**Молекулярно-кінетичні властивості дисперсних систем**

План

1. Броунівський рух і його молекулярно-кінетична природа
2. Дифузійні процеси в дисперсних системах
3. Осмотичний тиск в дисперсних системах
4. Седиментація .Дифузійно-седиментаційна рівновага

**1.Броунівський рух і його молекулярно-кінетична природа**

 Видимий у мікроскоп рух частинок з високою дисперсністю одержав назву *броунівського руху*  на честь англійського ботаніка Р.Броуна, що виявив за допомогою мікроскопа безперервний рух дрібних частинок квіткового пилка, зважених у воді. Він встановив, що рух частинок не слабшає з часом, коливання і переміщення частинок прискорюються зі зменшенням їх розміру і підвищенням температури та не залежать від будь-якого зовнішнього механічного впливу. Досліженнями Гуї, Екснера, Ейнштейна, Смолуховського, Сведберга, Перрена та ін. було доведено, що це явище має *молекулярно-кінетичну природу.* На основі цих досліджень була створена теорія броунівського руху.

 Встановлено, що рух дисперсних частинок є наслідком величезного

числа хаотичних ударів, що наносяться молекулами середовища, які перебувають у безперервному *тепловому русі*. Якщо частинка має порівняно великий розмір ($\geq $ 5 мкм), то кількість цих ударів велика, і відповідно до законів статистики результуючий імпульс дорівнює нулю. Тому рух такої частинки буде сприйматися як коливання відносно деякого центра. Крім того, частинки з великою масою мають значну інерційність і малочутливі до ударів молекул. На частинку з малим розміром і масою доводиться менше ударів, ніж на велику. Це підвищує ймовірність нерівномірного розподілу імпульсів, які частинка отримує з різних боків, і , як наслідок, вона здійснює коливальний, обертальний, і поступальний рух. До цього ж веде і різниця в енергіях молекул що зіштовхуються з частинкою. Таким чином, броунівський рух є наслідком теплового руху молекул дисперсійного середовища і відображенням законів статистики.

 Теоретичне та експериментальне підтвердження теплової природи броунівського руху колоїдних частинок стало основою для фундаментального висновку про те, що ультрамікрогетерогенні системи повинні підпорядковуватися тим же законам молекулярно-кінетичної теорії, що і молекулярні системи ( розчини і гази ).

 Ейнштейн і Смолуховський для кількісного опису броунівського руху частинок ввели поняття про *середньоквадратичний зсув частинки*

$∆ $ за час τ який визначають як середне квадратичне значення проекції і знаходять за рівнянням:

$ Δ$2 = $\sum\_{}^{}∆$2n / n ( 1 )

 де Δn – окремі проекції зміщення частинки на вісь 𝑥; n – кількість проекцій, взятих для розрахунку.

 Закон Ейнштейна-Смолуховського встановлює зв’язок між середнім зсувом частинок Δ2 і коефіцієнтом дифузії *D*:

 Δ2 = 2Dτ ( 2 )

 **2. Дифузійні процеси в дисперсних системах**

 При аналізі дифузійних явищ відносно дисперсних систем будемо нехтувати наявністю заряду на частинках дисперсної фази, істотним розходженням розмірів частинок дисперсної фази і дисперсійного середовища, тобто на даному етапі будемо користуватися ідеалізованою моделлю колоїдної системи.

 Отже, для істинних розчинів і колоїдних систем явище дифузії має такий вигляд.

 *Дифузія –* ( від лат. *diffusion –* переміщення) це процес довільного переміщення молекул або іонів колоїдних частинок під впливом теплового руху в напрямку вирівнювання їх концентрації по об’єму дисперсного середовища. Процес дифузії незворотній. Дифузію пропонується розглядати як рух частинок в розчині з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією до стану коли сmax=cmin.

Закони дифузії відкриті німецьким науковцем - фізіологом Адольфом Фіком по аналогії з переносом тепла або електрики:

 dQ= ­ D$\frac{dc}{dx}ּsּd τ$ , (3)

 де dQ – кількість перенесеної речовини за рахунок дифузії; D- коефіцієнт дифузії; dc/dx- градієнт концентрації; s- площа, через яку проходе дифузія; τ – термін протікання дифузії.

 При дифузії потік дифузії можна розрахувати за першим законом Фіка

 Iдиф= $\frac{dQ}{dτ}ּ\frac{I}{s}$=–D$\frac{dc}{dx}$ (4)

де Iдиф- потік дифузії ( характеризує кількість речовини, що переноситься через одиничну площадку за одиницю часу).

 Коефіцієнт дифузії залежить від властивостей дифундуючих часток і середовища , де відбувається дифузія . *Фізичний зміст коефіцієнта дифузії – фізична величина, яка чисельно дорівнює кількості речовини, що переноситься через одиничну площадку за одиницю часу при градієнті концентрації, який дорівнює одиниці зі знаком мінус.*

 Якщо дифузія нестаціонарна $\left(\frac{dc}{dx} \ne const\right) , $то виконується другий закон Фіка:

$\frac{∂c}{∂τ}=\frac{∂}{∂x}∙\left(-Iдіф \right)=\frac{∂}{∂x}∙D∙\frac{∂c}{∂x}=∂/∂x∙Dּ∂$c/$∂x$= D$∙∂c/∂x^{2}$ (5)

 Дифузія відбувається, якщо маємо градієнт хімічного потенціалу grad µ, який обумовлений градієнтом концентрації

 gradµ= – dµ/d𝑥 (6)

 Для розведених розчинів µ= µ0 +RTlnc

 dµ/d𝑥= –RT/cּdc/d𝑥 (7),

 де dµ/d𝑥 – сила, що діє на моль частинок.

 Позначимо силу, що діє на одну частинку як F1,

 F1=–RT/cּNAּdc/d𝑥 (8)

 а швидкість руху $ϑ при$ допущенні, що частинки мають сферичну

 форму:

 $ϑ= \frac{F1}{B}$ (9),

$ $ де B – коефіцієнт Стокса: B=6$πּrּηּ$ **(** 10)

 r-радіус сферичної частинки ; η – в’язкість середовища.

Підставимо (8) у (9) маємо наступне

 ϑ=F1/B =–RT/cּNAּBּ$\frac{dc}{dx}$ (11)

Враховуючи значення коефіцієнта тертя Стокса (10), рівняння ( 11) , I-й закон Фіка та Iдиф.=ϑּc, одержимо рівняння Ейнштейна

 D=$\frac{kв∙T}{B}$ (12)

 Для визначення коефіцієнта дифузії використовують метод пористого ди-

ска та метод вільної дифузії.

 **3. Осмотичний тиск в дисперсних системах**

 Осмос можна розглядати як дифузію тільки в одному напрямку молекул

розчинника або дисперсійного середовища.

Якщо в деякому сосуді мембраною розділити розчин і розчинник; золь і дис-

персійне середовище; розчини з концентраціями c” та c’ або золі з концентра-

цією частинок c” > c’, то буде спостерігатися явище осмосу.

 В умовах c” > c’ хімічний потенціал розчинника в розчині з концентрацією

c’ буде більше ніж хімічний потенціал в розчині з концентрацією c” , розчинник

перейде в розчин з концентрацією c”, а гідростатичний тиск розчину збільшиться. На висоті h розчин підніматися не буде і виникає надлишковий тиск  **π ,** який називають осмотичним тиском:

 **π=ρgh**

 Осмотичний тиск – тиск , який потрібно прикласти до розчину, щоб зупи-

 нити перехід розчинника. Осмотичний тиск дорівнює тому тиску, яке б приз-

 водила дисперсна фаза ( розчинена речовина), якби вона перебуваючи у виді

газу при тій же температурі займала об’єм, що і колоїдна система ( розчин).

Якщо до розчину прикласти тиск більший ніж π, то перенесення піде у зво-

ротньому напрямку, а таке явище відоме як *зворотній осмос*.

Для істинних розчинів Для колоїдних розчинів

 π=cּRּT π=νּkBּT

c - концентрація, моль/ л ν – кількість частинок в одиниці

 об’єму

 Для колоїдних систем осмотичний тиск не перевищує 10 Па, для істинних

розчинів при с= 102 моль/ м3 він досягає 105 Па.

1. **Седиментація**

 Розглядаючи молекулярно-кінетичні явища в колоїдних системах, зокрема

процеси дифузії, і зневажаючи дією сил гравітаційного тяжіння, ми вносили суттєві зміни при реєстрації ефектів поведінки цих систем. Отже, в полі сили

тяжіння частинки з досить великою масою будуть осідати ( седиментувати).

Оскільки вони мають різну масу, а їх переміщення в розчині підпорядковую-

ться законам броунівського руху, то згодом у системі встановиться певний

рівноважний розподіл частинок по висоті або, якщо частинки досить важкі,

вони випадуть в осад.

 Здатність будь-якої дисперсної системи зберігати рівномірний розподіл

 частинок по об’єму називається седиментаційною ( кінетичною ) стійкістю.

Ця характеристика відноситься тільки до вільно дисперсних систем, в яких

кожна частинка вільна і хаотично рухається внаслідок броунівського руху.

 Колоїдні системи за седиментаційною стійкістю займають проміжне поло-

ження між грубими системами ( пил, суспензія піску у воді ) і високодисперс-

ними ( гази, істинні розчини ). Для перших характерним є відсутність броунів-

ського руху і практично повна кінетична нестійкість. Для других властиві процеси теплового руху та дифузії, що й визначає їх седиментаційну стійкість.

Тобто седиментація - це характерна властивість суспензій, емульсій, аерозолів.

 Розглянемо сили, які діють на колоїдну частинку системи в гравітаційному полі сил:

1.сила тяжіння – Fg = mg=ϑּρּg, та сила 2. сила Архімеда - FA=ϑּρ0ּg,

 де ρ – густина дисперсної фази, ρ0 –густина дисперсійного середовища.

Ці сили постійні в часі та протилежні за напрямками. Сила , що приводить до

седиментації, є рівнодіючою цих сил і дорівнює:

 Fсед = Fg  - FA =ϑּ(ρ –ρ0 )g або Fсед = mвідּg , ( 13 )

 де mвід =ϑ(ρ –ρ0 ) - відносна маса.

Якщо ρ>ρ0, то Fсед> 0, і частинка осідає, що характерно для суспензій; якщо ж

ρ<ρ0 то Fсед < 0, і частинки спливають, що властиво газовим і багатьом рідким

емульсіям. Оскільки седиментація відбувається в певному середовищі, то при

ламінарному русі частинок виникає сила тертя, Fт пропорційна швидкості руху

частинок, Uсед, Fт =ВּUcед, де В=6π𝐫η –коефіцієнт Стокса.

В певний час , коли Fсед  і сила Fт урівноважуються, частинка починає рухатись

рівномірно і тоді

 Fсед = Fт =UседּּВ (14)

Враховуючи , що Fcед =mвідּּg та Fсед=Fт =UседּВ, швидкость седиментації

сферичної частинки можна визначити за співвідношенням:

 Uсед =mвідּg/В =2r2ּ(ρ –ρ0 )ּg / 9η (15)
Якщо експериментально визначити Uсед, то можна розрахувати радіус частинки:

 r =$√$Uседˑ9η/ 2(ρ- ρ0 )ּg (16)

Так як величини η, g , ρ , ρ0 характеризують систему і від дисперсності не залежать, то радіус частинки можна розрахувати за наступною формулою

 r =K $\sqrt{Ʋсед}$ (17 )

Ця формула справедлива тільки за умов, при яких виконується закон Стокса, а саме:

* Частинки мають сферичну форму;
* Рухаються ламінарно, незалежно одна від одної зі сталою швидкістю;
* Тертя є внутрішнім або в’язке, коли межа ( поверхня ) руху частинки відносно середовища знаходиться в об’ємі дисперсійного середовища,

 а не співпадає з поверхнею розділу фаз ( зовнішнє тертя ).

 Для характеристики процесу седиментації використовують поняття константи седиментації – швидкість седиментації на одиничне прискорення:

 Sсед = mвід / В = Uсед / g .

 Константа седиментації вимірюється у секундах, але частіше використо-

вують так звану одиницю Сведберга : 10-13 с = 1S ( 1Cб ).

 Якщо частинки невеличкі і недуже сильно відрізняються по густині від

дисперсійного середовища, то їх самостійне осідання відбувається дуже повільно або не відбувається зовсім за рахунок протидії з боку дифузії.

 Значно збільшують швидкість седиментації у відцентровому полі, яке може

бути створене за допомогою центрифуги. Цей метод запропонував Думанський

і був розвинений в наукових працях Сведберга та його школи, дозволяє в даний час досягати прискорення до 105- - 106g і завдяки цьому седиментувати

не тільки колоїдні частинки, але і забезпечувати седиментаційний розподіл макромолекул різної маси.

 Uсед = mвідּω2 ּх ̸ В ,

де х – відстань, яку проходять частинки у відцентровому полі;

 ω – кутова швидкість обертів центрифуги : ω = 2πּ n ;

 n – число обертів за хвилину

 У відцентровому полі при постійному числі обертів центрифуги відстань х,

яку проходять частинки при седиментації збільшується за часом τ за експотен-

ційною залежністю:

 ln х ̸х0 =( mвід / В ) ּω2ּr ,

де х0  - початкова відстань частинок від центра обертання;

 ω - кутова швидкість обертання ротора центрифуги

Це рівняння дозволяє визначити радіус частинки:

 r =$\sqrt{9ηּln⁡(x/x}$0)/2(ρ –ρ0)

Розмір частинок ,що визначаються за допомогою центрифуг, повинен складати

0,05 – 1,0 мкм.

 Сучасні ультрацентрифуги мають швидкість обертів ротора до 75000 об/ хв.

За седиментацією частинок спостерігають за допомогою спеціального оптично-

го обладнання. Існує два метода контролю систем на різній відстані від вісі обертання:

* Швидкість седиментації визначають по тому, як змінюється градієнт

 показника заломлення, пропорційного концентрації ( шлирен - метод)

* За абсорбцію розчинів

В якості реєструючих пристроїв в деяких центрифугах використовують

фотопластинки.

 Дифузійно- седиментаційа рівновага

У процесі седиментації дисперсних систем відбувається зменшення концентрації частинок у верхніх шарах і збільшення в нижніх, тобто створюється градієнт концентрацій, який викликає дифузний потік Iдиф частинок у напрямі, протилежному потіку седиментації Iсед .

 Iсед = Uседּν , де ν –концентрація частинок ДФ

 Iдиф= - D$\left(\frac{dν}{dh}\right)$, де h – висота як міра термодинамічної стійкості

 Який же результат конкуренції Iсед  і Iдиф ? Можливі три варіанта:

1. Iсед/ Iдиф$\gg 1 $ тобто Iсед$\gg I$диф для даного варіанту

 4πּr3 (ρ –ρ0 )ּgּν/ 3В $\gg -$(kБּТ/ В)ּ$\frac{dν}{dh}$

Щоб виконувалося це співвідношення, значення Т і $\frac{dν}{dh}$ повинні мати малі зна-чення, а (ρ –ρ0 ) і ν – великі. В реальних умовах ці параметри змінювати складно, а радіус частинок в дисперсній системі змінюється у широкому інтер-

валі: від 10-9 до 10-4 м, саме радіус частинок є визначаючим. Встановлено, що

дане співвідношення виконується , коли r$\geq $10-5 м. В таких умовах дифузією

можна нехтувати, маємо *швидку седиментацію , а систему седиментаціно не-*

*стійку.*

1. Iсед / Iдиф$\ll 1,$ Iсед$\ll I$диф для даного варіанту маємо

4πּr3ּ(ρ –ρ0 )ּπּν/ 3В$\ll $ - (kБּT/ В )ּ$\frac{dν}{dh}$

Це співвідношення виконується коли Т і $\frac{dν}{dh}$ великі, а (ρ –ρ0 ) і ν – малі .

Але і в цьому випадку значне значення має радіус частинок. Доведено, що таке співвідношення виконується при r$\leq 10 $-7 м. В даному випадку можна

знехтувати седиментацією, а до рівномірного розподілу частинок по всьому

об’єму сосуда приведе дифузія, а дисперсна система переходе до стану седиментаційної стійкості.

1. Iсед / Iдиф$≈1, $ Iсед$≈$ Iдиф для даного варианту маємо

4πּr3ּ(ρ –ρ0 )ּgּν/ 3B $≈$- (kБּT/ B)ּ$\frac{dν}{dh}$

Даний варіант характеризує дифузійно-седиментаційну рівновагу. Вона може

наступити в золях через певний , а іноді дуже тривалий час.

Так як така рівновага відбувається при певному градієнті концентрацій, то в системі повинно встановится відповідний розподіл частинок дисперсної фази по висоті. Такий розподіл частинок характеризує гіпсометричний закон розпо-

ділу частинок ( закон Лапласса- Перрена-Больцмана)

 ln ν0 ̸νh =mвідּgּh /kБּ Т

Закон дозоляє визначати молекулярні маси частинок:

 ln ν0/νh = υ(ρ –ρ0 )ּgּh/ kБּT = mчаст(ρ –ρ0 )ּgּh /ρּkБּT =

 = mчастּNAּ(ρ – ρ0 )ּgּh/ RּTּρ = M /RּT(1-ρ0/ρ)ּgּh,

де M – молярна маса колоїдної частинки.

В даному випадку система седиментаційно стійка, але розподіл частинок не рівномірний, а рівноважний і спостерігається для частинок, радіус яких знаходиться в межах 10-7$<r<10$-5 м. Таким чином, седиментаційно-дифузійна рівновага характерна для микрогетерогенних систем. Історичне значення від-

повідного рівняння в тому, що за його допомогою вперше в історії науки було

знайдено значення важливішої константи молекулярно-кінетичної теорії-

число Авогадро. Воно може бути одержаним як кінетичним, так і термодина-

мічним шляхом. Закон анологічний барометричній формулі Лапласа для газів в атмосфері . Перрен у своїх класичних дослідах із суспензію частинок гумігута

з відомим радіусом r шляхом визначення під мікроскопом кількості частинок на двох різних рівнях розрахував за цим рівнянням значення NA=6,7ּ1023, дуже

близьке до сучасного. Така відповідність знайденого значення NA  зі значеннями, які були одержані незалежними методами доводить, що для колоїдних систем справедливі закони молекулярно –кінетичної теорії.

.