

4. Молекулярно-кінетичні явища в дисперсних системах

явища, обумовлені тепловим рухом атомів,
молекул, іонів:

- 1) броунівський рух
- 2) дифузія
- 3) осмос
- 4) седиментація
- 5) в'язкість

Кінетична енергія молекули (теплового руху)

$$E = \frac{m \cdot V^2}{2} = \frac{3}{2} kT$$

$k = 1,38 \times 10^{-23}$ Дж/град – константа Больцмана –
змінювання енергії однієї молекули при
змінюванні температури T на 1 градус

Кінетична енергія моля речовини

$$E = \frac{3}{2} kT \times N_A$$

$N_A = 6,02 \times 10^{23}$ 1/моль – число Авогадро –
кількість молекул у молі речовини;

$$k \times N_A = R = 1,38 \times 10^{-23} \times 6,02 \times 10^{23} = 8,31$$
$$[(\text{Дж/град}) \times (1/\text{моль}) = \text{Дж}/(\text{моль} \times \text{град})]$$

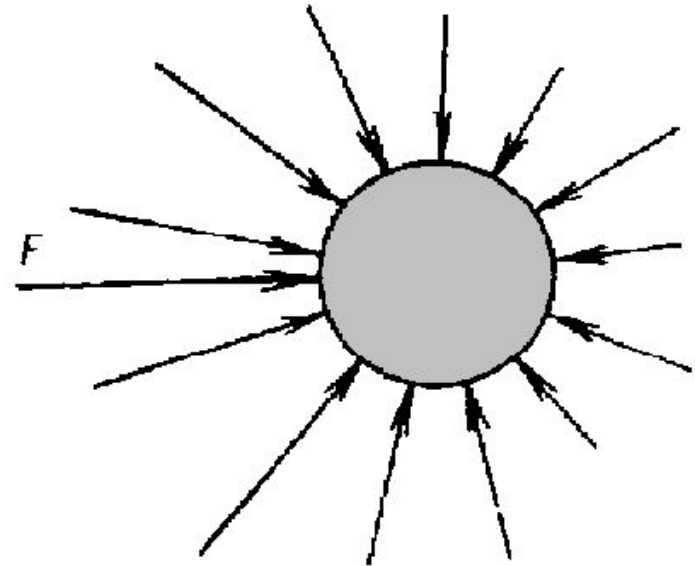
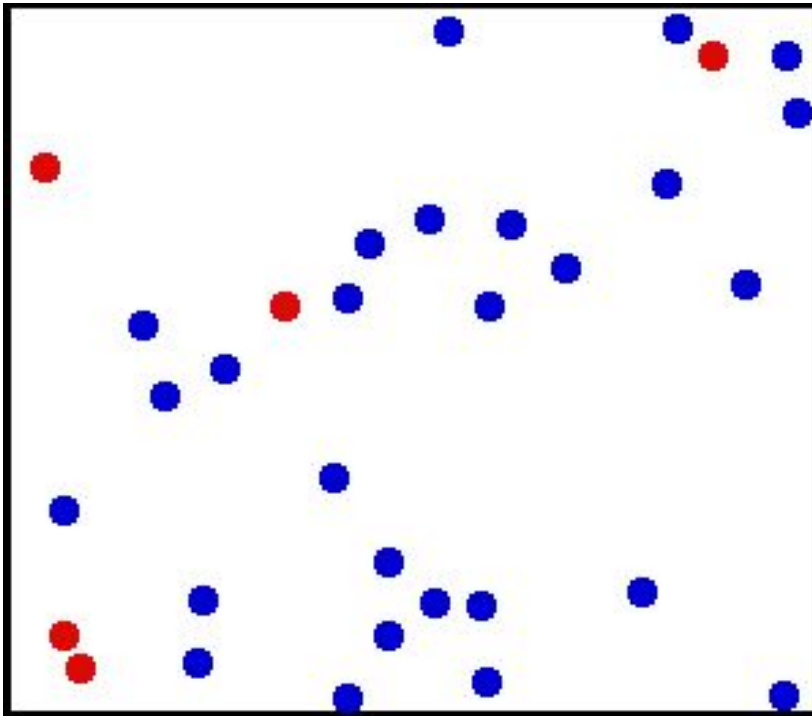
універсальна газова стала – змінювання енергії моля речовини при змінюванні температури T на 1 градус

Кінетична енергія моля речовини

$$E = \frac{3}{2} k N_A T = \frac{3}{2} R T$$

Броунівський рух

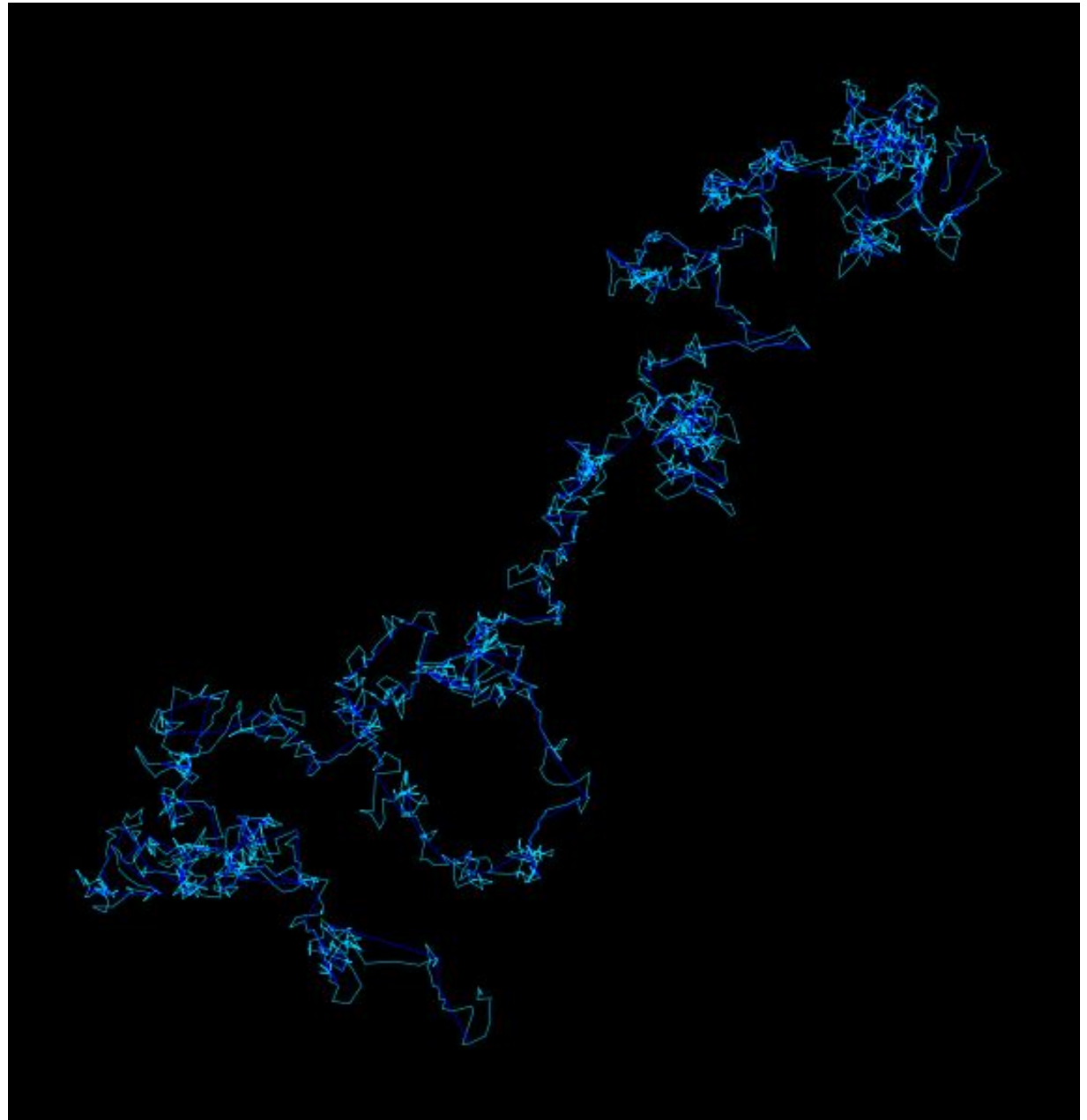
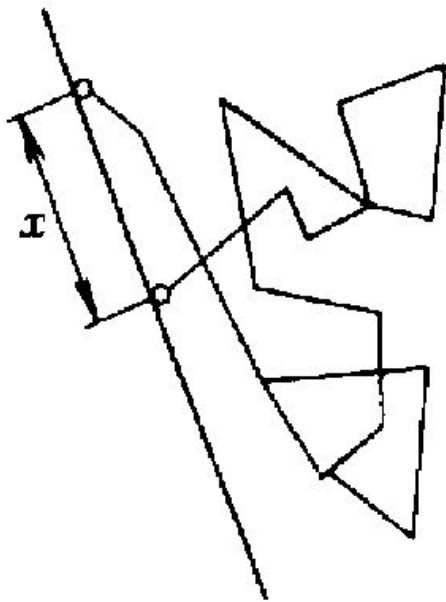
хаотичний рух часток або крапель дисперсної фази у рідкому або газоподібному дисперсійному середовищі під дією ударів молекул дисперсійного середовища



Відкрив Robert Brown, 1827 р.

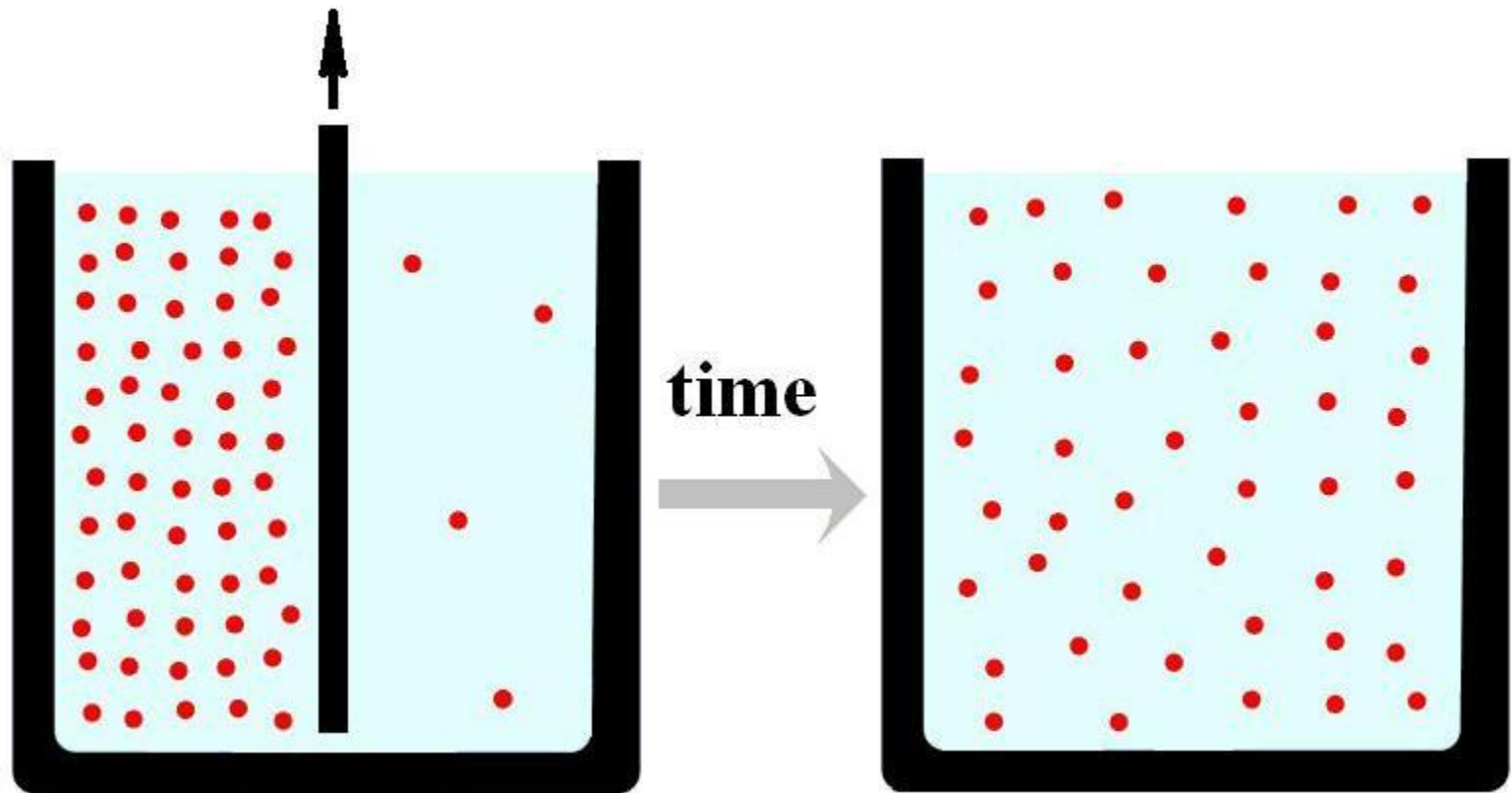
Надав математичний опис А.Ейнштейн, 1905 р.

Траєкторія броунівського руху



Дифузія

довільне перенесення речовини з області з більшою концентрацією в область з меншою концентрацією до їх вирівнювання



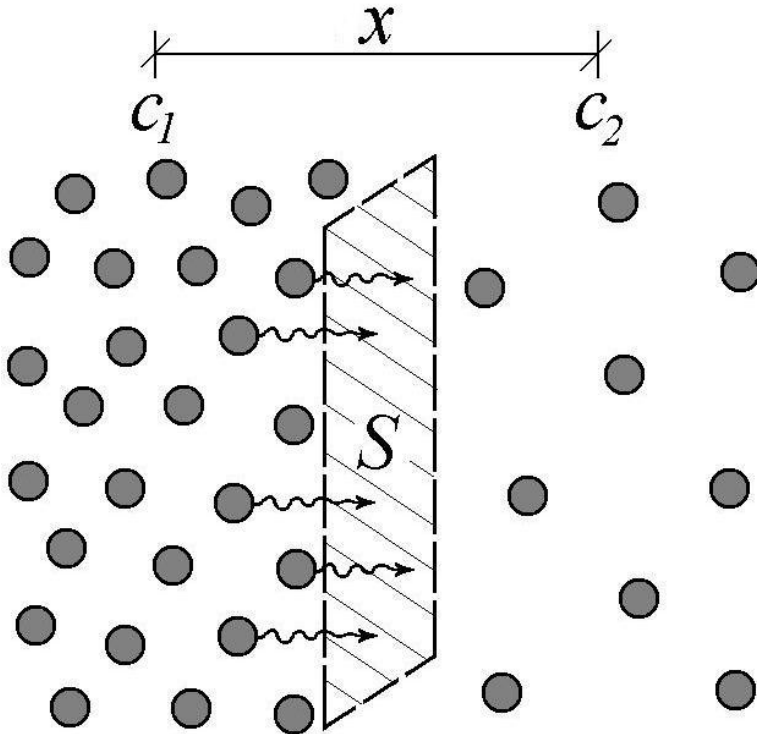
Закон Фіка

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

Густина дифузійного потоку речовини J (моль/(см² · с)) пропорційна градієнту концентрації dc/dx (моль/(м³ × м))

$$J = \frac{d}{dS} \frac{dm}{dt}$$

J – швидкість дифузії речовини dm/dt (моль/с) через одиницю площі d/dS (м²)



$$\frac{m}{St} = -D \frac{\Delta c}{x}$$

D – коефіцієнт дифузії – кількість речовини, яка дифундує за одиницю часу через одиницю площі при одиничному градієнті концентрації:

$$D = \frac{mx}{\Delta c St} = \left[\frac{\text{моль} \cdot \text{м}}{\text{м}^2 \cdot \frac{\text{моль}}{\text{м}^3} \cdot \text{с}} = \frac{\text{м}^4}{\text{м}^2 \cdot \text{с}} = \frac{\text{м}^2}{\text{с}} \right]$$

Коефіцієнти дифузії D різних часток в різних середовищах

Частки	$D, \text{м}^2/\text{с}$
молекули в газах	1×10^{-4}
іони в розчинах	1×10^{-8}
молекули в розчинах	1×10^{-9}
колоїдні частки	1×10^{-10}
атоми в твердих тілах	1×10^{-12}

Дифузія в пористих середовищах

$$J = -D^* \frac{dc}{dx}$$

D^* – ефективний коефіцієнт дифузії:

$$D^* = a_1 a_2 a_3 D$$

a_1, a_2, a_3 – параметри, що враховують:

a_1 – хвилястість капілярів;

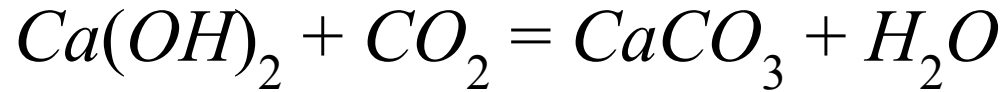
a_2 – вплив стінок капілярів;

a_3 – зменшення дифузійного потоку (площі перерізу) твердою фазою системи

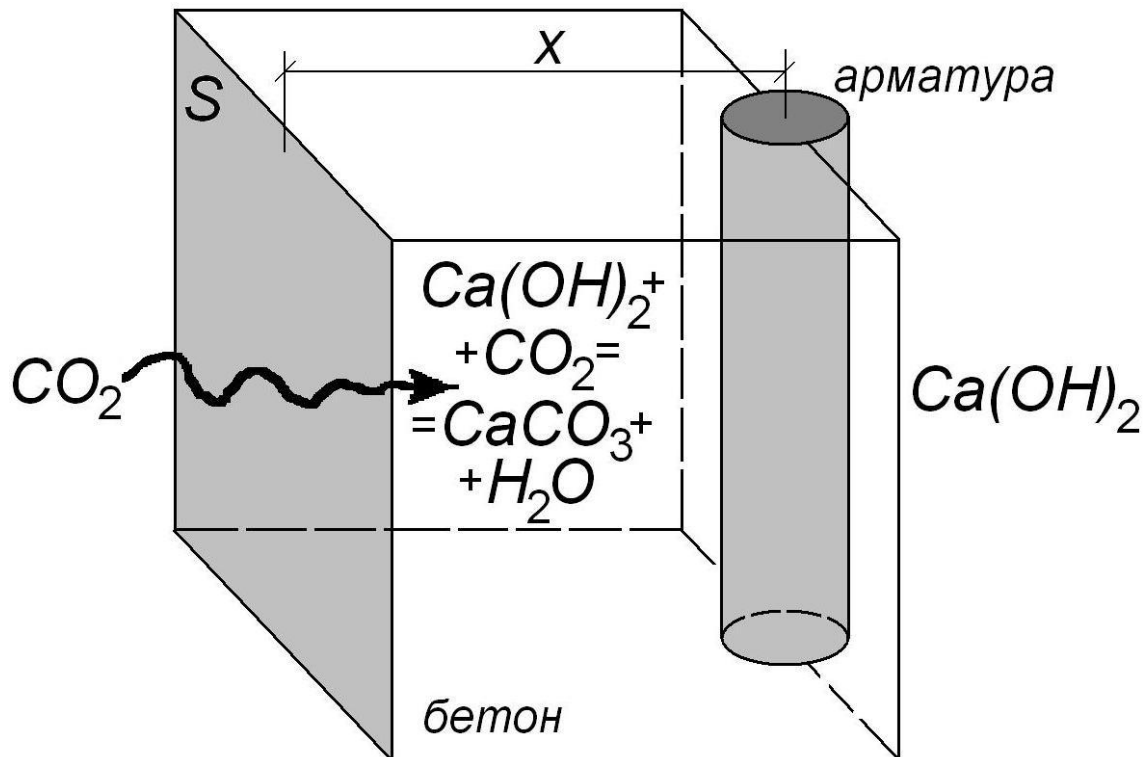
Прояви дифузії при виготовленні та експлуатації будівельних матеріалів і конструкцій:

- спікання кераміки;
- проникнення агресивних речовин в матеріал і винос продуктів корозії:
- проникнення вуглекислого газу при карбонізації бетону;
- проникнення хлоридів при хлоридній корозії арматури;
- проникнення сульфатів при сульфатній корозії бетону і т.п.

Карбонізація бетону



- призводить до втрати бетоном захисних властивостей;
- CO_2 проникає у бетон за механізмом дифузії;
- карбонізація розповсюджується фронтом;
- при досягненні фронтом арматури починається її корозія



Корозія арматури після нейтралізації бетону захисного шару



Корозія арматури після нейтралізації бетону захисного шару



Довговічність залізобетонної конструкції –
тривалість карбонізації захисного шару t

$$\frac{m}{St} = D * \frac{c}{x}$$

$$t = \frac{mx}{D * cS}$$

m – кількість CO_2 , що поглинається захисним шаром:

$$m = m_0 x S$$

m_0 – реакційна здатність бетону – максимальна кількість CO_2 , що поглинається одиницею об'єму бетону:

$$m_0 = 0,4 C_p f = 0,4 C \cdot 0,6 \cdot 0,6 = 0,144 C$$

C – вміст цементу в 1 см^3 бетону, г/см^3 ;

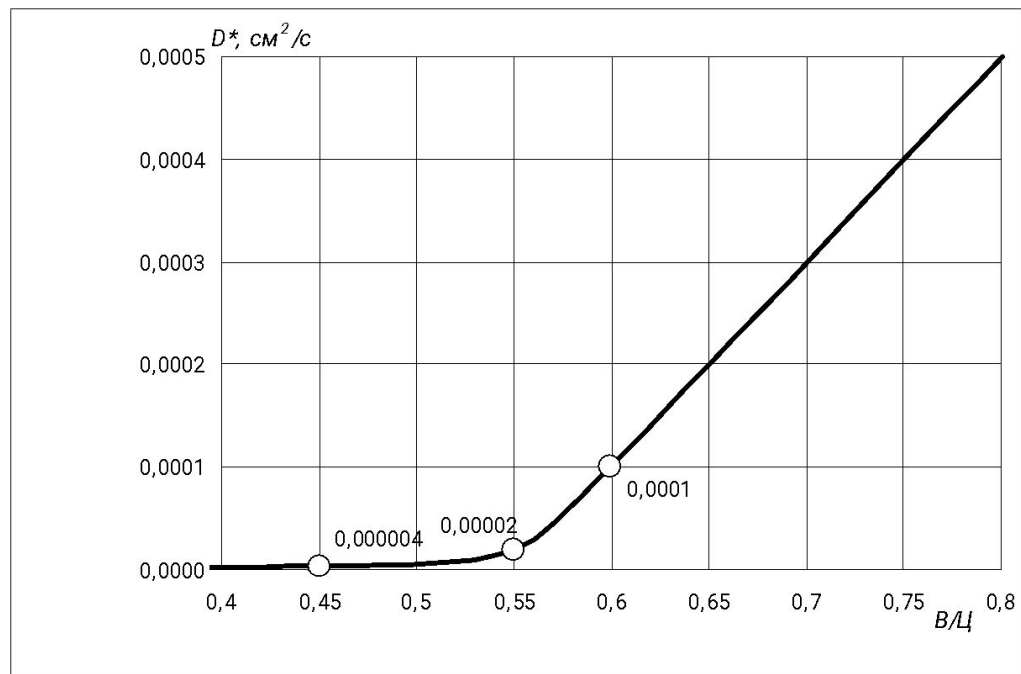
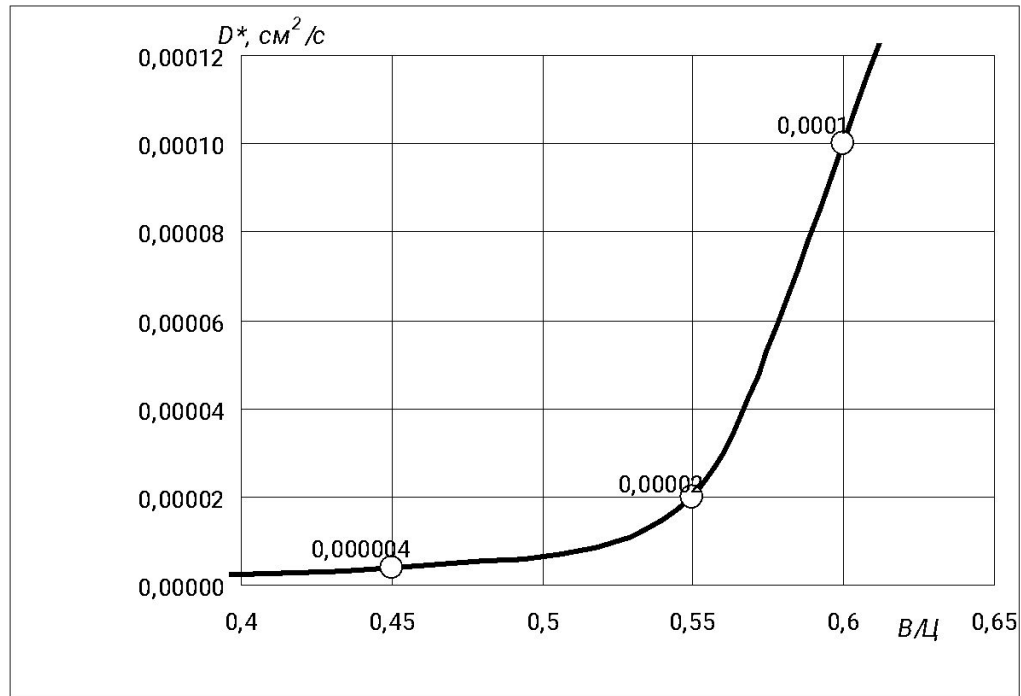
p – вміст CaO у цементі, відн.од., 0,6;

f – доля CaO , що бере участь у карбонізації, 0,6

$$t = \frac{m_0 x S x}{D^* c S} = \frac{m_0 x^2}{D^* c}$$

Ефективний коефіцієнт дифузії D^*

Бетон про- никності:	B/C , не більше	$D^* \times 10^4$, $\text{см}^2/\text{с}$, не більше
особливо низької	0,45	0,04
пониженої	0,55	0,2
нормальної	0,6	1



Задача:

Визначити тривалість t карбонізації захисного шару товщиною $x = 1$ см (довговічність конструкції):

1) бетону низької міцності з витратою цементу
 $\rho = 200$ кг/м³, $B/\rho = 0,7$;

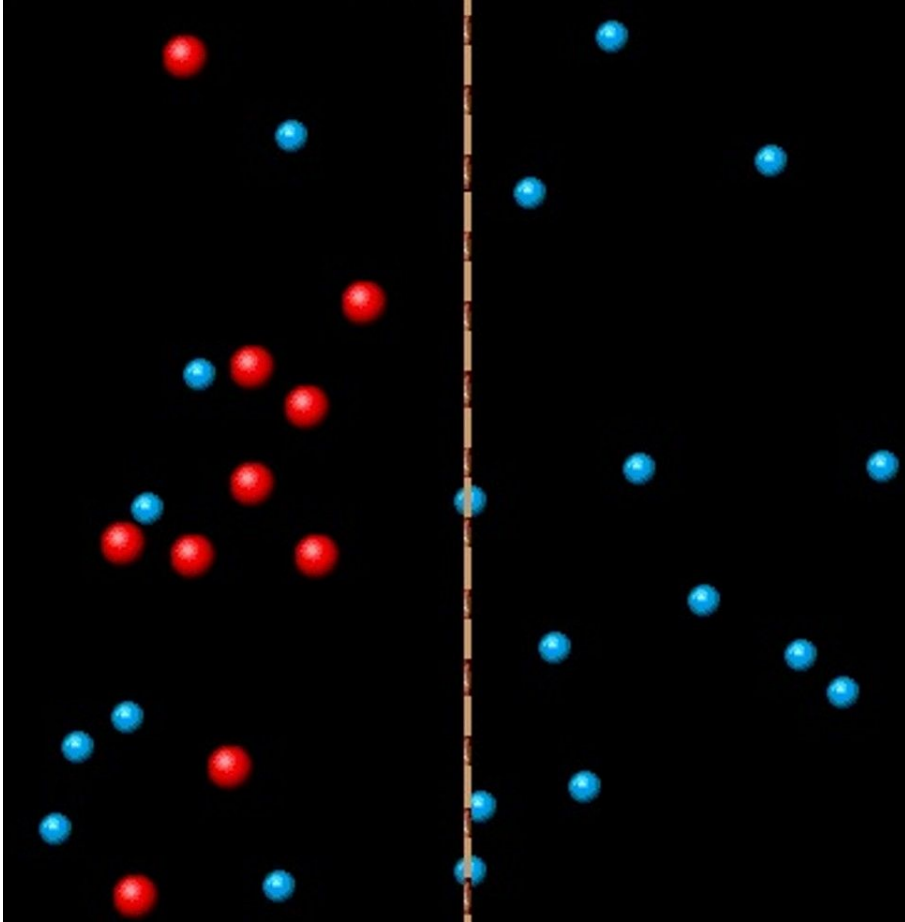
2) бетону плит БМП з витратою цементу
 $\rho = 493$ кг/м³, $B/\rho = 0,36$.

Концентрація CO_2 в атмосферному повітрі
 $c = 600$ мг/м³

Т а б л и ц а Г.6 - Требования к защитному слою бетона железобетонных конструкций, эксплуатирующихся при воздействии газообразных агрессивных сред

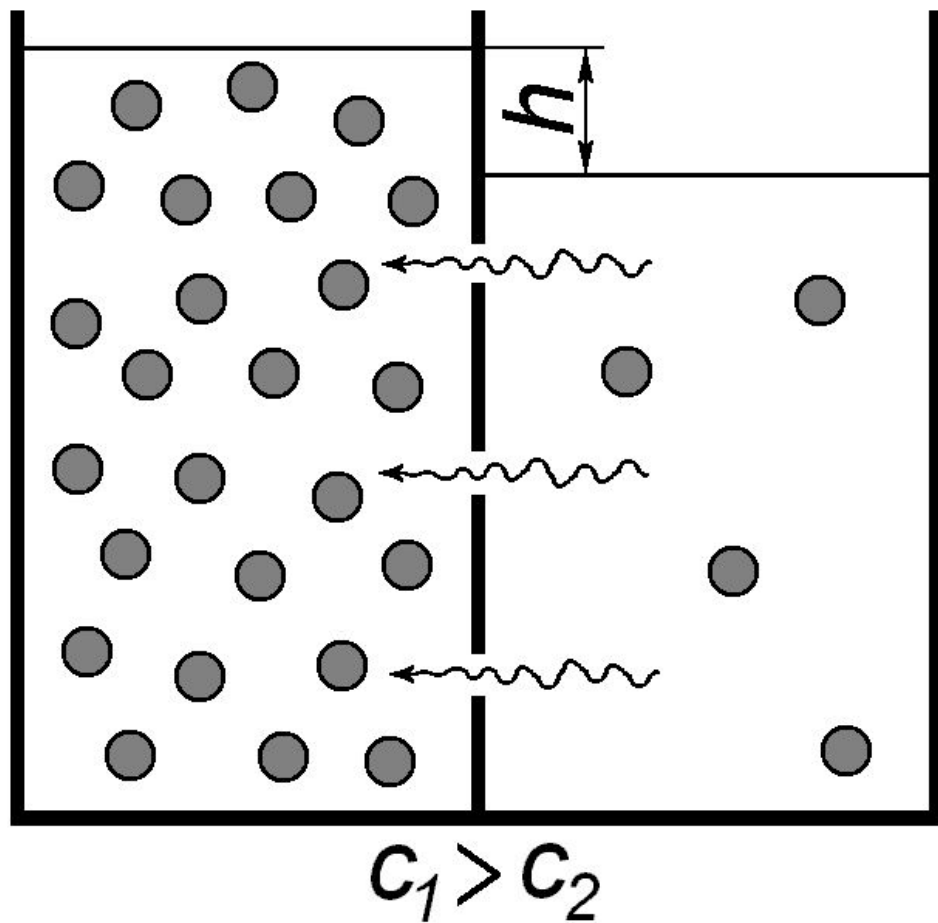
Концентрация углекислого газа в воздухе, мг/м ³	Толщина защитного слоя, мм	Максимально допустимая величина коэффициента диффузии $D \cdot 10^4$, см ² /с, углекислого газа в бетоне железобетонных конструкций со сроком эксплуатации, лет		
		20	50	100
До 600	10	1,14	0,45	0,23
	15	2,57	1,03	0,51
	20	4,57	1,83	0,91
От 600 до 6000	10	0,26	0,10	0,05
	15	0,46	0,18	0,09
	20	0,71	0,28	0,14
П р и м е ч а н и е - Диффузионную проницаемость бетона для углекислого газа определяют по [4].				

Осмос



Осмос – одностороння дифузія розчинника в розчин крізь напівпроникну перегородку від меншої до більшої концентрації розчиненої речовини

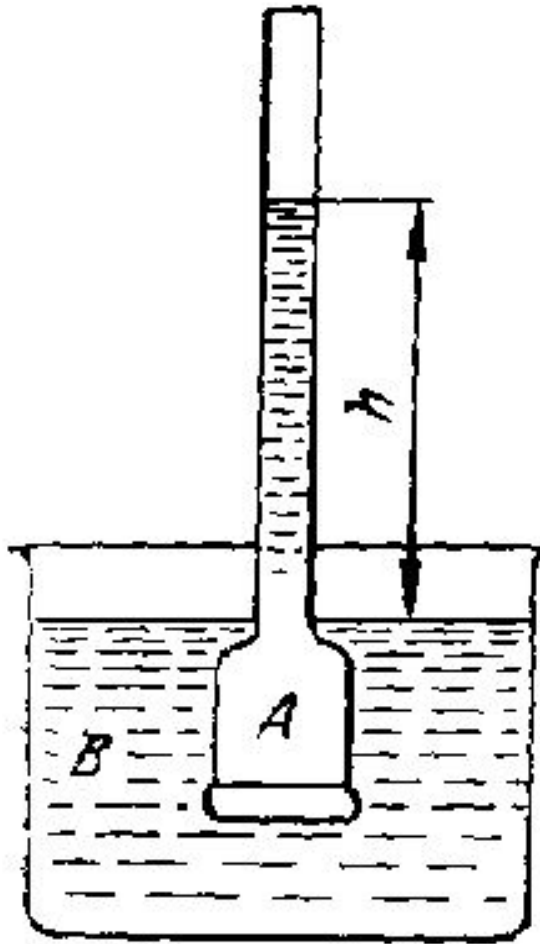
Осмос



Осмотический
Тиск

$$p_{осм} = \Delta cRT$$

Осмометр



$$p_{осм} = \rho g h$$

$$\rho g h = \Delta c R T$$

$$\Delta c = \frac{\rho g h}{R T}$$

Задача

Капіляри бетону і цементного каменю заповнені:

1) розчином $Ca(OH)_2$ концентрацією 0,02 Моль/л
(природний стан бетону);

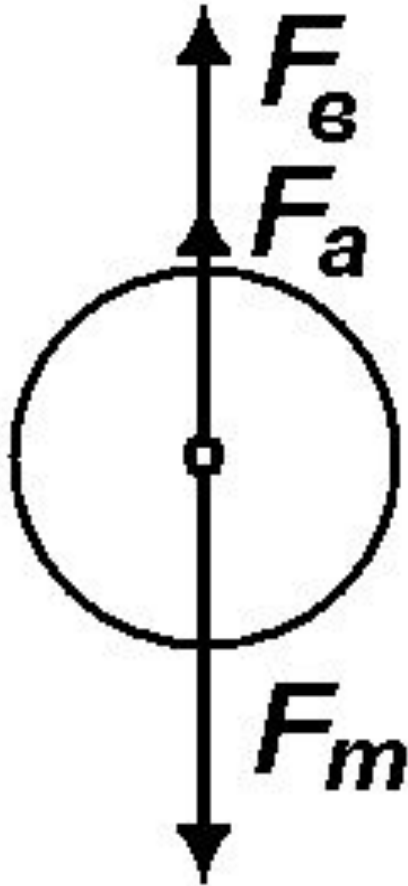
2) розчином $NaCl$ концентрацією 359 г/л
(після посипання сіллю як антиобморожувачем)

Визначити осмотичний тиск в капілярах бетону
при його контакті з чистою водою при температурі 20°C.
Порівняти величину осмотичного тиску з міцністю
на розтяг бетону класу В15

Седиментація

Седиментація – порушення рівномірного розподілу часток дисперсної фази в об'ємі, наприклад, їх осідання в суспензії

$$F_e + F_a - F_m = 0$$



$F_e = 6\pi\eta r v$ – в'язкісний
опір (закон Стокса)

$F_a = 4/3 \pi r^3 \rho_1 g$ –
архімедова сила

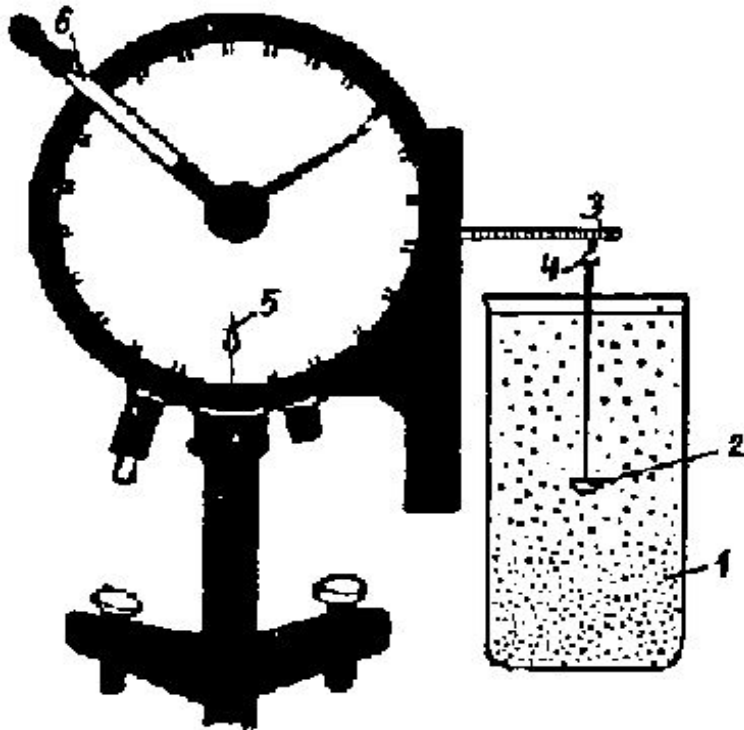
$F_m = 4/3 \pi r^3 \rho_2 g$ – сила
ваги

$$r = \sqrt{\frac{9\eta v}{2(\rho_2 - \rho_1)g}}$$

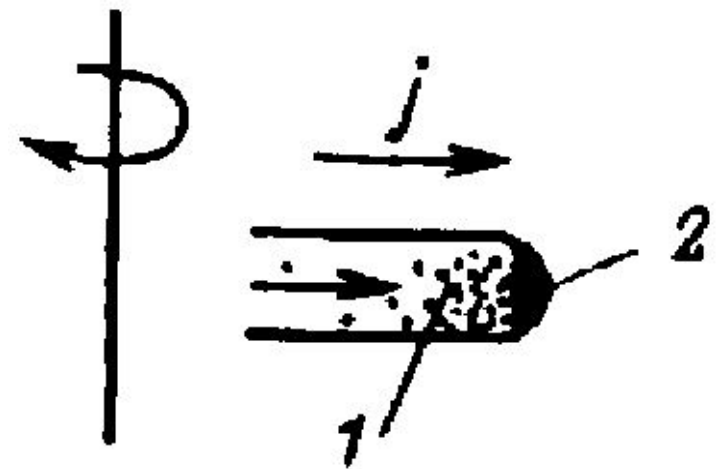
$$C = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot g}} \quad r = C \cdot \sqrt{v},$$

Седиментаційний аналіз

Гравітаційний



Відцентровий



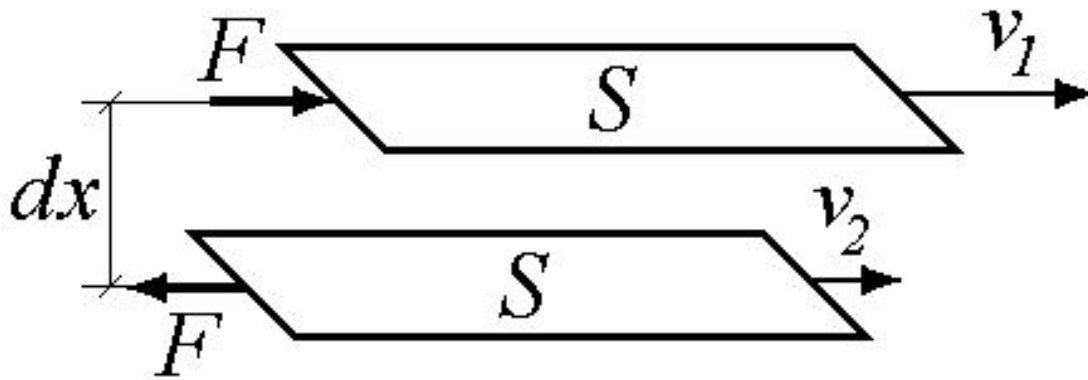
$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot v}{2 \cdot (\rho_1 - \rho_2) \cdot j'}}$$

j – відцентрове прискорення, м/с^2

В'язкість

В'язкість – здатність рідини опиратись течії – взаємному переміщенню шарів

Закон Ньютона



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

Сила тертя між шарами рідини, що рухаються, яка припадає на 1 м^2 поверхні, пропорційна градієнту швидкості.

В'язкість (коефіцієнт в'язкості) – сила тертя між шарами рідини, що рухаються, яка припадає на 1 м² поверхні, та при градієнті швидкості, який дорівнює одиниці:

$$\eta = \frac{F \cdot dx}{S \cdot dv} = \left[\frac{H \cdot m}{m^2 \cdot m/c} = \frac{H}{m^2} \cdot c = Pa \cdot c \right]$$

В'язкісний опір руху кулі в рідині (закон Стокса):

$$F = 6\pi\eta r v$$

В'язкісний опір руху рідини трубопроводом:

$$\frac{F}{l} = 2\pi\eta r \cdot \frac{dv}{dx}$$