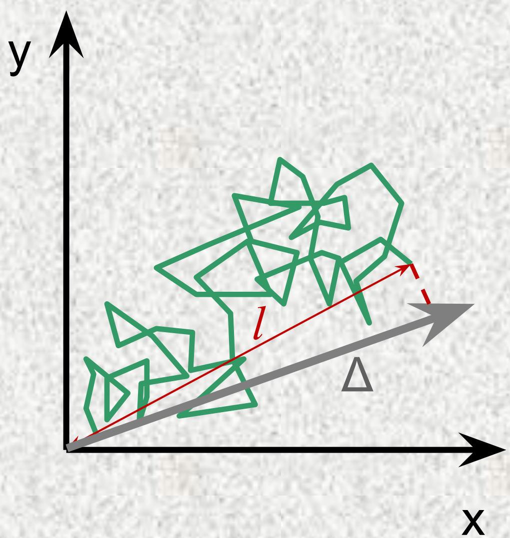
$$\boxed{\ln\frac{x_2}{x_1} = \frac{V(\rho - \rho_0)\omega^2}{B}\tau}$$ **- уравнение седиментации в центробежном поле**

Для сферических частиц: $B = 6\pi r\eta$, $V = \frac{4}{3}\pi r^3$, $\ln\frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2}{9\eta}\tau$

Броуновское движение

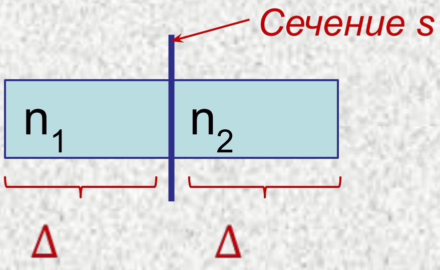
Оценка скорости теплового движения частиц

Из молекулярно-кинетической теории: $\bar{E} = \frac{m\bar{v}^2}{2} = \frac{3}{2}kT$ – правая часть не зависит от размера частиц. Сравним скорости теплового движения молекулы и коллоидной частицы: $\frac{m_{част}\bar{v}^2_{част}}{2} = \frac{m_{молек}\bar{v}^2_{молек}}{2} = \frac{3}{2}kT$. Отсюда: $v_{част} = v_{молек}\sqrt{\frac{m_{молек}}{m_{част}}}$. Оценка скорости теплового движения частицы, сделанная по этой формуле дает намного большие (на три порядка!) скорости по сравнению с наблюдаемыми при изучении броуновского движения.



Квадрат среднего перемещения частицы: $\bar{l}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 + \bar{z}^2$. Для двумерного случая (наблюдение в поле микроскопа): $\bar{l}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2$. Пусть Δ – смещение вдоль заданного направления (проекция вектора перемещения на произвольно выбранную прямую). При усреднении по всем частицам в силу равноправности всех направлений и произвольности выбора направления осей: $\bar{x}^2 = \bar{y}^2 = \bar{\Delta}^2$, тогда $\bar{l}^2 = \bar{x}^2 + \bar{y}^2 = 2\bar{\Delta}^2$, $\bar{\Delta}^2 = \frac{1}{2}\bar{l}^2$

Седиментация и диффузия



Рассматривается диффузия частиц между областями пространства с концентрациями частиц ([шт/см^3]) n_1 и n_2. $(n_1 > n_2)$.
Выбираем элементы объема справа и слева от границы этих областей в виде параллелепипедов с основаниями s и длиной Δ.

За время τ из левой части в правую перейдет половина содержавшихся там частиц (вторая половина будет двигаться в противоположном направлении): $N_1 = \frac{1}{2}\overline{\Delta} n_1 \times s$. Аналогично из правой части в левую: $N_2 = \frac{1}{2}\overline{\Delta} n_2 \times s$. Прирост числа частиц в правой части: $N = N_1 - N_2 = \frac{1}{2}\overline{\Delta}(n_1 - n_2) \times s$. Переходим к непрерывному изменению концентрации, $\frac{n_2 - n_1}{\overline{\Delta}} = -\frac{n_1 - n_2}{\overline{\Delta}} = \frac{dn}{dx}$. Тогда:

$$N = -\frac{1}{2}\overline{\Delta}^2 \frac{dn}{dx} \times s$$

Закон Фика: $$N = -D\frac{dn}{dx}\tau \times s$$

$$\overline{\Delta}^2 = 2D\tau$$

$\boxed{\overline{\Delta} = \sqrt{2D\tau}}$ **- Уравнение Эйнштейна - Смолуховского**

Если работает уравнение Стокса, то: $B = 6\pi r\eta$, $D = \frac{RT}{N_A}\frac{1}{6\pi r\eta}$

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

Можно экспериментально определить постоянные Больцмана и Авогадро

Седиментация и диффузия

Поток – количество вещества, которое проходит в единицу времени через единицу поверхности

Закон Фика: $N = -D\frac{dn}{dx}\tau S_{\text{пов}}$

Диффузионный поток: $J_{\text{диф}} = \frac{N}{\tau S_{\text{пов}}} = -D\frac{dn}{dx}$

По Эйнштейну: $D = \frac{kT}{B}$, тогда $J_{\text{диф}} = -\frac{kT}{B}\frac{dn}{dx}$

Седиментационный поток

По закону Стокса: $mg = vB$ – для одной частицы. На единицу объема:

$mgn = vBn$

$J_{\text{сед}} = vn$

$$v = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B}$$

$$J_{\text{сед}} = \frac{Vn(\rho - \rho_0)g}{B}$$

Седиментация и диффузия

$J_{\text{диф}} = \frac{N}{\tau S_{\text{пов}}} = -D\frac{dn}{dx}$ - диффузионный поток

$J_{\text{сед}} = \frac{Vn(\rho-\rho_0)g}{B}$ - седиментационный поток

Седиментационно-диффузионное равновесие:

$J_{\text{диф}} = J_{\text{сед}}$ (равенство седиментационного и диффузионного потоков)

$$-\frac{kT}{B}\frac{dn}{dx} = \frac{Vn(\rho-\rho_0)g}{B}$$

$$\int_{n_0}^{n_h}\frac{dn}{n} = -\frac{V(\rho-\rho_0)g}{kT}\int_0^h dx$$

$$\ln\frac{n_h}{n_0} = -\frac{V(\rho-\rho_0)g}{kT}h$$

$n_h = n_0\exp\left(-\frac{V(\rho-\rho_0)g}{kT}h\right)$ - распределение концентрации частиц по высоте.

Аналогично барометрической формуле, описывающей изменение давления атмосферы с высотой