

№10-СӨЖ

Коллоидтық жүйелердің молекулалық - кинетикалық қасиеттері Диффузия коэффициентін, орташа квадраттық ығысуды анықтау

Микрогетерогенді жүйелерде (суспензия, эмульсия, газдық эмульсиялар, аэрозольдер) массаларының үлкен болуына байланысты бөлшектер жылулық (броундық) қозғалысқа қатыса алмайды, тұну – седиментация немесе кері процесс – бөлшектердің қалқып шығуы байқалады. Егер бөлшектер ағынының қозғалыстағы ламинарлы және Стокс заңына бағынса, гравитациялық өрісте бөлшектердің тұну (қалқып шығу) жылдамдығы келесі қатынаспен беріледі.

$$u = \frac{\nu g (\rho - \rho_0)}{B}$$

мұндағы: B – үйкеліс коэффициенті; ν – бөлшек көлемі; g – еркін түсу үдеуі; ρ және ρ_0 – бөлшек пен дисперстік орта тығыздығы.

Сфералық бөлшектер үшін ($B = 6\pi \cdot \eta \cdot r$) теңдеу келесі түрге келеді:

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

мұндағы: r – бөлшек радиусы; η – дисперстік орта тұтқырлығы.

Жүйенің седиментациялануға қабілеттігі седиментация константасымен анықталады:

$$S_{sed} = \frac{m_{сал}}{B} = \frac{\nu(\rho - \rho_0)}{B}$$

Мұндағы: $m_{сал}$ – бөлшектің салыстырмалы массасы (орта тығыздықты ескергенде; $m_{сал} = m - \nu\rho_0$)

Сфералық бөлшектер үшін: $S_{sed} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)}{9\eta}$

Центрден тепкіш өрісте седиментацияланған бөлшектердің жолы x уақыт τ – мен бірге экспонента бойымен өседі (центрифуганың айналу саны тұрақты болғанда).

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{m_{сал} \cdot \omega^2 \tau}{B}$$

Бөлшектер сфералық болса, онда

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)\omega^2 \tau}{B};$$

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

мұндағы: x_0 – айналу орталығынан бөлшектің бастапқы ара қашықтағы; ω – центрифуга роторының бұрыштық айналу жылдамдығы.

Жоғарыдағы қатынастар әр түрлі материалдардың дисперстігінің седиментациялық анализінде қолданылады.

Ультромикрогетерогенді жүйелер (зольдер) бөлшектері жылулық қозғалысқа қатысады, олар молекула – кинетикалық заңдарға бағынады.

Бөлшектердің орташа ығысуы $\bar{\Delta}$ мен диффузия коэффициентінің арасындағы байланысты Эйнштейн – Смолуховский заңы көрсетеді:

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

мұндағы: τ – қозғалыстағы бөлшектердің ара қашықтығын өлшеу моменттері арасындағы уақыт.

Зольдерге диффузия коэффициентіне арналған Эйнштейн теңдеуі қолданылады.

Егер сфералық бөлшектер болса, $D = \frac{kT}{6\pi\eta \cdot r}$

Лиозольдер үшін Вант – Гоффың осмостық заңы орындалады (әдетте, ерітіндіге қатысты):

$$\pi = \frac{\nu}{N_A} RT = \nu kT$$

мұндағы: π – осмостық қысым; ν – зольдің көлем бірлігіндегі бөлшектер саны, бөлшектік концентрация. Аэрозольдер Клайперон – Менделеевтің газдық заңын пайдалануға болады:

$$pV = \frac{n}{N_A} RT = nkT$$

мұндағы: p – аэрозольдегі бөлшектер саны.

Ультромикрогетерогенді жүйелер тұнғанда седиментацияға кері бағытта бөлшектердің диффузиясының қозғаушы күші болып табылатын концентрациялар градиенті туады.

Диффузиялық және седиментациялық ағындар теңескенде, диффузия – седиментациялық тепе – теңдік орнайды. h биіктігінде бөлшектің концентрациясы

$$v_h = v_0 \exp\left[-\frac{g(\rho - \rho_0)h}{kT}\right]$$

мұндағы: $v_0 - h = 0$ биіктігінде бөлшектер концентрациясы.

Седиментациялық термодинамикалық тұрақтылық өлшемі – h_e биіктігі бойында дисперстік фаза концентрациясы е есе өзгереді:

$$h_e = \frac{kT}{m_{can} \cdot g} = \frac{kT}{g(\rho - \rho_0)}$$

h_e неғұрлым үлкен болса, соғұрлым жүйе седиментацияға термодинамикалық тұрақты болады. Температура өскен сайын, бөлшектер размері, орта мен дисперстік фаза тығыздықтары азайған сайын тұрақтылық өзгереді.

Седиментацияға кинетикалық тұрақтылық өлшемі седиментация константасына кері шама:

$$\frac{1}{S_{sed}} = \frac{B}{m_{can}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)}$$

Кинетикалық тұрақтылықты тұтқырлық, орта тығыздығы, бөлшектердің тығыздығы мен размерін өзгерту арқылы реттеп отыруға болады.

Мысал №1. $\tau = 10$ с ішінде гидрозоль бөлшектерінің орташа квадраттық ығысуы мен диффузиялық коэффициентін анықтаңыз. Бөлшектердің радиусы $r = 50$ нм, тәжірибелік температура 293К, орта тұтқырлығы $\eta = 10^{-3}$ Па·с

Шығарылуы: Эйнштейн – Смолуховский заңын пайдаланамыз:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D \cdot r$$

Диффузиялық коэффициентін Эйнштейн теңдеуі бойынша табамыз:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta \cdot r} \quad D = \frac{1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293}{6 \cdot 3,14 \cdot 10^{-3} \cdot 50 \cdot 10^{-9}} = 4,29 \cdot 10^{-12} \frac{M^2}{c}$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2Dr} = \sqrt{2 \cdot 4,29 \cdot 10^{-12} \cdot 10}$$

Мысал №2. 293К – де диффузиялық – седиментация тепе – теңдік орнағанда $h = 8,56$ см биіктікте алтын гидрозолі бөлшектерінің концентрациясы е есе өзгереді,

бөлшектердің радиусын табыңыз. Алтын тығыздығы $\rho = 19,3 \frac{g}{cm^3}$, су тығыздығы

$$\rho_0 = 1,0 \frac{g}{cm^3} .$$

Шығарылуы: Диффузиялық – седиментация тепе – теңдік орнағанда бөлшектің биіктік бойынша тартылуы гипсометрлік теңдеумен өрнектеледі:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{9g(\rho - \rho_0)}{kT}$$

мұндағы: 9 – бөлшек көлемі, сфералық бөлшектер үшін $\frac{4}{3} \pi r^3$. Есеп шарты бойынша

$v_h = \frac{P_0}{e}$ және $\ln \frac{v_h}{v_0} = 1$. Олай болса,

$$r = \sqrt[3]{\frac{kT}{4\pi gh(\rho - \rho_0)}} = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{4 \cdot 3,14 \cdot 9,81 \cdot 8,56 \cdot 10^{-2} \cdot (19,3 - 1) \cdot 10^3}} = 3,98 \cdot 10^{-9} \text{ нм}$$

Мысал №3. 30% – тік SiO_2 гидрозолінің 293К температурадағы осмостық қысымын есептеңіз. Бөлшектің меншікті беті $S_{m.\sigma} = 2,7 \cdot 10^5 \frac{M^2}{kg}$. Гидрозоль бөлшектерінің

тығыздығы $\rho = 2,2 \frac{g}{cm^3}$, орта тығыздығы $\rho_0 = 1,15 \frac{g}{cm^3}$.

Шығарылуы: Дисперстік жүйелердің осмостық қысымы Вант – Гофф теңдеуімен есептеледі:

$$\pi = \nu kT = \frac{c}{m} kT$$

мұндағы: c – массалық концентрация, τ – бір бөлшек массасы.
Дисперстік фазаның массалық концентрациясы:

$$c = \frac{0,3}{\frac{0,3}{\rho} + \frac{0,7}{\rho}} = \frac{0,3}{\frac{0,3}{2,2 \cdot 10^3} + \frac{0,7}{1,15 \cdot 10^3}} = 402,7 \frac{\text{кг}}{\text{м}^3}$$

Сфералық бөлшектер үшін $m = \frac{1}{6} \pi d^3 \rho$. $S_{\text{м.б.}} = \frac{6}{d\rho}$ болғандықтан, $d = \frac{6}{S_{\text{м.б.}} \cdot \rho}$

$$\text{Сонда } m = \frac{36\pi}{S_{\text{м.б.}}^3 \cdot \rho^2} \pi d^3 \rho = \frac{36 \cdot 3,14}{(2,7 \cdot 10^5)^3 \cdot (2,2 \cdot 10^3)^2} = 1,19 \cdot 10^{-21} \text{ кг}.$$

$$\text{Осмостық қысым: } \pi = \frac{402,7}{1,19 \cdot 10^{-21}} \cdot 1,38 \cdot 10^{-23} \cdot 293 = 1,37 \cdot 10^3 \frac{\text{Н}}{\text{м}}.$$