

Молекулярно-кинетические свойства (МКС) дисперсных систем

- Что изучает молекулярно-кинетическая теория (МКТ)?
- Свойства, обусловленные хаотическим тепловым движением молекул?
- Характерны ли коллигативные свойства для коллоидных систем?

Справедливость МКТ для дисперсных систем и значение для развития естествознания

- Признание реальности существования атомов и молекул
→ Выход из философского кризиса в физике

1738 – Д. Бернулли, 1748 – М. Ломоносов, 1811 – А. Авогадро

Анри Сент-Клер Девиль (1818–1881): «Я не допускаю ни закона Авогадро, ни атома, ни молекулы, ибо я отказываюсь верить в то, что не могу ни видеть, ни наблюдать»

1827 Р. Броун → 1860 – Карлсруэ **Измерение N_A и k_B**

*Роберт
Броун*

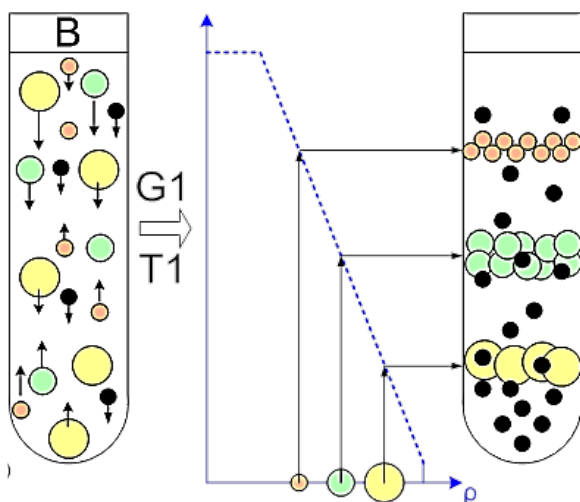
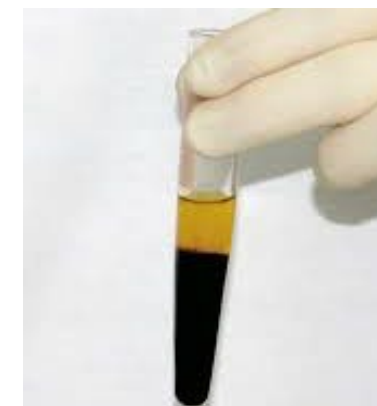
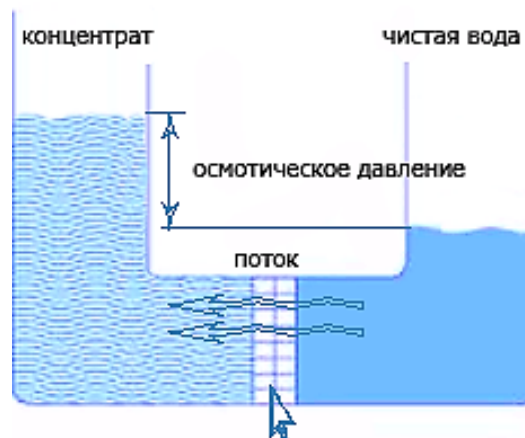
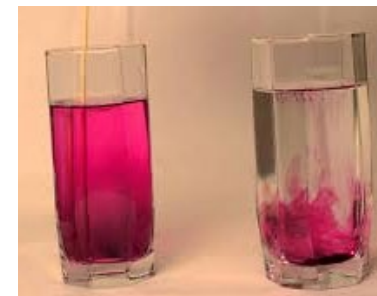
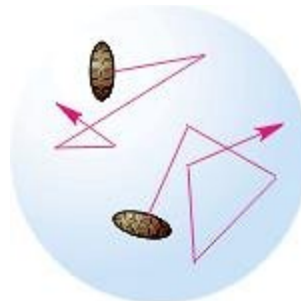
- Доказательство статистического характера 2-го закона термодинамики

– рассмотреть самостоятельно!



Молекулярно-кинетические свойства...?

- Броуновское движение
- Диффузия
- Осмос
- Седиментация и СДР
- Центрифугирование
- $\Delta T_{\text{кип}}$, $\Delta T_{\text{зам}}$
- Δp

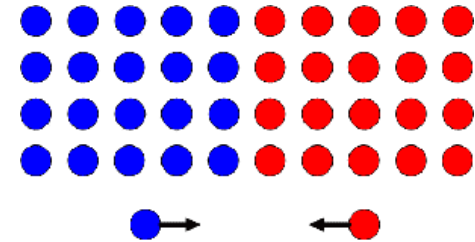


МКС: Диффузия (от лат. *diffusio* – распространение)

Стационарная 1D: $dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot d\tau$

1-й закон Фика

$\frac{dc}{d\tau} = \text{const:}$ $I_{\text{диф}} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dQ}{d\tau} = -D \frac{dc}{dx}$



Дв. сила? Механизм?

Нестационарная 1D:

$\frac{dc}{d\tau} \neq \text{const:}$ $\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left(-I_{\text{диф}} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial c}{\partial x} \right) = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$ 2-й закон Фика

уравнение
Эйнштейна

$$D = f(T, r, \eta)$$

B – коэффициент Стокса

$\text{H}_2\text{O: } \eta = 10^{-3} \text{ Па}\cdot\text{с}$

$k_B = 1,38 \cdot 10^{-23} \text{ Дж/К}$

(вывод ур-я Эйнштейна
– самостоятельно!)

Адольф Фик (1829-1901)

Коэффициенты диффузии для различных систем

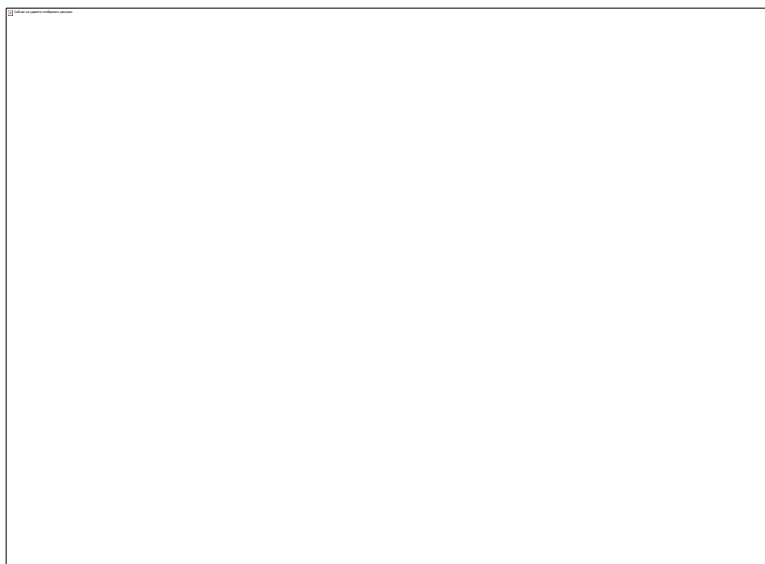
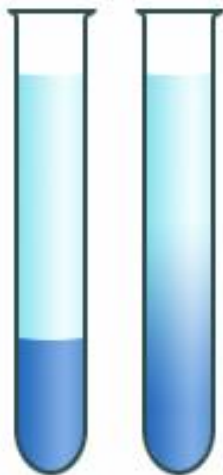
Частицы	$D, \text{м}^2/\text{с}$
Молекулы в газе	$10^{-4} \div 10^{-5}$
Ионы в жидкости	$\sim 10^{-8}$
Молекулы в жидкости	$\sim 10^{-9}$
Частицы в зóле	$10^{-10} \div 10^{-13}$
Частицы в твердом теле	$10^{-20} \div 10^{-40}$

$$D = \frac{k_B T}{6\pi r \eta}$$

Метод движущейся
границы

Кондуктометрический

Изучение кинетики
сорбции



Радиоизотопный метод



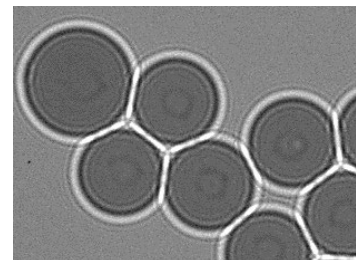
Метод пористого диска

Диффузия в геле

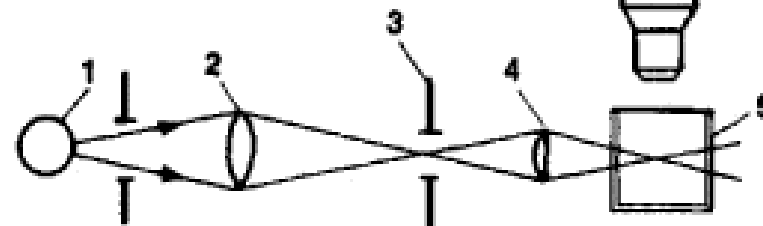
Микроскопия, EDXA

МКС: Броуновское движение

Роберт Броун 1827



2 нм!



ультрамикроскоп
1903 г.

$$V = f(T, r, \eta)$$

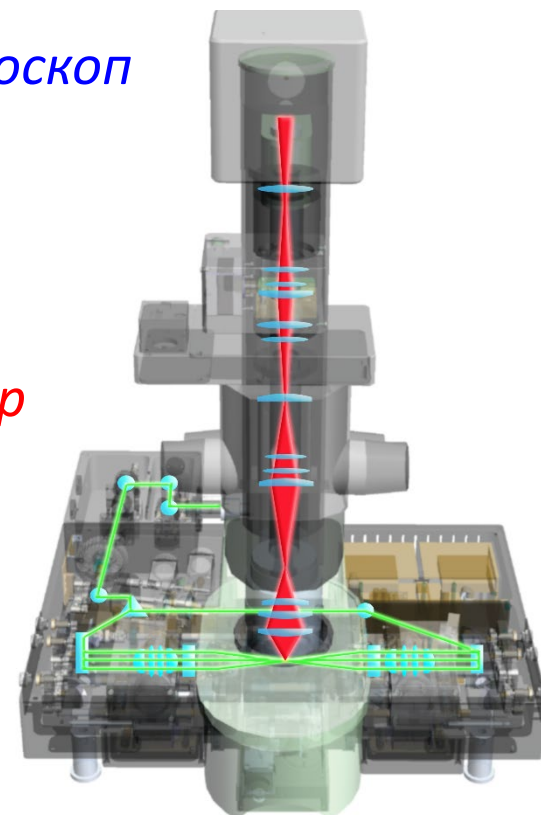


Рихард Зигмонди

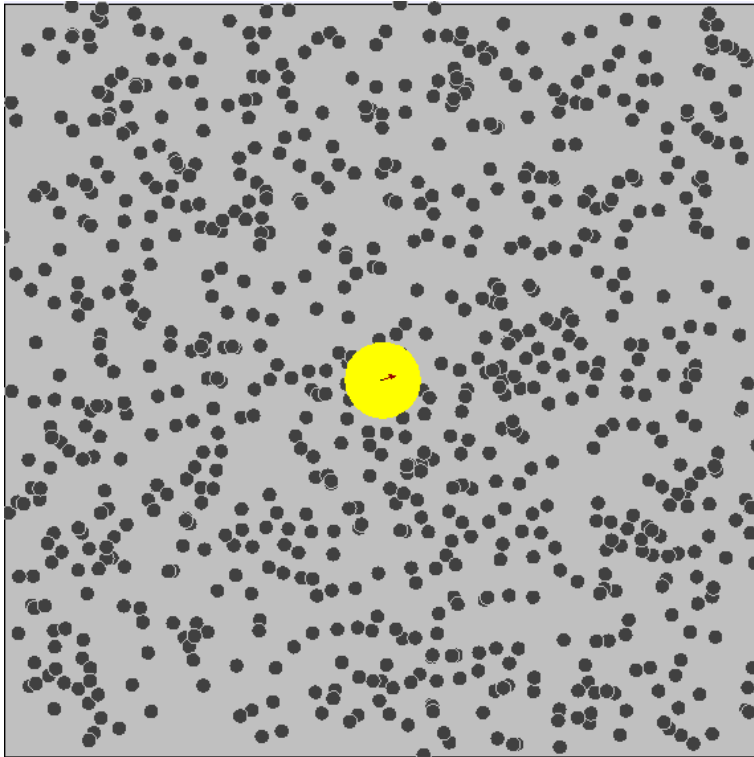


Генри Зидентопф

форма
размер
отн. размер
скорость



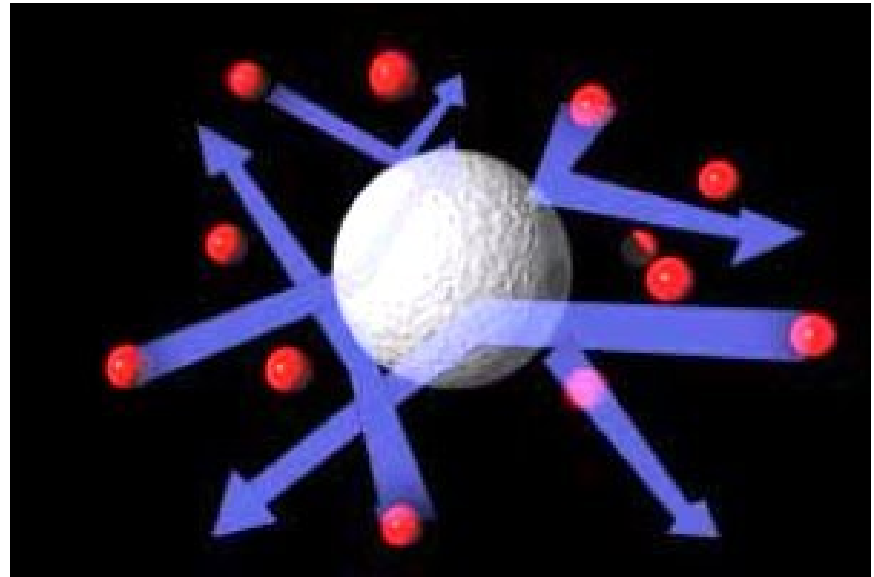
1888 г. Источник БД –
тепловое движение молекул
дисперсионной среды!



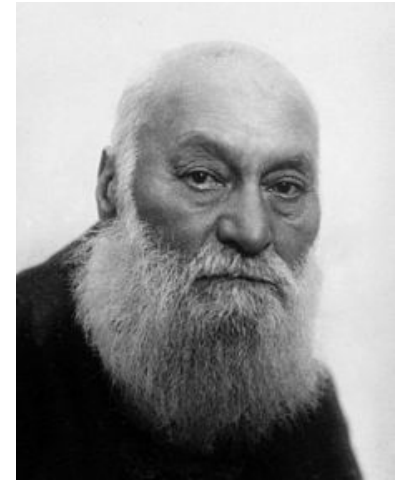
$$v_{\text{rms}} = \sqrt{\frac{3k_B T}{m}}$$

БД – это ...

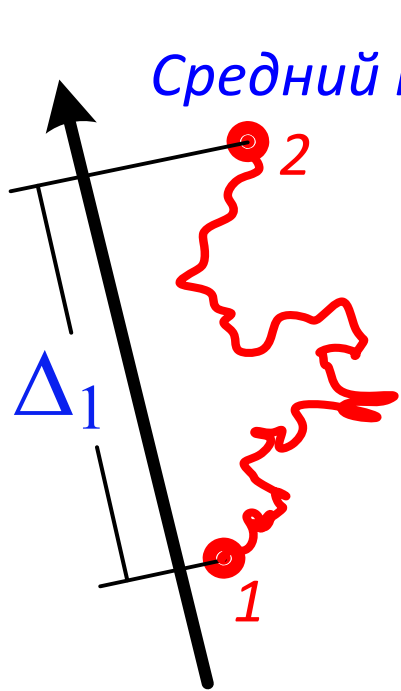
10^{20} с^{-1} 1 мкм - 10^7 молекул



Луи Жорж Гуи

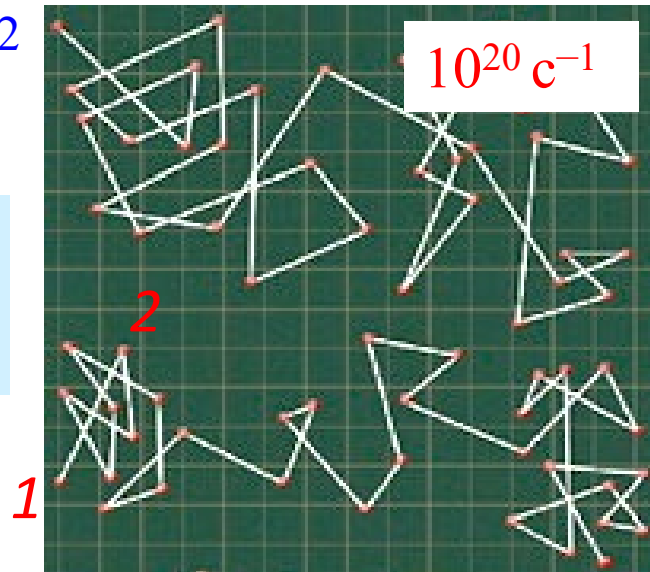


Зигмунд Экснер



Средний квадратичный сдвиг $(\overline{\Delta^2})^{1/2}$

$$(\overline{\Delta^2})^{1/2} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}$$



1905-1906 гг

Уравнение

20 мкм

Эйнштейна-Смолуховского:

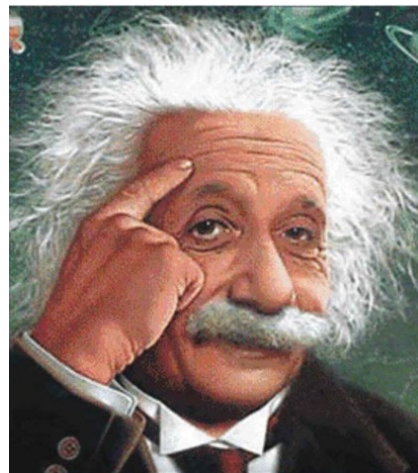
$$\overline{\Delta^2} = 2D \cdot \tau$$

$$D = \frac{k_B T}{B} = \frac{k_B T}{6\pi r \eta} \quad \Delta = f(T, r, \eta)$$

(вывод ур-я Эйнштейна-Смолух.
– самостоятельно!)

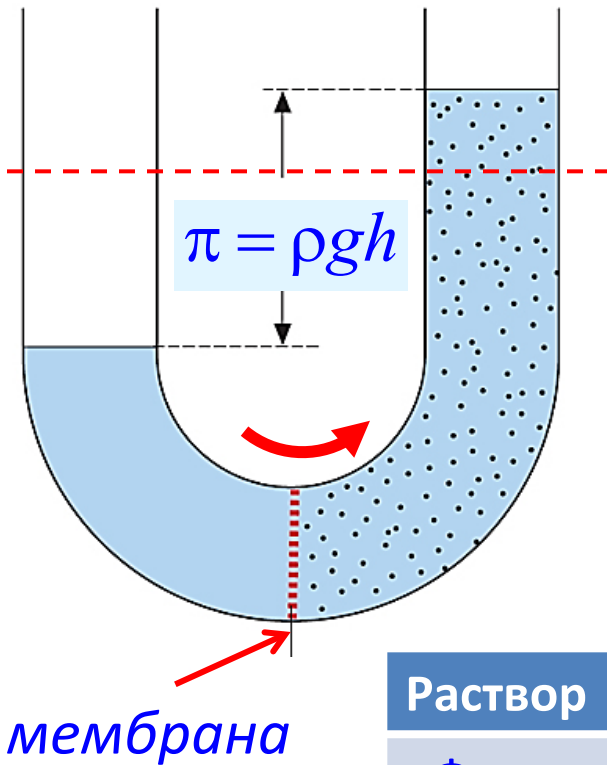


Мариан
Смолуховский



Альберт
Эйнштейн

МКС: Осмос



Уравнение Вант-Гоффа

$$\pi = icRT = i\nu k_B T$$

$$p = cRT$$

$$[\pi] = \text{Па}$$

$$[c] = \text{моль част./м}^3$$

$$[\nu] = \text{част./м}^3$$



Жан Антуан
Нолле
(1700-1770)

Особенности π для коллоидов!

Раствор	π , атм
«Физраствор» – изотонический (9 г/л NaCl)	6
Морская вода (35 г/л NaCl) - гипертонический	25
Коллоидный раствор (35 г/л FeOОН, 100 нм)	$25 \cdot 10^{-6}$

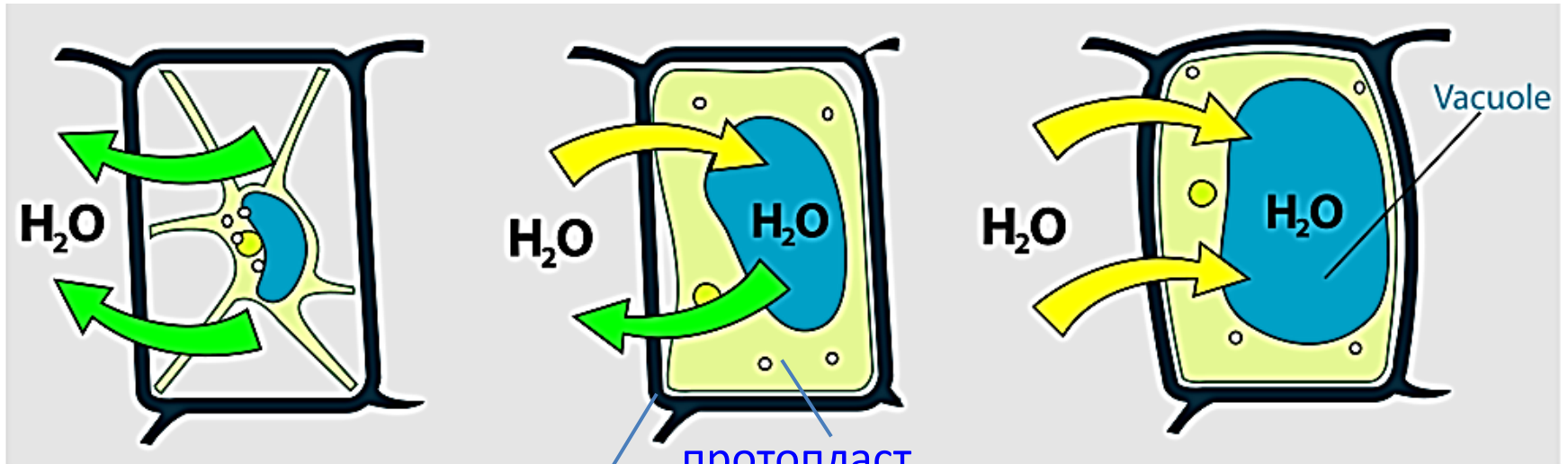
ион – 0,1 нм

коллоидная частица – 100 нм

Гипертонический

Изотонический

Гипотонический



Плазмолиз

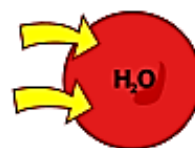
протопласт
кл. стенка

Осмотический шок

Гипертонический

Изотонический

Гипотонический



Плазмолиз



МКС: Седиментация (*sediment* – осадок)



Суспензии

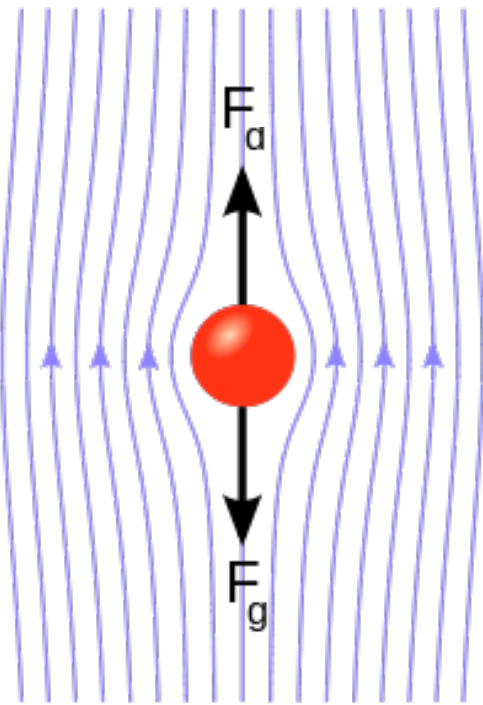


Эмульсии



vzbeauty.ru

Седиментация в гравитационном поле



$$F_a = m_0 g = \nu \rho_0 g$$

диффузия $d > 1$ мкм

$$F_g = mg = \nu \rho g$$

$$F_{\text{сед}} = F_g - F_a = \nu (\rho - \rho_0) g$$

$$F_{\text{сед}} = m_{\text{отн}} g$$

$$F_{\text{тр}} = U_{\text{сед}} \cdot B = U_{\text{сед}} \cdot 6\pi r \eta$$

$$F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}}$$

$$U_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}} g}{B} = \frac{\frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g}{6\pi r \eta} = \frac{2r^2 (\rho - \rho_0) g}{9\eta} \rightarrow r = \sqrt{\frac{U_{\text{сед}} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_0) g}}$$

- определение размера частиц
- очистка воды и воздуха
- фракционирование

Седиментация субмикронных частиц?

Седиментация под действием инерции: (ультра)центрифугирование (1913 г.)

$$\omega = 2\pi \cdot n$$

$$n = 1500 \text{ с}^{-1}$$

$$U_{\text{сед}}^{\text{грав}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta}$$

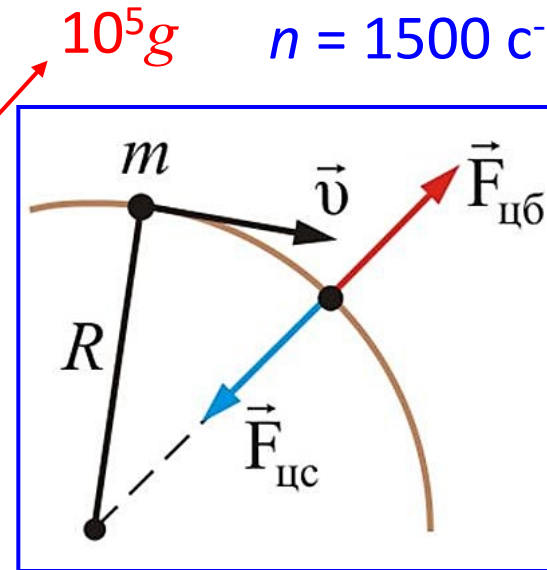
$d > 1 \text{ мкм}$

$$U_{\text{сед}}^{\text{ц-бежн}} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 x}{9\eta}$$

$d > 1 \text{ нм}$

$$r = \sqrt{\frac{U_{\text{сед}} \cdot 9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

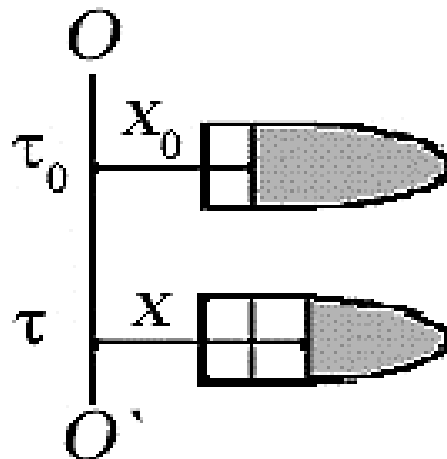
$$r = \sqrt{\frac{9\eta \cdot \ln(x/x_0)}{2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}}$$



А.В. Думанский

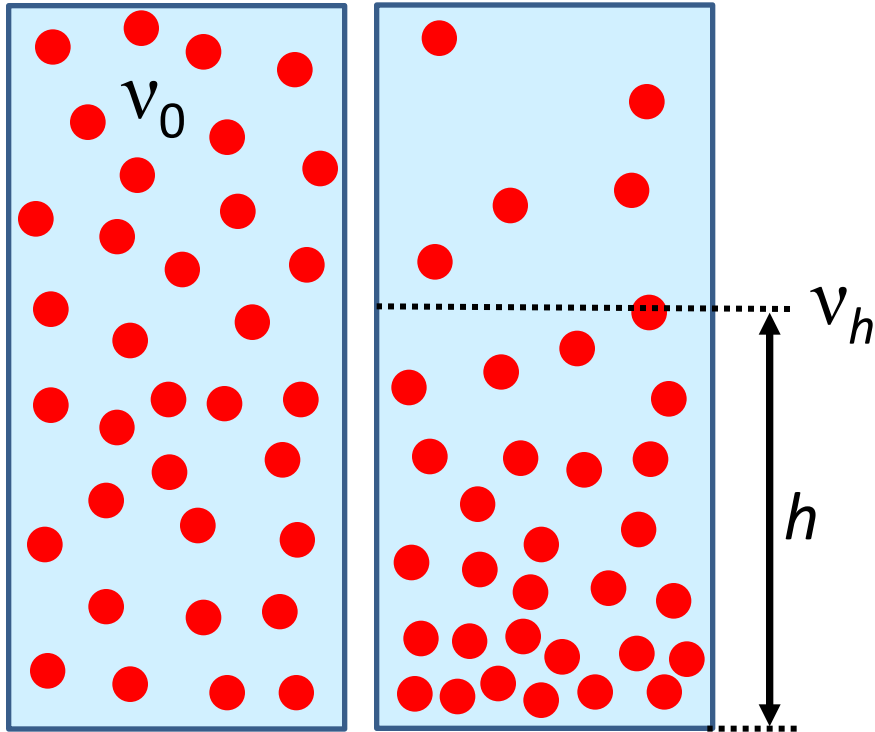


Т. Сведберг



МКС: Седиментационно-диффузионное равновесие (СДР)

1 нм < d < 1 мкм (монодисп.)



диффузия
 F_A, F_g

$$\uparrow I_{\text{диф}} = - \left(\frac{k_B T}{6\pi r \eta} \right) \left(\frac{dv}{dh} \right)$$

$$I_{\text{диф}} \sim 1/r$$

$$\downarrow I_{\text{сед}} = \frac{\frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g v}{6\pi r \eta}$$

$$I_{\text{сед}} \sim r^2$$

$$I_{\text{диф}} = I_{\text{сед}}$$

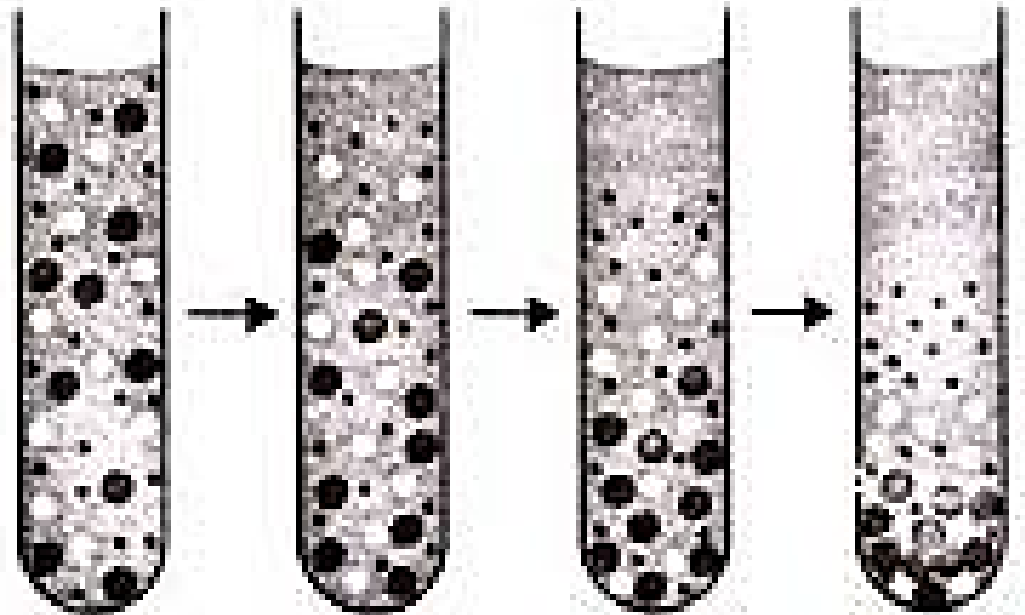
$$\rightarrow \ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{m_{\text{отн}} \cdot g}{k_B \cdot T} h$$

**Лапласа-Перрена-Больцмана
(гипсометрический) закон**

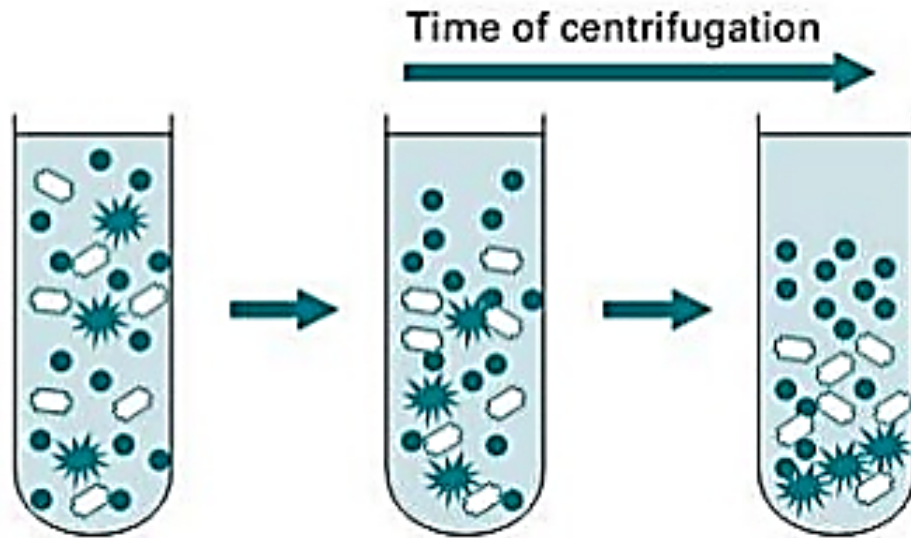
$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{v_{\text{ч-цы}} (\rho - \rho_0) g}{k_B \cdot T} h = \frac{m_{\text{ч-цы}} (\rho - \rho_0) g}{\rho \cdot k_B \cdot T} h = \frac{m_{\text{ч-цы}} \cdot N_A (\rho - \rho_0) g}{R \cdot T \cdot \rho} h = \frac{M_{\text{к}}}{RT} \left(1 - \frac{\rho_0}{\rho} \right) gh$$



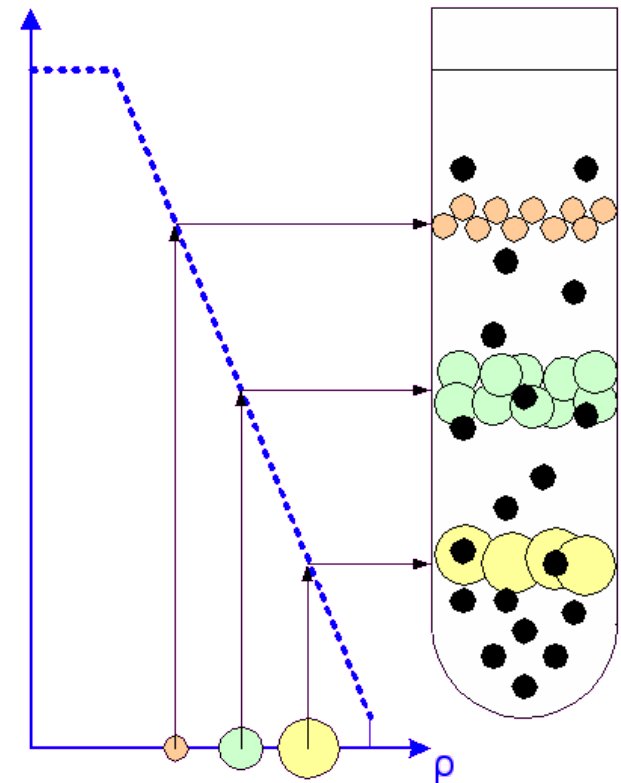
полидисперсная суспензия:



Равновесное центрифугирование



-изопикническое
-при градиенте плотности



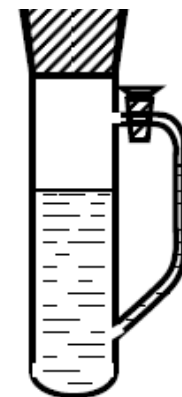
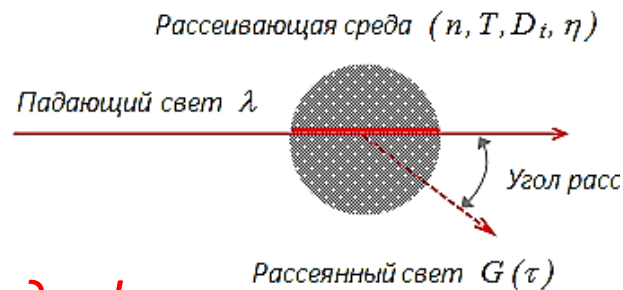
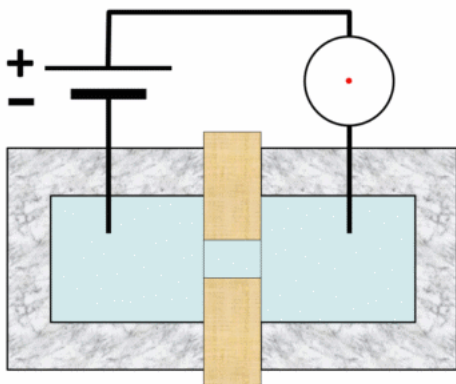
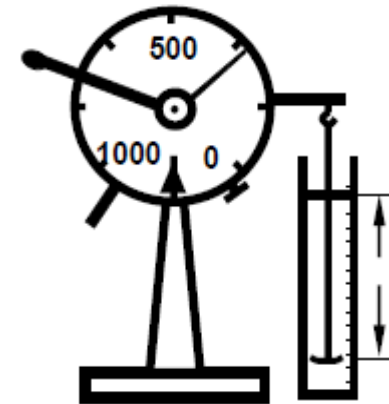
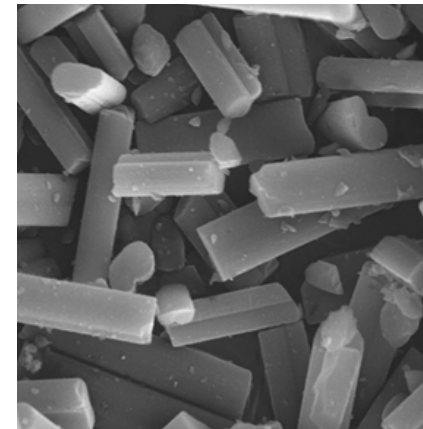
- CsCl, CsI, сахароза

Критерий разделения?

Дисперсионный анализ

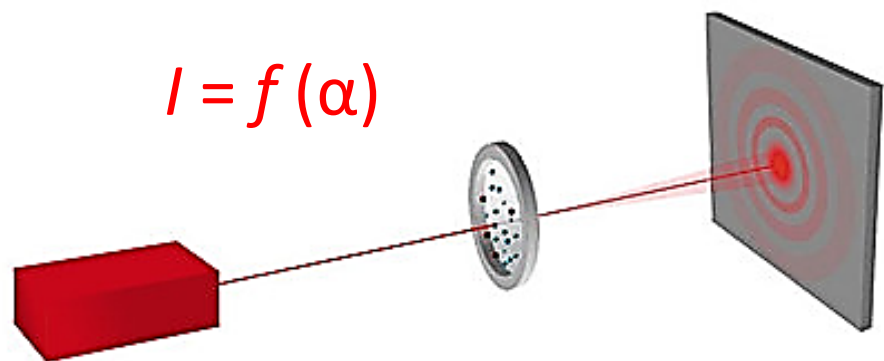
- Микроскопический
- Ситовый
- Седиментационный
- Осмоз
- СДР
- Адсорбционный
- Оптические
- Электрические

Форма r_{cp} GSD
(grain size distrib.)



Относительность методов!

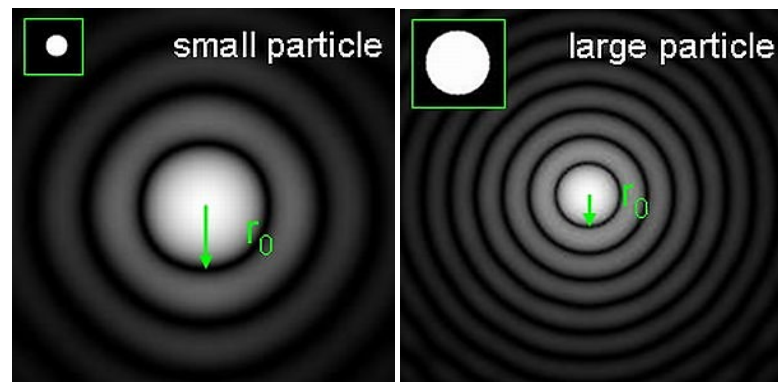
Статическое рассеяние света (лазерная дифракция*) (Low Angel Laser Light Scattering – LALLS)



Лазер

Ячейка

Детектор



интерференционная картина

Суспензии, аэрозоли, эмульсии!

10 нм – 4 мм

-Рэлей: $d < \lambda$ (<0,2 мкм)

-Ми (n, σ): $d \sim \lambda$ (0,2 – 10 мкм)

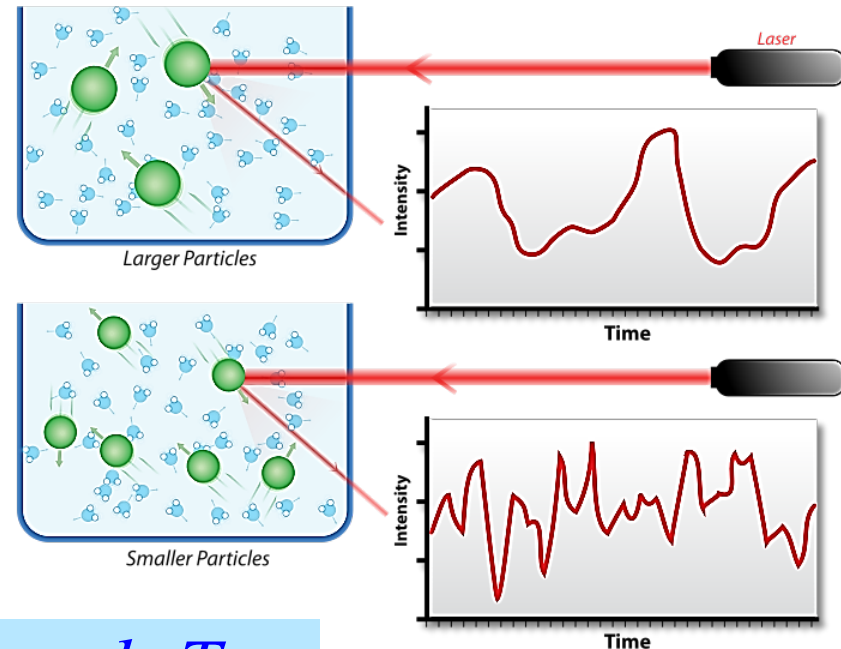
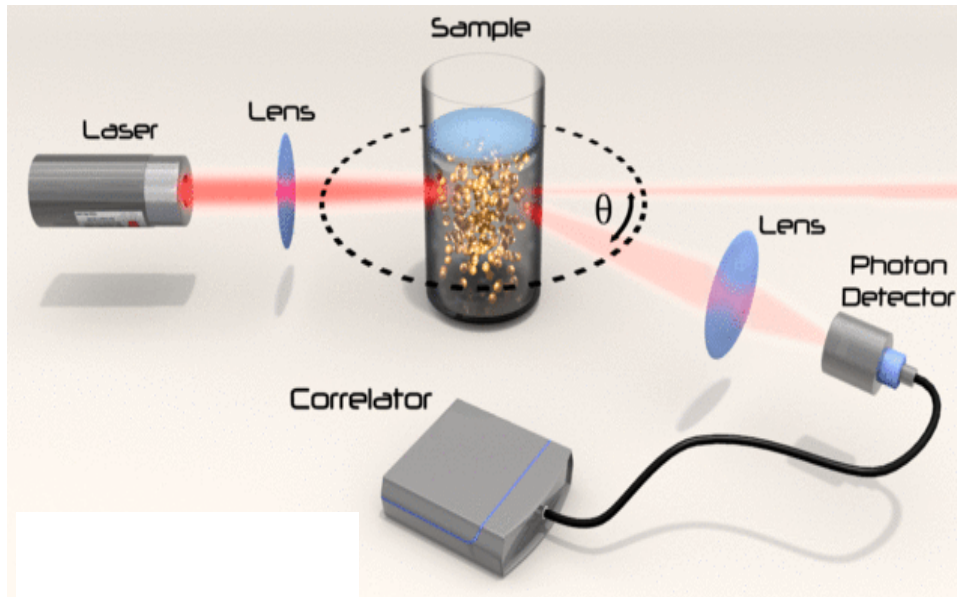
-Фраунгофер: $d > 3 \mu\text{m}$

Частица с сольватной оболочкой!



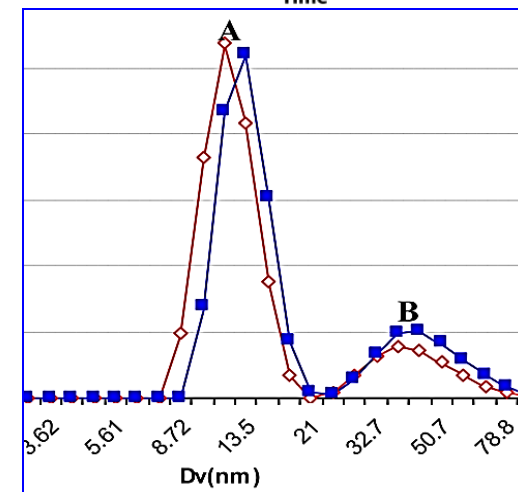
*Дифракция – ...

Динамическое рассеяние света (DLS) (фотонная корреляционная спектроскопия)



$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r_{\text{гидр}}}$$

1 нм – 5 мкм
(+гидр. обол.)



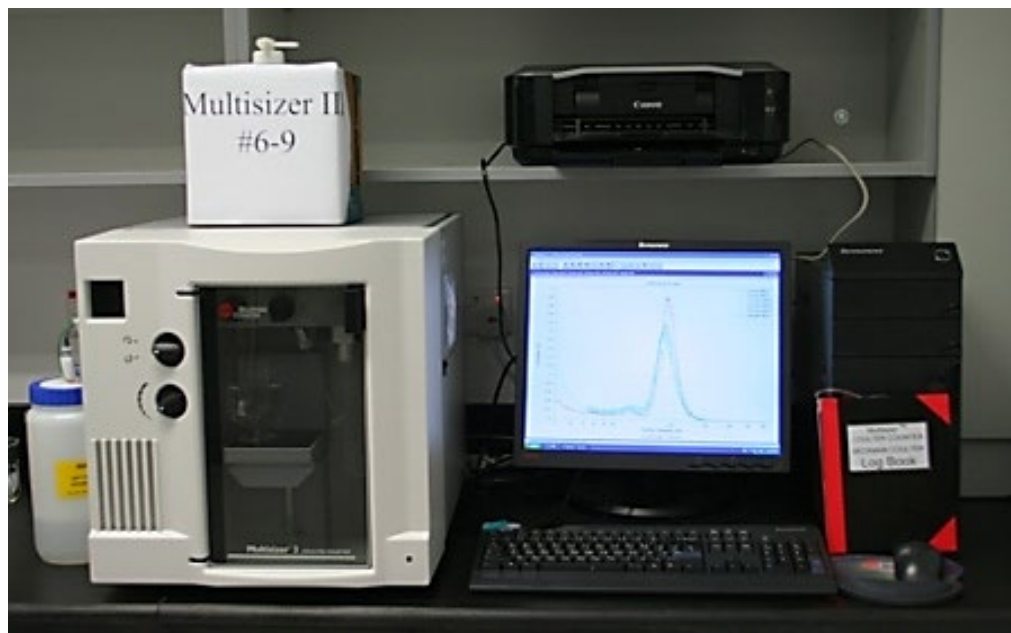
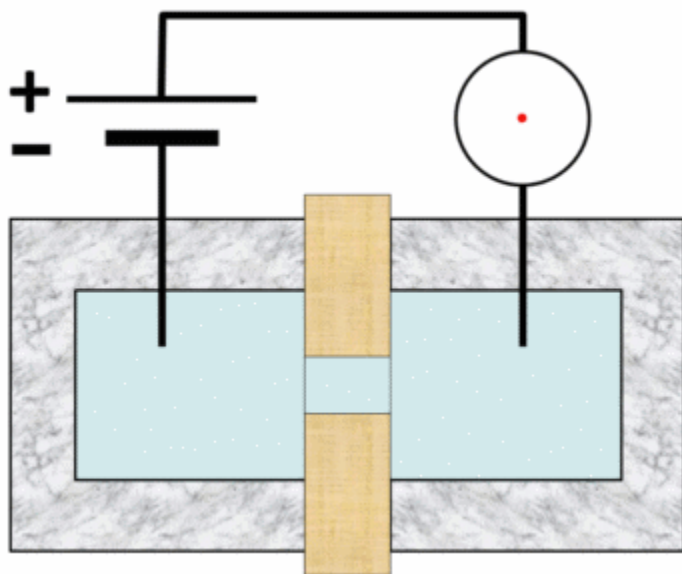
Измерение η ! Измерение ζ -потенциала!

Кондуктометрический метод

$d = 300 \text{ нм} - 1,5 \text{ мм}$

1953 г.

Счетчик Коултера

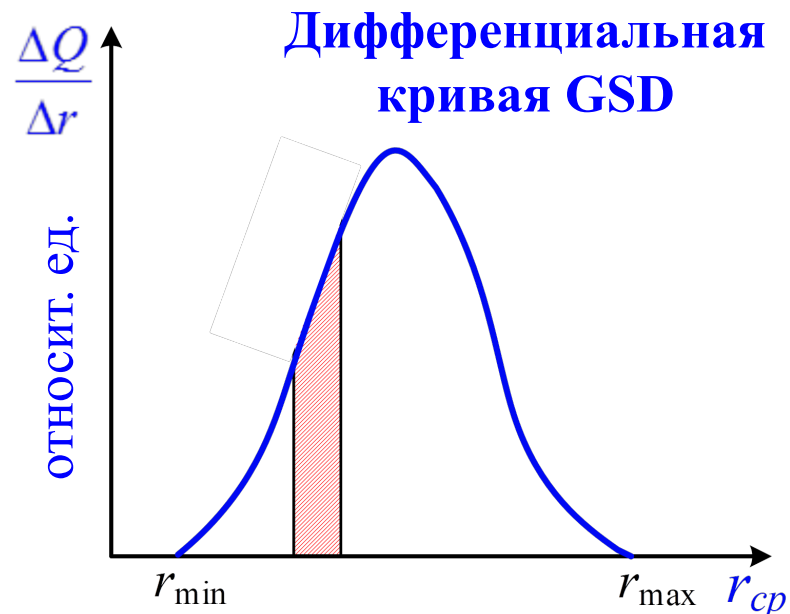


- Электропроводящая среда!
- Сложности с полидисп. системами!
- Калибровка!

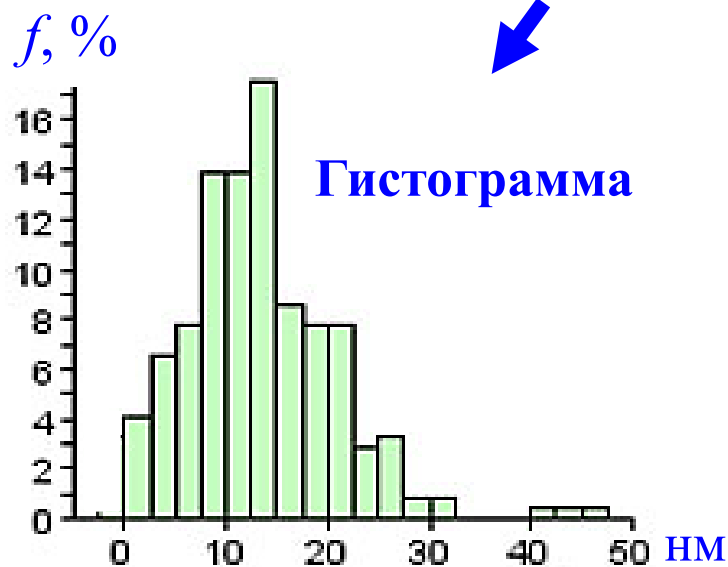
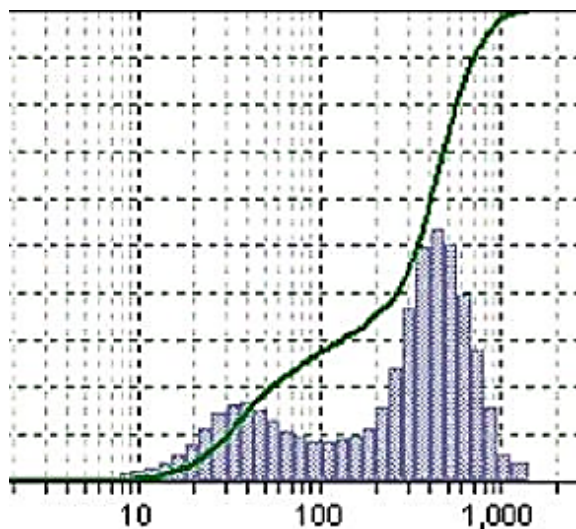
Уоллес
Коултер



Графическое представление распределения частиц по размерам

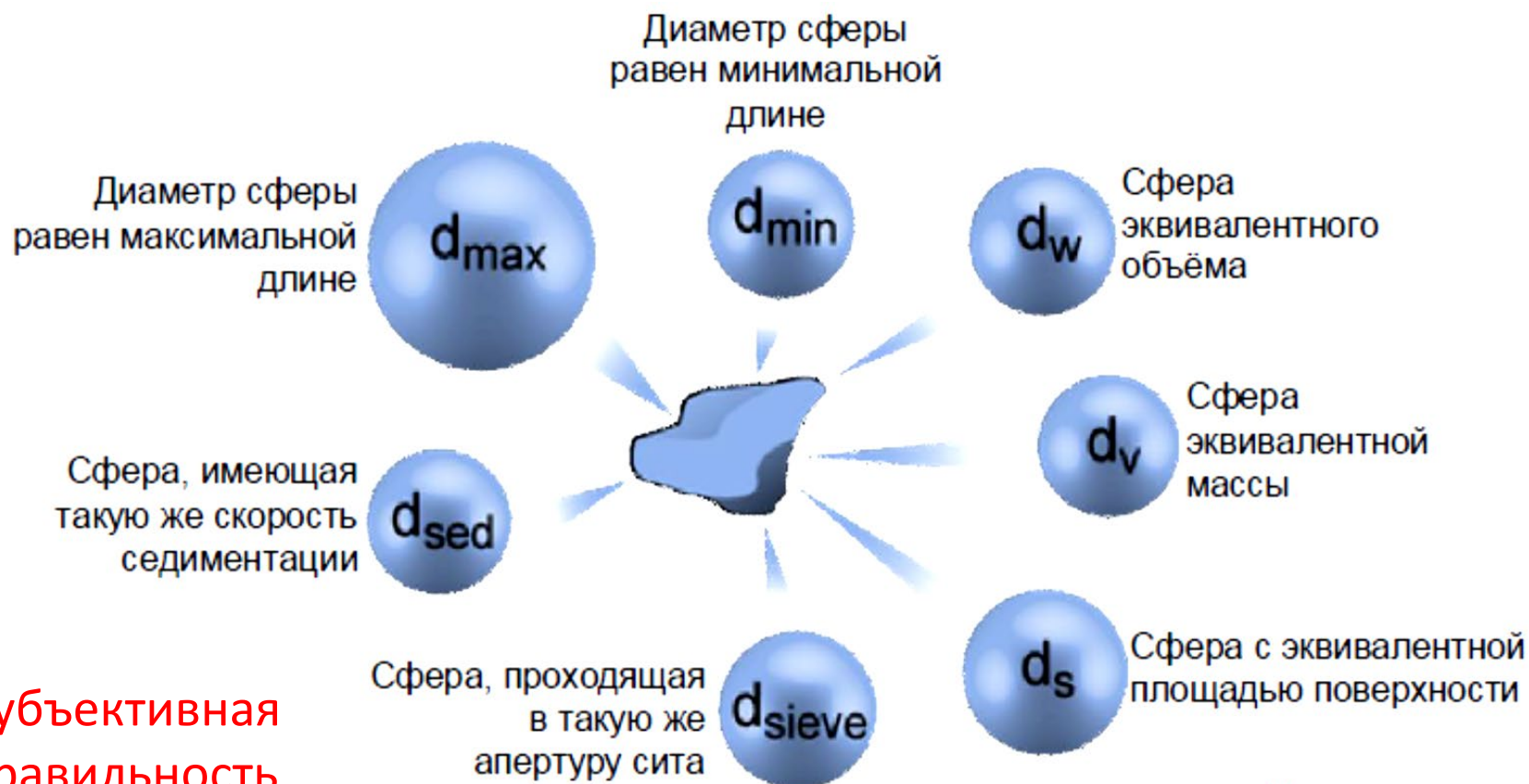


Какие частицы преобладают?



Проблематика размера

Измерение различных параметров – диаметр эквивалента сферы:



Субъективная
правильность
каждого метода!

Корректность сравнения результатов?

Сравнение методов дисперсионного анализа



Диапазоны размеров в зависимости от метода

