

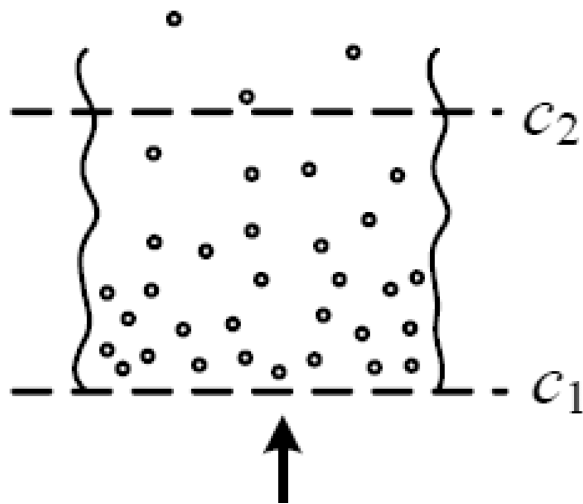
Лекция № 2 по дисциплине
«Физико-химические основы
обогащения полезных ископаемых»

Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем

09.02.2022 в 12-00 лекция online
<http://disrm4.zabgu.ru/b/pwt-nc4-gaz>

1. Диффузия и ее законы

- **ДИФФУЗИЯ** (от лат. *diffusio* – распространение) – это самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентрации молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их теплового хаотического движения.

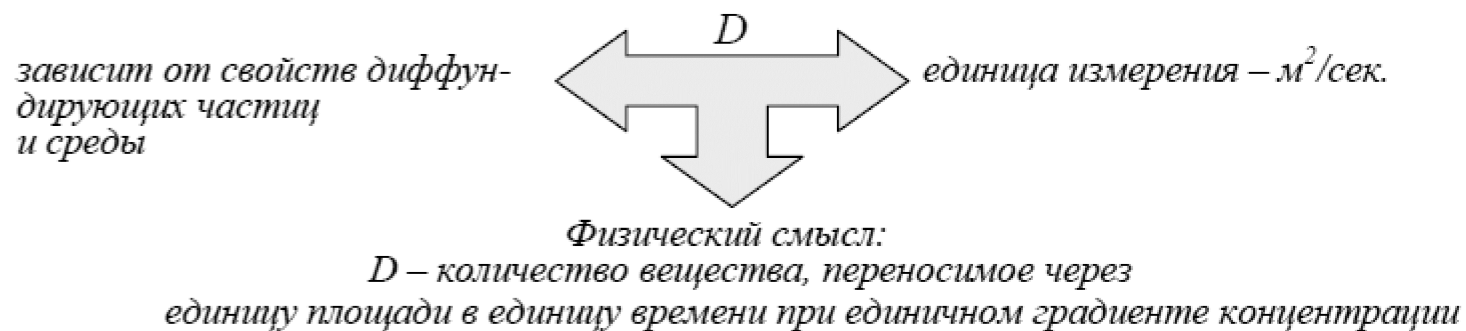


- Процесс диффузии необратим. В нижней части коллоидной системы концентрация частиц (c_1) больше, чем в верхней (c_2), т. е. $c_1 > c_2$. Диффузия идет из области с большей концентрацией в область меньшей (направление диффузии показано стрелкой) до выравнивания концентраций, когда $c_1 = c_2$.
- Законы диффузии установил Фик по аналогии с переносом тепла или электричества:
$$dQ = -D \frac{dc}{dx} \cdot s \cdot d\tau,$$
- где dQ – количество продиффундировавшего вещества; D – коэффициент диффузии; dc/dx – градиент концентрации; s – площадь, через которую идет диффузия; $d\tau$ – продолжительность диффузии.

- Для стационарной диффузии выполняется **1-й закон Фика**:

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

- где $I_{\text{диф}}$ – диффузионный поток (характеризует количество вещества, переносимое в результате диффузии за единицу времени через сечение, равное единице площади).



- Коэффициенты диффузии для различных частиц в воде:

Частицы	Коэффициент диффузии D , $\text{м}^2/\text{сек}$
Ионы	$\sim 10^{-8}$
Молекулы	$\sim 10^{-9}$
Коллоидные частицы	$10^{-10} \div 10^{-13}$

- Если диффузия нестационарна $\left(\frac{dc}{d\tau} \neq \text{const}\right)$, то выполняется **2-й закон Фика**:

$$\frac{\partial c}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x}(-I_{\text{диф}}) = \frac{\partial}{\partial x} D \frac{\partial c}{\partial x} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}.$$

- Диффузия возникает, если есть градиент химического потенциала $\text{grad } \mu$, который обусловлен градиентом концентрации: $\text{grad } \mu = -\frac{d\mu}{dx}$.
- Для разбавленных растворов $\mu = \mu_0 + RT \ln c$

$$-\frac{d\mu}{dx} = -\frac{RT}{c} \cdot \frac{dc}{dx},$$

- где $d\mu/dx$ – сила, действующая на моль частиц. Выразим силу F_1 , которая действует на одну частицу:

$$F_1 = -\frac{RT}{c \cdot N_A} \cdot \frac{dc}{dx}$$

- и скорость перемещения v в предположении сферической формы частиц:
- где B – коэффициент трения Стокса:

$$B = 6\pi \cdot r \cdot \eta, \quad v = \frac{F_1}{B},$$

- где r – радиус сферической частицы; η – вязкость среды.

- Подставим выражение силы F_1 в выражение скорости: $v = \frac{F_1}{B} = -\frac{RT}{c \cdot N_A \cdot B} \cdot \frac{dc}{dx}$.

- Учитывая это уравнение, коэффициент Стокса и 1-й

Закон Фика $I_{\text{диф}} = v \cdot c$, получим уравнение Эйнштейна: $D = \frac{k_B T}{B}$.

2. БРОУНОВСКОЕ ДВИЖЕНИЕ

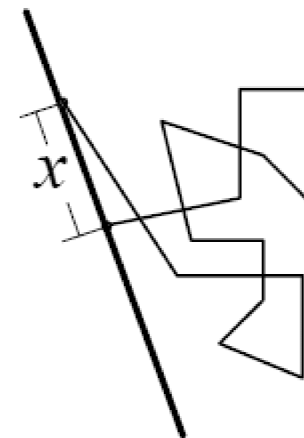
- В 1828 г. ботаник Р. Броун при наблюдении в микроскопе взвешенных в воде частиц цветочной пыльцы и спор обнаружил, что они находятся в непрерывном беспорядочном движении, не затухающем во времени.
- В 1903 г. Зигмонди и Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп и установили, что мелкие частицы движутся более интенсивно, чем крупные. Наблюдая золь под микроскопом, Зигмонди описал явление: *«Маленькие частицы золота не просто плавают, они движутся с поразительной скоростью. Представление о движении частиц золя золота может дать рой пляшущих в солнечном луче комаров. ... в этой сутолоке трудно проследить движение какой-нибудь одной частицы»*.
- Броун установил, что явление свойственно любым мельчайшим частицам и проявляется тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость среды.
- В 1888 г. Гуи и Экснер высказали предположение, что источник движения частиц – тепловое движение молекул дисперсионной среды. Теоретически обосновали броуновское движение Эйнштейн (1905) и Смолуховский (1906). Экспериментально подтвердили Сведберг и Перрен для систем с жидкой ДС, а де Бройль и Малликен – для аэрозолей.

Теория броуновского движения

- Подтвердила реальность существования атомов и молекул.
- Послужила доказательством статистического характера 2-го закона термодинамики.
- Позволила рассчитать N_A и k_B .
- За одну секунду коллоидная частица может изменить свое направление свыше 10^{20} раз. В 1905–1906 гг. выдающийся физик А. Эйнштейн и польский ученый М. Смолуховский предложили движение частиц ДФ характеризовать величиной *сдвига*. **Сдвиг** (Δ) – это изменение координаты частицы за определенный промежуток времени Δt на произвольно выбранную в пространстве ось x . В качестве характеристики броуновского движения используют **средний квадратичный сдвиг частиц**:

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

- где $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_n$ – отдельные проекции смещения частиц на ось x ; n – число таких проекций, взятых для расчета.



Уравнение Эйнштейна – Смолуховского

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

- Рассмотрим цилиндр, заполненный коллоидной системой и разделенный полупроницаемой перегородкой MN .
- Расстояние от стенок цилиндра слева и справа до перегородки – Δ , v_1, v_2 – частичная концентрация справа и слева, $v_1 > v_2$.
- Перенос коллоидных частиц в одну и другую сторону равновероятен.

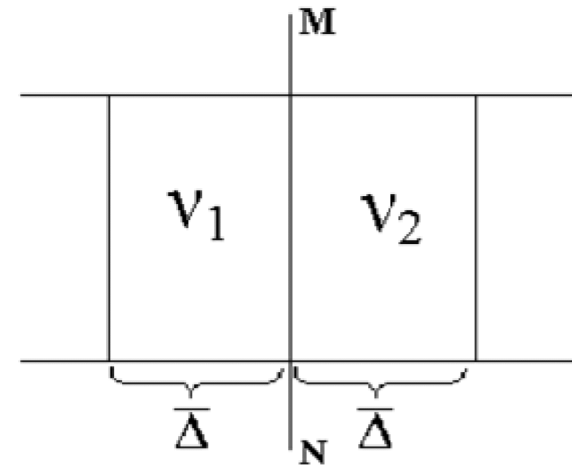
Количество вещества, перенесенное за время τ через перегородку MN слева направо:

$$Q_1 = \frac{1}{2} v_1 s \overline{\Delta}.$$

Справа налево: $Q_2 = -\frac{1}{2} v_2 s \overline{\Delta}.$

Количество вещества, перенесенное за время τ через поперечное сечение:

$$dQ = \frac{1}{2} (v_1 - v_2) s \overline{\Delta}.$$

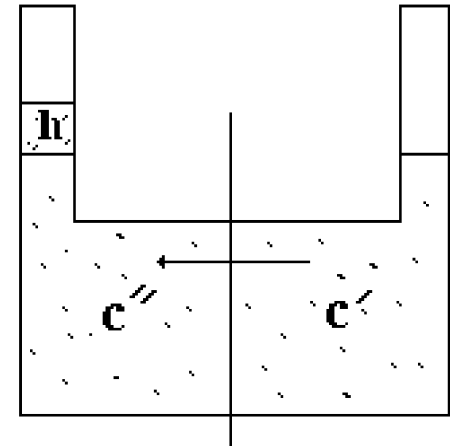


- Выразим градиент концентрации: $-\frac{dv}{dx} = \frac{v_1 - v_2}{\overline{\Delta}} \quad \Longrightarrow \quad (v_1 - v_2) = -\frac{dv}{dx} \overline{\Delta}.$
- Тогда $dQ = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta}^2.$
- По Фику: $dQ = -D \frac{dv}{dx} s \tau.$
- Приравняем: $-D \frac{dv}{dx} s \tau = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta}^2 \quad \Longrightarrow \quad \overline{\Delta}^2 = 2D \cdot \tau.$
- Δ^2 зависит от *температуры, вязкости среды, размера частиц.*
- Броуновским движением пренебрегают, если размеры частиц больше 5 мкм.
- Следовательно, броуновское движение есть результат столкновений частиц ДФ и молекул ДС.
- Если размеры частицы незначительны, то статистически всегда возможно, что за определенное время число ударов молекул или их интенсивность с одной стороны будут большими, чем с другой.

ОСМОС

- Осмос – это односторонняя диффузия молекул растворителя или дисперсионной среды.
- Если полупроницаемой перегородкой разделить раствор и растворитель; золь и дисперсионную среду; растворы с концентрациями c'' и c' или золи с различной концентрацией коллоидных частиц, то будет наблюдаться явление осмоса.
- Если $c'' > c'$, то химический потенциал растворителя в правой емкости будет больше, чем в левой, и растворитель будет переходить справа налево и будет повышаться гидростатическое давление, под которым находится этот раствор в левой части сосуда. На некоторой высоте h подъем раствора прекращается и создается избыточное давление π , называемое осмотическим.

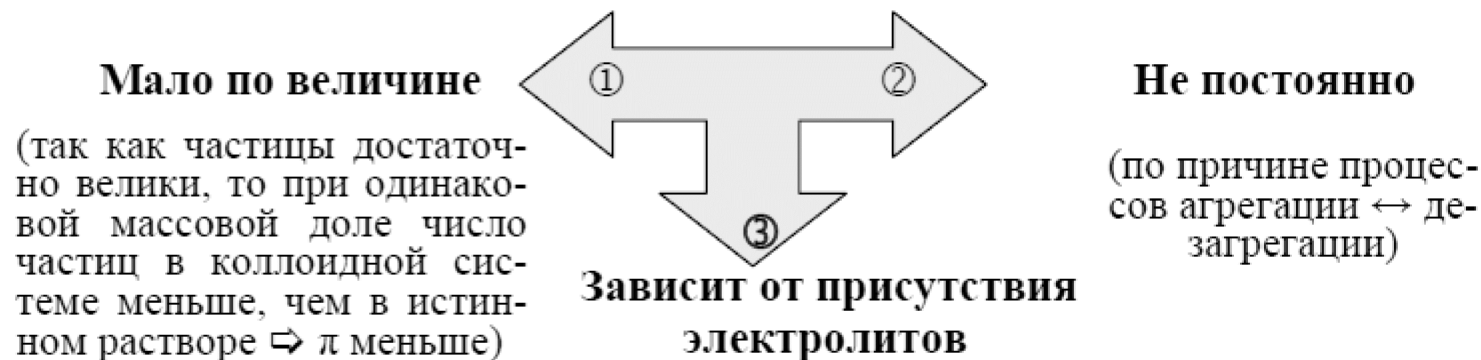
$$\pi = \rho gh .$$



- Осмотическое давление – это давление, которое нужно приложить к раствору, чтобы прекратить переход растворителя.
- Осмотическое давление равно тому давлению, которое производила бы дисперсная фаза (растворенное вещество), если бы она в виде газа при той же температуре занимала тот же объем, что и коллоидная система (раствор).
- Если приложить к раствору давление большее, чем π , то перенос пойдет в обратном направлении – обратный осмос.
- Для истинных растворов

$\pi = cRT,$
 c – концентрация, моль/л

Для коллоидных систем
 $\pi = \nu k_B T,$
 ν – частичная концентрация,
 т. е. число частиц в единице объема.
- Особенности осмотического давления в коллоидных системах



- Осмотическое давление коллоидной системы $\pi_{\text{к}} = \frac{m_{\text{к}}}{M_{\text{к}}} RT$
- Осмотическое давление раствора примеси $\pi_{\text{пр}} = \frac{m_{\text{пр}}}{M_{\text{пр}}} RT$
- Как правило, массы коллоидной частицы и частицы примеси различаются значительно: $m_{\text{к}} = 10^2 \cdot m_{\text{п}}$, $M_{\text{к}} = 10^4 \cdot M_{\text{п}}$.
- Следовательно:

$$\frac{\pi_{\text{к}}}{\pi_{\text{пр}}} = \frac{100 \cdot m_{\text{пр}} \cdot M_{\text{пр}}}{m_{\text{пр}} \cdot 10\,000 \cdot M_{\text{пр}}} = 0,01,$$

- Для коллоидных систем осмотическое давление не превышает 10 Па; для истинных растворов при $c = 10^2$ моль/м³ оно достигает 10⁵ Па. Особую роль осмос и осмотическое давление играют в жизнедеятельности всех растительных и животных организмов, состоящих из клеток.
- Клетки представляют собой микроскопические образования, снаружи ограниченные мембраной. Помещенная в дистиллированную воду клетка лопнет из-за того, что в нее устремится поток воды. Это – «осмотический шок». В концентрированном солевом растворе клетка сожмется, так как вода пойдет из клетки в раствор – это «плазмолиз».

СЕДИМЕНТАЦИЯ

- Седиментация (от лат. *sedimentum* – осадок) – это характерное свойство суспензий, эмульсий, аэрозолей.
- Рассмотрим силы, действующие на коллоидную частицу во взвешенном состоянии:
- **1. сила тяжести** $F_g = mg = \nu \rho g$ **2. сила Архимеда** $F_a = \nu \rho_0 g$,
- где ρ – плотность ДФ, ρ_0 – плотность ДС.
- Сила, вызывающая седиментацию:
- $F_{\text{сед}} = F_g - F_a = \nu(\rho - \rho_0) g$ или $F_{\text{сед}} = m_{\text{отн}} g$,
- где $m_{\text{отн}} = \nu(\rho - \rho_0)$ – относительная масса.
- В определенный момент, когда уравниваются $F_{\text{сед}}$ и сила трения $F_{\text{тр}}$, частица начинает двигаться равномерно:
- $F_{\text{сед}} = F_{\text{тр}} = U_{\text{сед}} \cdot B$,
- где $U_{\text{сед}}$ – скорость седиментации, B – коэффициент Стокса: $B = 6\pi \cdot r\eta$.
- Выразим скорость седиментации:

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

- Если $\rho < \rho_0$, то получится отрицательное выражение для скорости – происходит не оседание, а всплытие частиц. Так, в частности, происходит в случае эмульсии масла в воде.
- Кроме того, на скорость оседания влияет вязкость среды (чем меньше вязкость, тем меньше скорость) и радиус частиц:
- *Время, за которое коллоидные частицы SiO_2 разных размеров пройдут расстояние 1 см:*

SiO_2 r , мкм	τ
10	28 сек
1	1 час
0,1	77 часа
0,01	383 дня
0,001	89 лет

- Если экспериментально определить скорость оседания, можно легко рассчитать радиус частицы:

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

- Так как величины η , g , ρ , ρ_0 характеризуют систему и от дисперсности не зависят, можно записать:

$$r = K \sqrt{U_{\text{сед}}}.$$

- Это уравнение справедливо только для **условий, при которых выполняется закон Стокса**:
- Частицы имеют сферическую форму.
- Движутся ламинарно, независимо друг от друга и с постоянной скоростью.
- Трение является внутренним или вязким, когда граница (поверхность) движения частицы относительно среды находится внутри дисперсионной среды, а не совпадает с поверхностью раздела фаз (внешнее трение).
- Для количественной характеристики способности частиц к оседанию вводится понятие *константы седиментации – скорость седиментации в расчете на единичное ускорение*:

$$S_{\text{сед}} = \frac{m_{\text{отн}}}{B} = \frac{U_{\text{сед}}}{g}.$$

- Константа седиментации измеряется в секундах, но чаще употребляют *единицу Сведберга*: $10^{-13} \text{ с} = 1 \text{ S}$ (1 Сб).
- Если частицы небольшие и не очень сильно отличаются от среды по плотности, то их самостоятельное оседание происходит очень медленно или вообще не происходит из-за противодействия со стороны диффузии.