

Молекулярно-кинетические свойства

Отражают молекулярные свойства, обусловленные кинетической энергией движения частиц и молекул (тепловым движением).

- Диффузия
- Броуновское движение
- Осмоз
- Седиментационное равновесие
- Седиментационный анализ

Диффузия

В основе диффузии лежит градиент концентраций. Скорость диффузии тем меньше, чем больше размеры диффундирующих частиц.

Коэффициент диффузии D на 3-5 порядков ниже чем у молекул и ионов ($D=10^{-5}$ см²/с – у ионов, молекул; $D=10^{-7}$ - 10^{-9} см²/с – у коллоидных частиц).

Диффузия зависит:

- ❖ От размеров частиц дисперсной фазы (с увеличением размеров частиц скорость диффузии уменьшается).
- ❖ От свойств дисперсионной среды (в газе D выше, чем в жидкостях и твердых телах).
- ❖ От температуры (с повышением температуры D увеличивается).

Уравнение Эйнштейна:

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r}; \frac{R}{N_A} = K_B; D = \frac{K_B T}{6\pi\eta r} \Rightarrow r = \frac{K_B T}{6\pi\eta D}$$

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

Применение:

- ✓ Дубление кожи
- ✓ Адгезия, адсорбция материалов, сварка, паяние.
- ✓ Всасывание продуктов питания в организм.

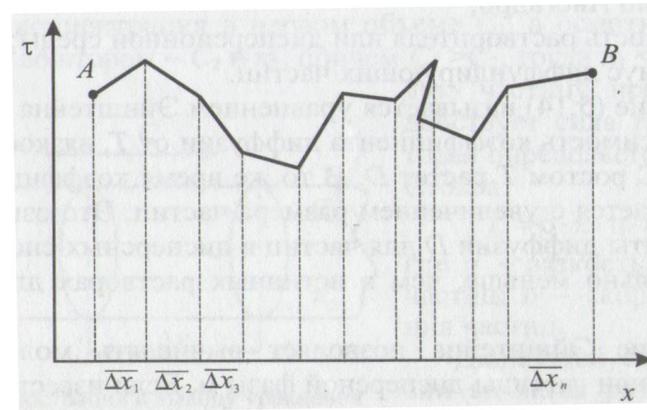
Броуновское движение

Движение молекул дисперсионной среды первично, а частиц дисперсной фазы – вторично.

Движение частиц принято характеризовать с помощью броуновской площадки (среднего квадратичного сдвига Δx). Эта величина доступная измерению и представляет собой изменение координаты частицы за определенное время.

$$\overline{\Delta x} = \sqrt{\frac{(\Delta x_1)^2 + (\Delta x_2)^2 + (\Delta x_3)^2}{n}}$$

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



Формула Эйнштейна-Смолуховского (+Сведберг):

$$\overline{\Delta x}^2 = \frac{1}{3} \tau \frac{K_B T}{\pi \eta r}.$$

Связь диффузии и броуновского движения.



Осмоз

Движение растворителя через полупроницаемую перегородку (мембрану) из растворителя в раствор (или из разбавленного раствора в концентрированный), т.е. из раствора меньшей концентрации в раствор с большей концентрацией.

Обычно движущей силой осмоса считают разность химических потенциалов растворителя в чистом растворителе и в растворе:

$$\mu_{p-ля} > \mu_{p-ля}^{p-p} \Delta\mu < 0 \quad \pi \sim \frac{1}{r^3} \quad \pi_{к.р.} \ll \pi_{ист.р-ра}$$

$$\pi V = nRT; \quad \pi = \frac{n}{V} RT;$$

$\pi = CRT$ – уравнение Вант – Гоффа,

$$C \left[\frac{\text{моль}}{\text{л}} \right], \quad v = CN_A = \frac{\text{молекул}}{\text{л}}$$

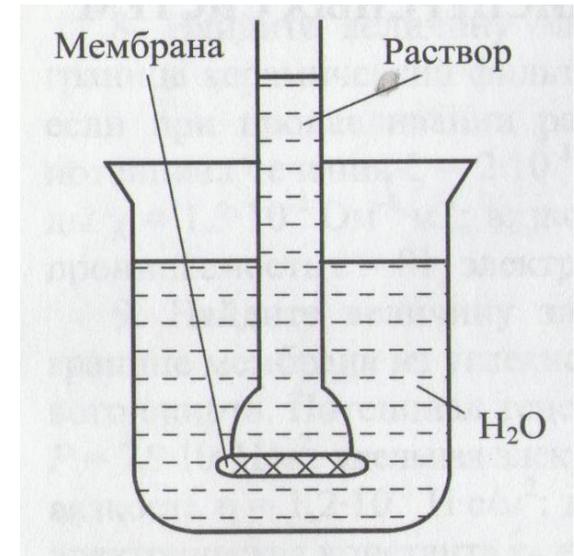
$$\pi = vK_B T, \quad \frac{R}{N_A} = K_B,$$

$$K_B = 1,38 \cdot 10^{-23}, \quad v_{кр.} \ll v_{ист.р-ра}$$

Пр(*T.к. больше размеры при одинаковой весовой концентрации*)

✓ Мембранные технологии очистки

В основе лежит способность частиц и макромолекул не проходить через полупроницаемую мембрану (низкомолекулярные ионы и молекулы(малые размеры пор)).



Седиментационное равновесие

Седиментацией называется осаждение частиц под действием силы тяжести. Оценить седиментационную или кинетическую устойчивость дисперсной системы можно сравнивая поток диффузии j_D и противодействующий ему поток седиментации j_S .

$j_S = j_D$ - седиментационно-диффузионное равновесие

Закон распределение частиц по высоте h

$$\frac{mgh}{K_B T} = \ln \frac{v}{v_0} \Rightarrow v = v_0 e^{-\frac{mgh}{K_B T}}$$

Гипсометрический закон Лапласа

$$\text{– Перрена (барометрический закон)} h = \frac{K_B T \ln \frac{v}{v_0}}{gm}$$

$$m = \frac{K_B T \ln \frac{v}{v_0}}{gh} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) \text{ – определение размеров частиц}$$



Седиментация - оседание частиц под действием сил тяжести

Диффузия частиц – перемещение частиц из слоя, где их концентрация больше в слой, где концентрация меньше.

$$V_{\text{сед}} = \frac{2g(\rho_1 - \rho_0)r^2}{9\eta}$$

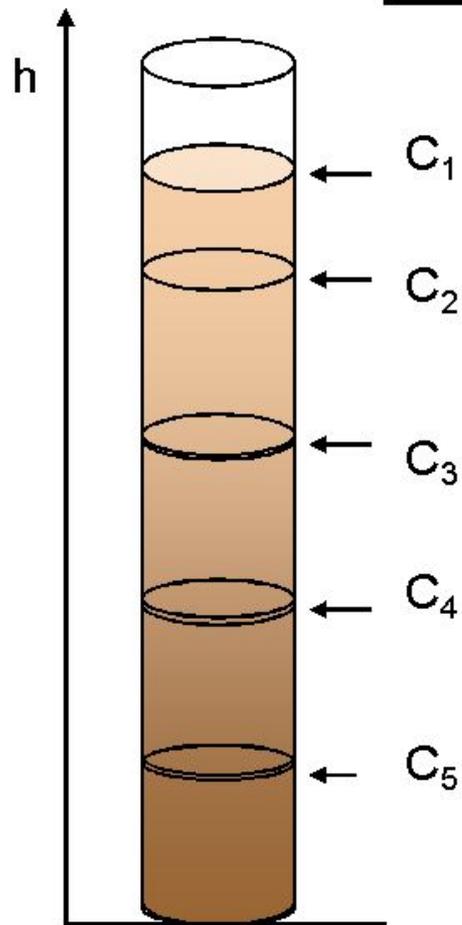
$$V_{\text{диф.}} = -D \frac{dc}{dx}$$

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

1. \Rightarrow осадок

2. \Rightarrow частицы равномерно распределены по всему объёму дисперсионной среды

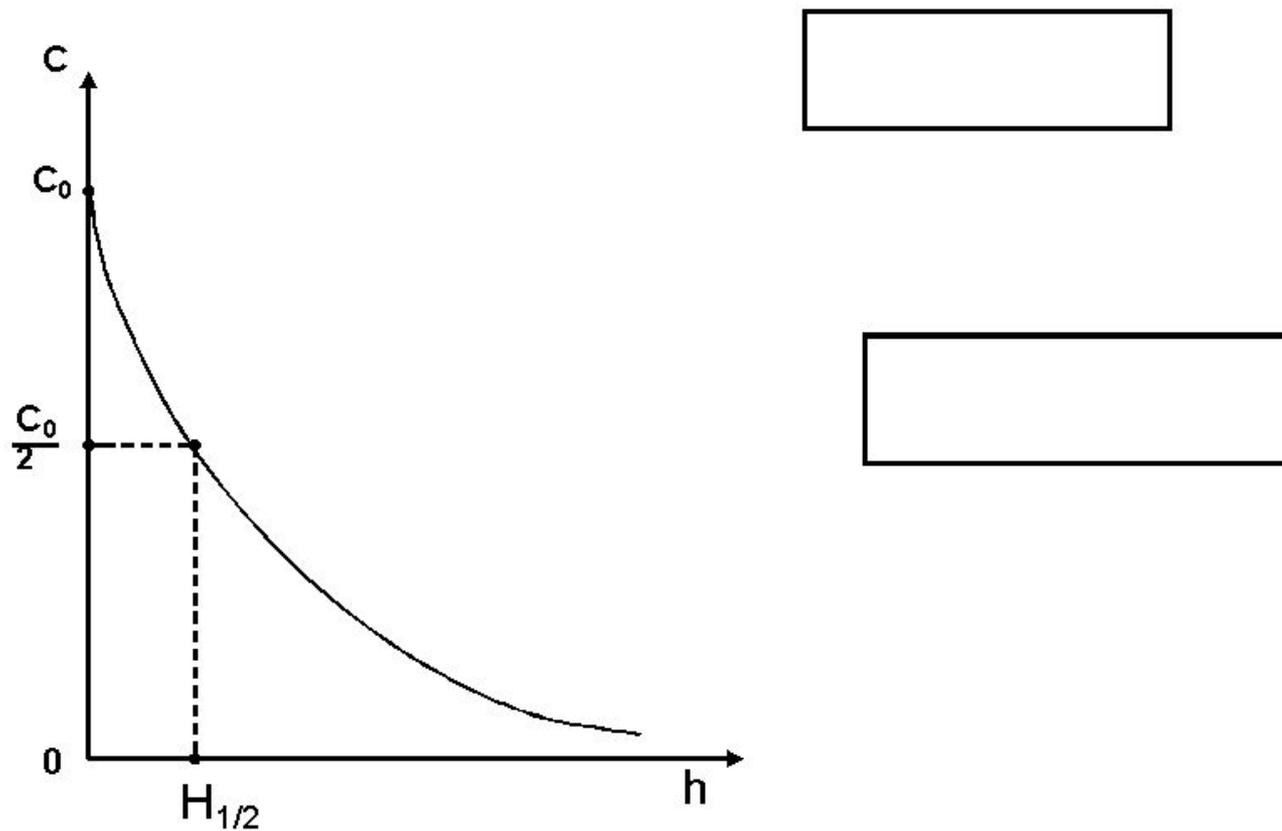
седиментационно-диффузное равновесие



$$V_{\text{диф.}} \approx V_{\text{сед.}}$$

$$C = C_0 e^{-\frac{vg(\rho_1 - \rho_0)h}{kT}}$$

Седиментационно – диффузное равновесие



Седиментационный анализ

$P=f$ – Закон Стокса.

$f = B \cdot v = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$ - сила вязкого сопротивления среды.

$P = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g$ - сила осаждения частицы шарообразной формы.

$\frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot v$ - закон Стокса для шарообразной частицы.

$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot v}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}} = k \cdot \sqrt{v}$ - выражение для радиуса r частицы.

$k = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}}$ - константа седиментации.

$r = k \cdot \sqrt{v} = k \cdot \sqrt{\frac{H}{\tau_1}}$ - выражение для радиуса r частицы через высоту столба суспензии H и время полного осаждения частиц t .



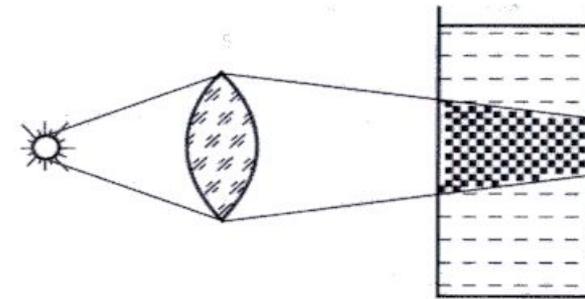
Оптические свойства

Оптические свойства зависят от размеров частиц. Для средне- и грубо дисперсных возможно рассеяние света, преломление, отражение и поглощение света. В высокодисперсных – только рассеяние (опалесценция).

- Рассеяние света
- Поглощение света
- Оптические методы анализа

Рассеяние света в дисперсных системах

Эффект Тиндаля: дисперсная система содержит мелкие взвешенные частицы дисперсной фазы, показатель преломления которой отличается от показателя преломления дисперсионной среды.



Конус Тиндаля

$$I_p = K \cdot I_0 = \frac{24 \cdot V^3 \cdot v^2}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot I_0$$

-уравнение *Релея* для сферических и непроводящих частиц

$C = V \cdot v \cdot \rho$ -весовая концентрация

$$I_p = \frac{24\pi^3 V C}{\lambda^4 \rho} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot I_0$$

-уравнение *Релея*



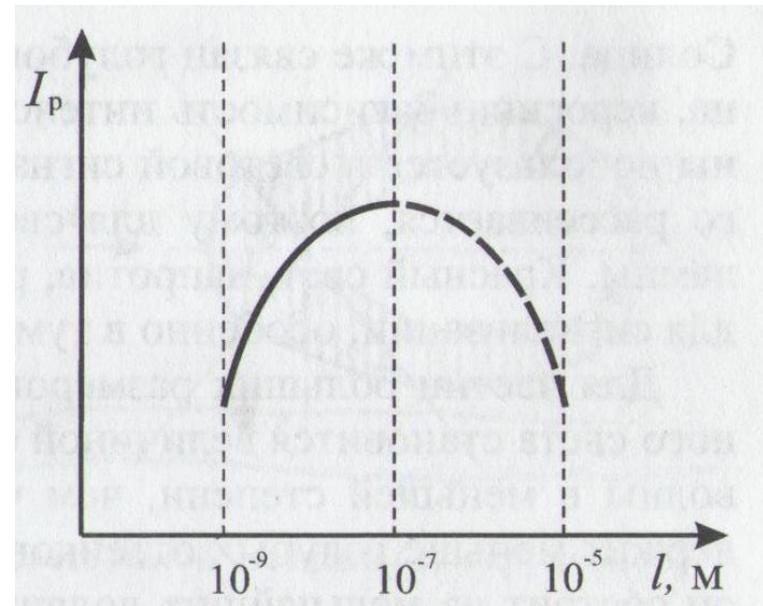
Рассеяние света в дисперсных системах

1) $I_p \sim C$

2) $I_p \sim V \left(\frac{4}{3} \pi r^3 \right) \partial o l = 10^{-7} \text{ м}$

3) $I_p \sim \frac{1}{\lambda^4} \quad (16I_{Kp} = I_{\phi}, \text{ т.к. } \lambda_{Kp} = 2\lambda_{\phi})$

4) $I_p \sim \left(\frac{n_i^2 - n_0^2}{n_i^2 + 2n_0^2} \right)^2$



Поглощение света

Поглощение света - это явление индивидуальное и селективное. Индивидуальное потому, что оно зависит от химических свойств данного вещества, а селективное потому, что всякая система поглощает только определенную часть спектра, то есть свет определенной длины волны.

В любой дисперсной системе имеются два поглощающих вещества: дисперсная фаза и дисперсионная среда.

$$I = I_0 e^{-Kl}$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = D = \frac{1}{2,3} K \cdot l$$

$$D = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

закон Ламберта Бера

$I = I_0 e^{-(K+K')l}$ -закон Ламберта Бера (в системах с проводящими частицами)

$$\tau = \frac{1}{l} \ln \frac{I_0}{I} \quad - \text{ мутность}$$

$$D = \frac{1}{2,3} \tau \cdot l \quad - \text{связь между оптической плотностью } D \text{ и мутностью } \tau$$



Оптические методы анализа

Светорассеяние лежит в основе оптических методов анализа дисперсных систем. Это наиболее распространенные методы исследования концентрации, размера, формы и структуры дисперсной фазы. Эти методы незаменимы для получения информации о быстропротекающих процессах без отбора пробы и химического анализа.

Делятся оптические методы анализа на:

- Нефелометрия
- Турбидиметрия
- Ультрамикроскопия



Нефелометрия

Нефелометрия (от греческого слова "nefo" облако) основана на использовании уравнения Релея: $I_p = K \cdot C \cdot V$.

Для стандартного раствора $I_p = KC_1 V h_1$

Для исследуемого раствора $I_p = KC_2 V h_2$

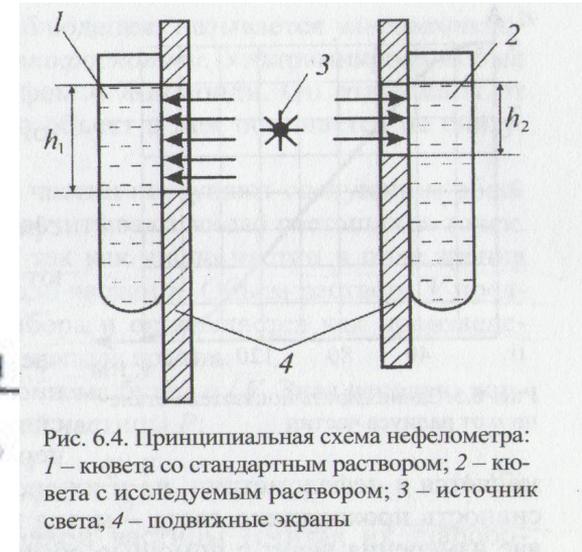
$$KC_1 V h_1 = KC_2 V h_2 \quad \frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1} \quad \Rightarrow C_2 = \frac{C_1 h_1}{h_2}$$

или

При условии равенства концентраций:

$$K_1 C V_1 h_1 = K_2 C V_2 h_2 \quad \Rightarrow \frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1} \quad \Rightarrow V_2 = \frac{V_1 \cdot h_1}{h_2} \quad \Rightarrow V_2 = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}}$$

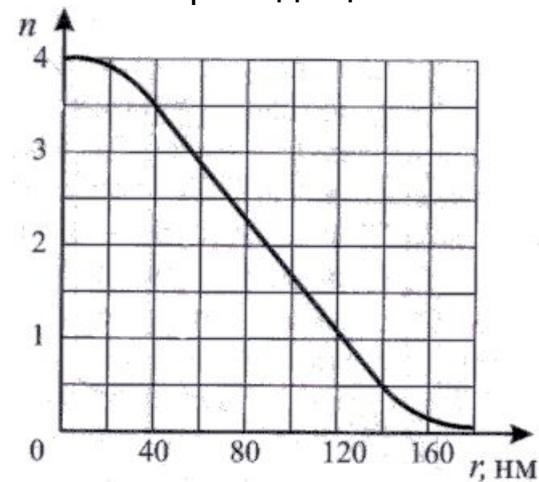


Турбидиметрия

Турбидиметрия – способность частиц ослаблять интенсивность проходящего света.

$$I_p \sim \frac{1}{\lambda^n} \quad (n = 4 \div 0)$$

Характер зависимости n от размера частиц r определен Геллером эмпирически



Зависимость показателя степени n от радиуса частиц

Пользуясь зависимостью $n=f(r)$, можно определить средний размер частиц. Для этого применяют так называемый метод спектра мутности, в котором измеряют оптическую плотность (мутность) системы при нескольких длинах волн λ и находят величину n по углу наклона прямой $\ln D = f(\ln \lambda)$.

$$D = k\lambda^{-n} \Rightarrow \ln D = n \ln \lambda$$



Ультрамикроскопия

Ультрамикроскопия – определение наличия частиц, их размеров и концентрации при рассмотрении дисперсной системы под микроскопом.

Для определения размеров частиц поступают следующим образом: в поле зрения окуляра подсчитывают число светящихся точек. Подсчет ведут несколько раз, так как число частиц в поле зрения меняется. Находят среднее число частиц n . Объем раствора V представляет собой константу прибора и определяется как произведение площади окуляра на глубину поля зрения.

$$P = \frac{C}{n/V} = \frac{C \cdot V}{n} \quad \text{- вес одной частицы}$$

$$P = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad \text{- вес одной частицы (шарообразной)}$$

$$\frac{C \cdot V}{n} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot \rho$$

$$r = K \cdot \sqrt[3]{\frac{C \cdot V}{n \rho}}; \quad \text{- размер частицы}$$

$$K = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}} \quad \text{- постоянная величина}$$



Структурно-механические свойства дисперсных систем

Это комплекс механических свойств (вязкость, пластичность, упругость, прочность), связанных с образованием структуры. Структурообразование это вариант коагуляции при большой концентрации д.ф.

Изучением связи структуры и механических свойств занимается **физико-химическая механика** (П.А.Ребиндер)

Изучаются механические свойства по проявлению деформации под действием внешних напряжений (методами **реологии**) – науки о деформации и течении.

- **ТИПЫ СТРУКТУР**
- **СВОЙСТВА КОАГУЛЯЦИОННЫХ СТРУКТУР**
- **РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**



Типы структур

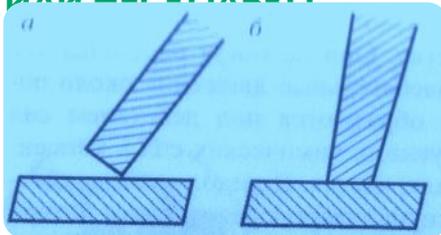
В зависимости от природы действующих сил различают:

Коагуляционные структуры

- НАЛИЧИЕ КОНТАКТА МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ ЗА СЧЕТ СИЛ ВАН-ДЕР-ВААЛЬСА.
- КОНТАКТ ИДЕТ ЧЕРЕЗ ПРОСЛОЙКУ СРЕДЫ (ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА СОХРАНЯЕТСЯ)
- ЯВЛЯЮТСЯ ОБРАТИМЫМИ (СПОСОБНЫ ВОССТАНАВЛИВАТЬ СТРУКТУРУ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОГО

Точечные и точечно-фазовые контакты

- ХАРАКТЕРИЗУЮТСЯ НАЛИЧИЕМ КОНТАКТОВ ПЛОЩАДЬЮ В ОДИН ИЛИ НЕСКОЛЬКО



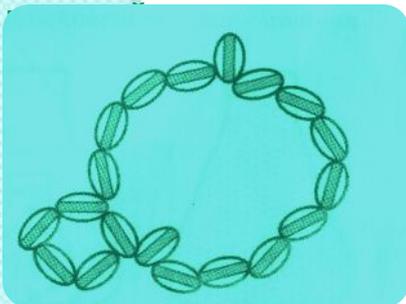
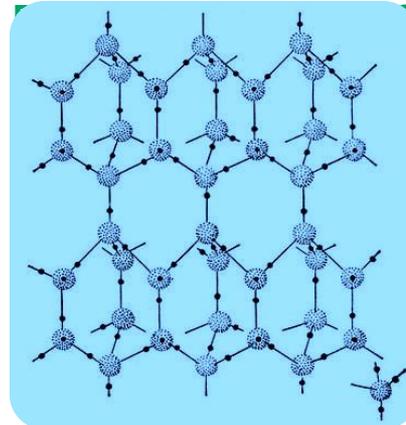
1-10 атомов
точечные

100-1000 атомов
фазовые

Виды контактов

Конденсационно-кристаллизационные структуры

- СУЩЕСТВУЕТ ХИМИЧЕСКОЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ МЕЖДУ ЧАСТИЦАМИ
- ЧАСТИЦЫ И ПРОСЛОЙКИ СРЕДЫ ПРЕДСТАВЛЯЮТ ОДНУ ФАЗУ (ПОВЕРХНОСТЬ РАЗДЕЛА НЕ СОХРАНЯЕТСЯ)
- ЯВЛЯЮТСЯ НЕОБРАТИМЫМИ (НЕ ВОССТАНАВЛИВАЮТСЯ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОГО

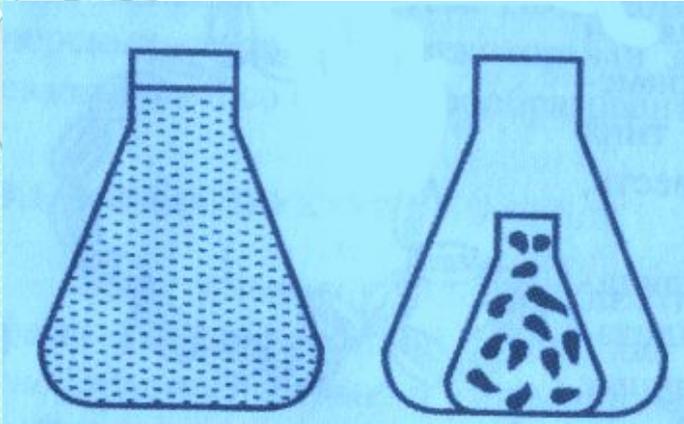


Синерезис
(выделение дисперсионной среды)



Свойства коагуляционных структур

СИНЕРЕЗИС – СТАРЕНИЕ СИСТЕМЫ.



Наблюдается:

- В технологических процессах (например, изготовление кондитерских изделий)
- В клетках живых организмов

ТИКСОТРОПИЯ – СПОСОБНОСТЬ К САМОПРОИЗВОЛЬНОМУ ВОССТАНОВЛЕНИЮ СТРУКТУРЫ ВО ВРЕМЕНИ ПОСЛЕ МЕХАНИЧЕСКОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ

Применяется:

- При нанесении краски на гладкие вертикальные поверхности
- При бурении (буровые растворы)





Изучение (реологические свойства)

Все виды деформации (кручение, растяжение, сжатие) можно свести к основному виду – **деформации сдвига** γ под действием

напряжения сдвига ρ $\left[\frac{Н}{м^2} = Па \right]$

Реология изучает связь γ и ρ или скорости деформации $\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{d\tau}$ и ρ .

Все системы можно условно разделить на бесструктурные (**Ньютоновские**) и структурированные (**Неньютоновские**).



Ньютоновские (бесструктурные) системы

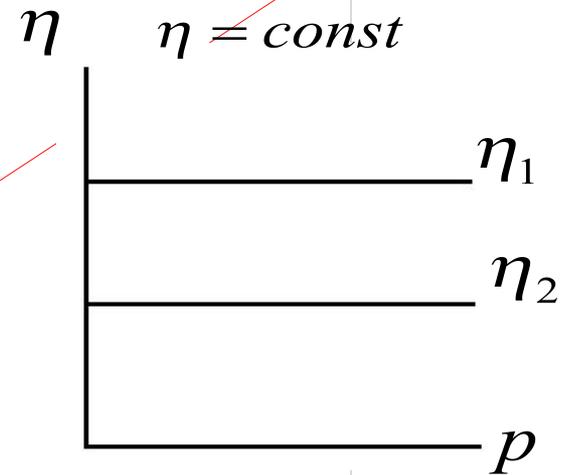
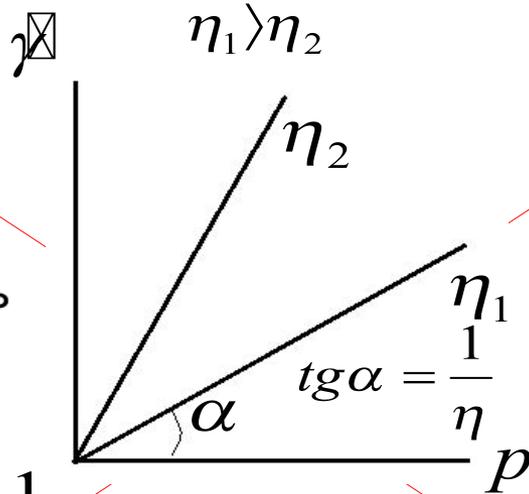
Подчиняются законам Ньютона, Пуазейля и Энштейна.

Закон Ньютона

$p = \eta \cdot \dot{\gamma}$, где η - динамическая вязкость

$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta} \cdot p$, где $\frac{1}{\eta}$ - текучесть

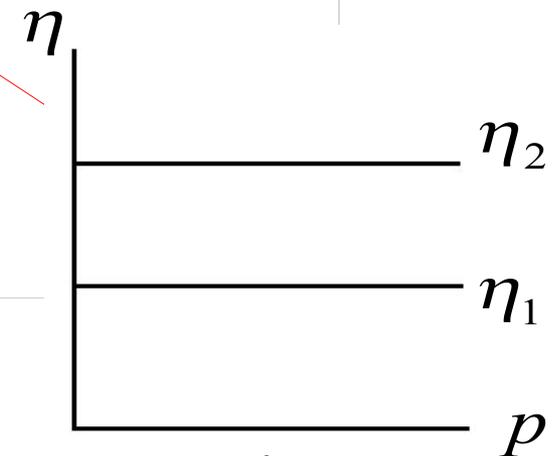
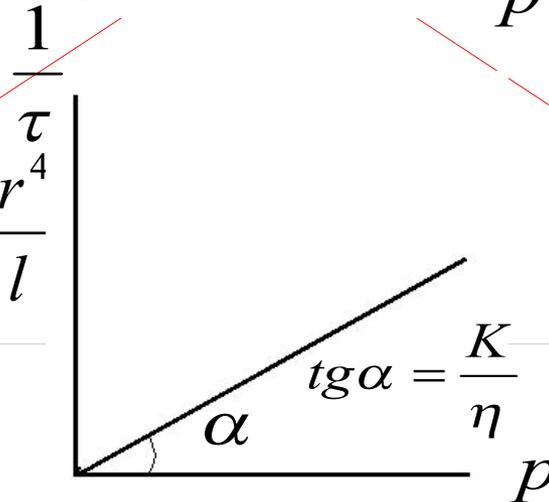
$$\eta = \frac{p}{\dot{\gamma}} \left(m = \frac{F}{a} \right)$$



Закон Пуазейля

$$Q = \frac{1}{\tau} = \frac{K \cdot p}{\eta}, \text{ где } K = \frac{\pi \cdot r^4}{8 \cdot l}$$

$$\eta = K \cdot p \cdot \tau = const$$





Для дисперсных систем
Закон Эйнштейна

$$\eta = \eta_0 \cdot (1 + \alpha \cdot \varphi)$$

$$\eta = \eta_0 + \alpha \cdot \eta_0 \cdot \varphi$$

где $\alpha = 2,5$ коэффициент
для сферических частиц

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + 2,5\varphi -$$

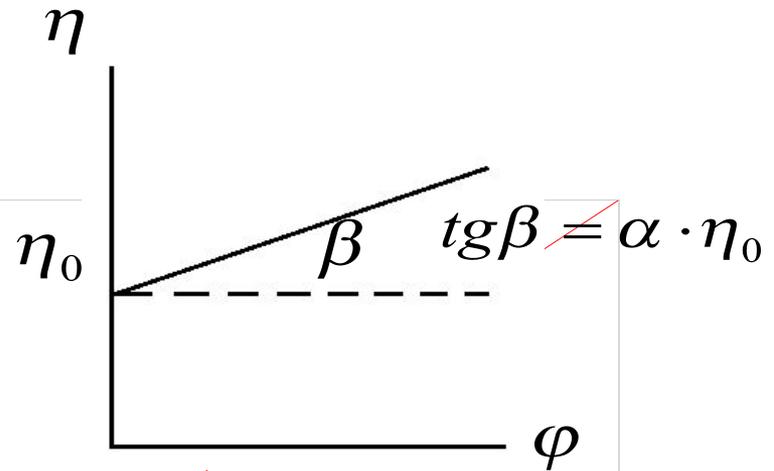
относительная вязкость

$$\eta_{уд} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta} = 2,5\varphi -$$

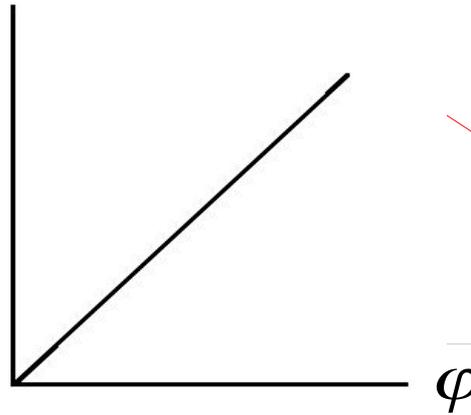
удельная вязкость

$$\frac{\eta_{уд}}{C} - \text{приведенная}$$

Вязкость



$\eta_{уд}$



$\frac{\eta_{уд}}{C}$

$[\eta]$

C

$[\eta]$ - Характеристическая вязкость



Неньютоновские (структурированные) системы

Наличие структуры изменяет характер течения, так как приложенное напряжение может структуру нарушить, что приводит к нарушению пропорциональности между $\dot{\gamma}$ и p и $\eta = f(p)$. Для таких систем законы Ньютона, Пуазейля, Энштейна не выполняемы.

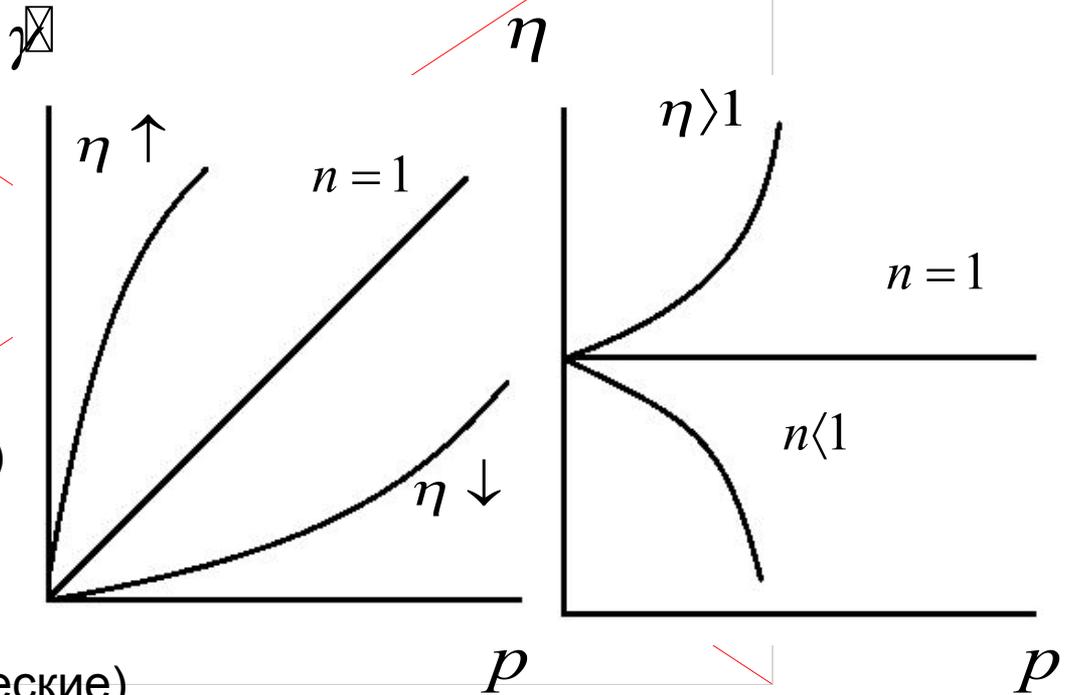
Закон Оствальда-Вейля

$$p = K \cdot \dot{\gamma}^n \text{ или } \dot{\gamma}^n = \frac{1}{K} \cdot p$$

$n = 1, K = \eta$ (ньютоновские)

$n > 1, \eta \uparrow$ (дилатантные)

$n < 1, \eta \downarrow$ (псевдопластические)



Малые реологические кривые (реограммы)

Полные реологические кривые

Для АВ

Уравнение Бингама

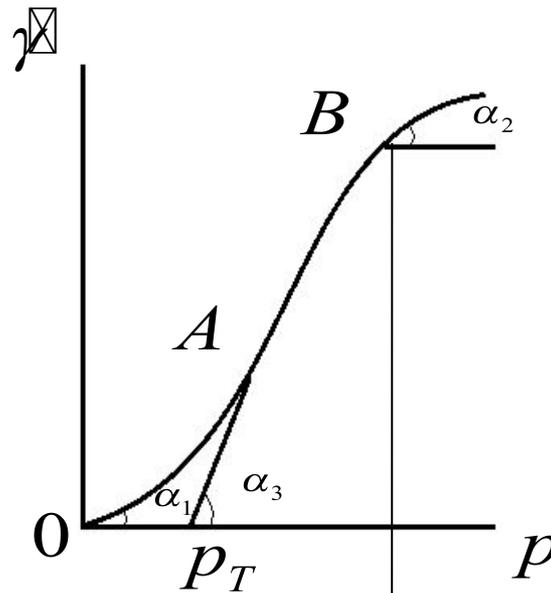
$$p - p_T = \eta^* \cdot \dot{\gamma} \text{ или}$$

$$\dot{\gamma} = \frac{1}{\eta^*} \cdot (p - p_T)$$

η^* - пластическая вязкость η

$$\frac{p}{\dot{\gamma}} = \frac{p_T}{\dot{\gamma}} + \eta^*$$

Для твердообразных систем при $p=0$ течение отсутствует

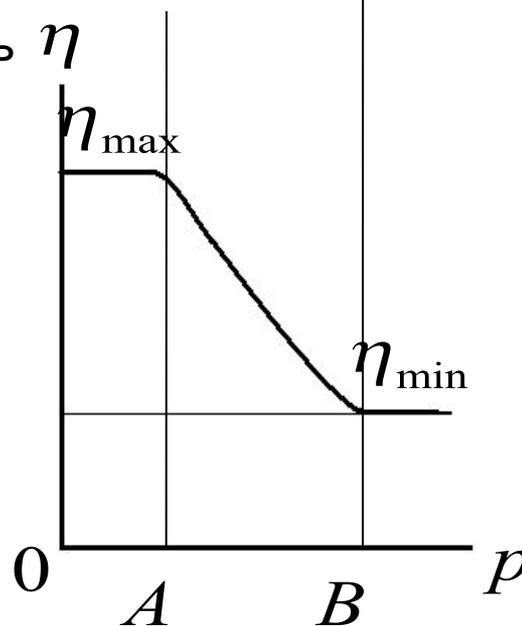


$$\operatorname{tg} \alpha_1 = \eta_{\max}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_2 = \eta_{\min}$$

$$\operatorname{tg} \alpha_3 = \eta^*$$

p_T Предел текучести
(сдвиговая прочность)



$$\eta^* + \frac{p_T}{\dot{\gamma}}$$

Общая вязкость