

А.П. Леушина, Д.Н. Данилов

**МОЛЕКУЛЯРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.
СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ.**

Учебное пособие

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ
ГОСУДАРСТВЕННОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ**

ВЯТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

Химический факультет

Кафедра неорганической и физической химии

А.П. Леушина, Д.Н. Данилов

**МОЛЕКУЛЯРНО - КИНЕТИЧЕСКИЕ
СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ.
СЕДИМЕНТАЦИОННЫЙ АНАЛИЗ.**

Рекомендовано
Ученым Советом ВятГУ
в качестве учебного пособия

Киров 2008

Печатается по решению редакционно-издательского совета
Вятского государственного университета
УДК 544.77.023.523
Л 529

Рецензент: кандидат химических наук, профессор кафедры химии Вятского государственного гуманитарного университета А.М. Слободчиков

Леушина А.П. Молекулярно-кинетические свойства дисперсных систем. Седиментационный анализ: учебное пособие / А.П. Леушина, Д.Н. Данилов. – Киров: Изд-во ВятГУ, 2008. – 54 с.

Пособие включает в себя расширенный лекционный материал по молекулярно-кинетическим свойствам дисперсных систем и седиментационному анализу. При этом рассматриваются как гетерогенные дисперсные системы с различной степенью дисперсности, так и гомогенные системы – растворы ВМС и особенности их молекулярно-кинетических свойств. Обсуждаются вопросы кинетической устойчивости дисперсных систем. В пособии также рассматривается оригинальный материал для решения задач седиментационного анализа путем построения дифференциальных и интегральных кривых. Пособие предназначено для студентов всех специальностей химического и биологического факультетов.

Редактор Н.Ю. Целищева

Подписано в печать

Усл. печ. л.

Бумага офсетная

Печать матричная

Заказ №

Тираж 123

Текст напечатан с оригинал-макета, представленного авторами.

610000, г. Киров, ул. Московская, 36

Оформление обложки, изготовление – ПРИП ВятГУ

© А.П. Леушина, Д.Н. Данилов

© Вятский государственный университет, 2008

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. Броуновское движение, диффузия и закон Эйнштейна-Смолуховского	5
1.1. Теория броуновского движения	5
1.2. Диффузия и флуктуация	6
1.3. Закон Эйнштейна-Смолуховского	7
1.4. Экспериментальные доказательства и следствия из уравнения Эйнштейна-Смолуховского	11
2. Седиментационно-диффузионное равновесие. Теория седиментационной устойчивости.	16
2.1. Седиментационно-диффузионное равновесие.	16
2.2. Термодинамическая седиментационная устойчивость.....	19
3. Седиментация и седиментационный анализ.....	20
3.1. Закон Стокса. Критерий седиментационной устойчивости. Условия соблюдения закона Стокса. Закономерности седиментации в гравитационном и центробежном поле.	20
3.2. Интегральные и дифференциальные кривые седиментационного анализа и методы их построения	28
3.3. Обработка результатов седиментационного анализа	30
3.4. Применение результатов седиментационного анализа.....	42
4. Характеристика агрегативной устойчивости суспензий по кинетике их седиментации	44
5. Особенности молекулярно-кинетических свойств в растворах высокомолекулярных соединений	46
6. Построение интегральной и дифференциальной кривых по заданию (разбор примеров)	47
КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ	51
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	53

ВВЕДЕНИЕ

Специфика молекулярно-кинетических свойств коллоидных систем и растворов высокомолекулярных соединений (ВМС) в сравнении с молекулярно-кинетической теорией газов и истинных растворов проявляется в том, что масса частицы или макромолекулы намного больше массы молекулы дисперсионной среды (или растворителя).

Изучение молекулярно-кинетических явлений важно по двум причинам. Одна из них – экспериментальная проверка основных положений молекулярно-кинетической теории, так как с помощью ультрамикроскопа можно следить за движением отдельной частицы, т.е. коллоидные системы являются прекрасным объектом исследования. Вторая причина – использование получаемых растворов для решения практических задач: определения размеров и массы частиц и макромолекул, фракционирования систем, определения коэффициента диффузии и так далее.

1. Броуновское движение, диффузия и закон Эйнштейна-Смолуховского

1.1. Теория броуновского движения

В 1828 году английским ботаником Робертом Броуном было открыто тепловое движение молекул, природу которого он не смог объяснить. Броун наблюдал с помощью микроскопа непрерывное движение очень мелких частиц – спор папоротника (цветочной пыльцы), взвешенных в воде. Более крупные частицы находились в состоянии постоянного колебания около положения равновесия. Колебания и перемещения частиц ускорялись с уменьшением размера частиц и не были связаны с какими-либо механическими причинами.

Позднее Гуи (1888) и Экснер (1900) предположили, что броуновское движение имеет молекулярно-кинетическую природу, т.е. является следствием теплового движения. Правильность этой точки зрения была подтверждена теоретическими расчетами Эйнштейна (1905) и Смолуховского (1906) и экспериментальными работами Сведберга (1909), Перрена (1910) и ряда других исследователей.

Молекулы среды (жидкости или газа) сталкиваются с частицей дисперсной фазы (частицей пыльцы), в результате чего последняя получает огромное число ударов со всех сторон. Если частица имеет сравнительно большие размеры, то число этих ударов так велико, что, по законам статистики, результирующий импульс оказывается равным нулю, и положение в пространстве такой частицы практически не меняется со временем. Уменьшение размера частицы приводит к неодинаковому числу ударов с разных сторон и частица совершает хаотическое движение. Таким образом, броуновское движение является следствием молекулярно-кинетического движения в дисперсионной среде и подчиняется законам статистики.

Теория броуновского движения сыграла огромную роль в науке. Связав движение атомов и молекул с перемещением частиц золь, которые можно наблюдать под микроскопом, она позволила экспериментально доказать реальное

существование атомов и молекул, а также подтвердила правильность молекулярно-кинетической теории.

1.2. Диффузия и флуктуация

Диффузия – тепловое движение, при котором движущей силой является градиент концентрации. Процесс диффузии количественно описывается законами Фика. По первому закону Фика

$$m = -D \frac{dc}{dx} S \tau, \quad (1)$$

где m – масса диффундировавшего вещества; D – коэффициент диффузии;

$\frac{dc}{dx}$ – градиент концентрации; S – поверхность, через которую происходит диффузия; τ – продолжительность диффузии.

Знак минус в уравнении (1) связан с тем, что диффузия идет от большей концентрации к меньшей. Физический смысл коэффициента диффузии D состоит в следующем: если

$\frac{dc}{dx} = -1$, $S=1$, $\tau=1$, то $D=m$. Коэффициент

диффузии численно равен массе вещества, диффундировавшей через единицу поверхности за единицу времени при единичном градиенте концентрации. Коэффициент диффузии измеряется в m^2/c .

При тепловом движении каждая отдельно взятая частица может двигаться в любую сторону. Если подсчитать число частиц в микрообъеме, то можно наблюдать **флуктуацию** (отклонение величины от среднего значения) плотности, либо другого свойства. Этот же процесс может наблюдаться и в молекулярном растворе.

Самопроизвольное повышение плотности противоречит II началу термодинамики, которое соблюдается лишь для систем с большим числом частиц, т.е.

имеет статистический характер. Но в данном случае в микрообъеме мы имеем дело с ограниченным числом частиц, следовательно отклонение от II начала – кажущееся. В результате градиента концентрации происходит диффузия частиц с выравниванием концентрации. Флуктуация представляет собой явление противоположное диффузии, хотя оба явления обусловлены тепловым движением молекул.

1.3. Закон Эйнштейна-Смолуховского

Эйнштейн и Смолуховский разработали математический аппарат, описывающий броуновское движение частиц, установив количественную связь между средним сдвигом частицы $\overline{\Delta}$ (среднеквадратичным сдвигом, амплитудой смещения) и коэффициентом диффузии D . Выведенное ими соотношение между двумя этими величинами получило название закона Эйнштейна-Смолуховского.

При выводе этого соотношения авторы исходили из следующего положения: если броуновское движение является следствием теплового движения молекул среды, то можно говорить о тепловом движении частиц дисперсной фазы. Это означает, что дисперсная фаза, представляющая собой совокупность частиц, должна подчиняться тем же статистическим законам молекулярно-кинетической теории, что и газы или растворы. Из этих законов был выбран закон диффузии, согласно которому хаотичность броуновского движения должна приводить к выравниванию концентрации дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды.

Направление движения молекул в каждый момент времени случайно. Молекулы жидкой среды наносят частице с радиусом меньше 1 мкм около 10^{20} ударов в секунду. Столько же раз в секунду она может менять направление и скорость. Поэтому невозможно наблюдать за истинным движением частицы, но возможно фиксировать конечное смещение за какой-то промежуток времени.

Если при наблюдении под микроскопом за движением частицы золь через определенные промежутки времени отмечать ее местонахождение, то можно получить траекторию ее движения.

Среднеарифметическим значением самой проекции смещения здесь пользоваться нельзя, так как вследствие равновероятности всех направлений движения частиц, оно может быть равным нулю. Поэтому Эйнштейном и Смолуховским для количественного описания броуновского движения было введено понятие **среднего квадратичного сдвига** $\bar{\Delta}$.

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (2)$$

где $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3, \dots, \Delta_n$ – отдельные проекции смещения частицы на ось X; n – число проекций, взятых для расчета (число измерений).

Рассмотрим **вывод уравнения Эйнштейна-Смолуховского** (рис.1).

Возьмем трубку, заполненную коллоидной системой, концентрация которой уменьшается слева направо. В этом же направлении идет и диффузия коллоидных частиц (на рисунке отмечено стрелкой). Рассмотрим сечения трубки плоскостями X_1X_1' и X_2X_2' , находящимися на расстоянии dx друг от друга.

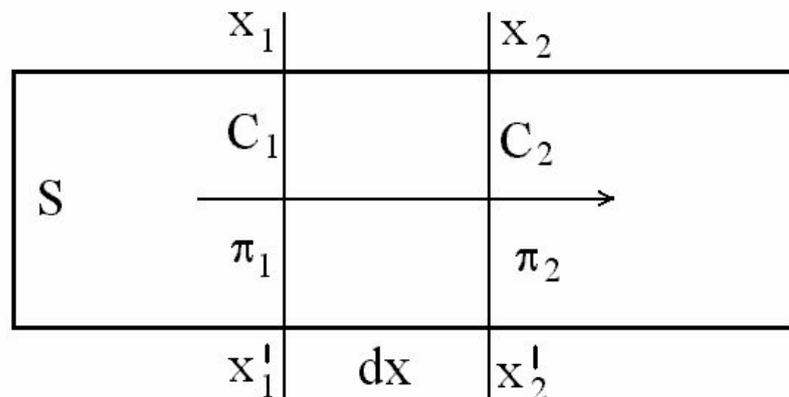


Рис. 1. Вывод закона Эйнштейна-Смолуховского

С любой стороны на сечение площадью S действует осмотическое давление π . Если концентрация $C_1 > C_2$, то $\pi_1 > \pi_2$ и разница осмотического давления составляет $d\pi$.

Сила F , действующая на растворенное вещество в единице объема, составляет

$$F = \frac{\pi_2 - \pi_1}{Sdx} = \frac{\pi_1 - \pi_2}{Sdx} = \frac{d\pi}{Sdx} . \quad (3)$$

Скорость движения молекулы U под влиянием силы F равняется

$$U = \frac{F}{B} , \quad (4)$$

где B – коэффициент трения.

По закону Стокса коэффициент трения равен

$$B = 6\pi\eta r , \quad (5)$$

где η – динамическая вязкость растворителя; r – радиус сферической коллоидной частицы.

В единице объема раствора число молей вещества равно его молярной концентрации C , следовательно число молекул вещества равно CN_A . Так как действие силы F распространяется на CN_A молекул, то очевидно, что скорость одной молекулы составляет $\frac{1}{CN_A}$ от той скорости, которую частица имела бы, если бы сила действовала на 1 молекулу.

Таким образом расчет силы F ведется по уравнению:

$$F = -\frac{d\pi}{SCdxN_A} = -\frac{RT}{SCN_A} \chi \frac{dC}{dx} , \quad (6)$$

где R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура.

Так как F представляет собой осмотическую силу, то выражение (6) можно переписать следующим образом:

$$BU = -\frac{RT}{SCN_A} \varphi \frac{dC}{dx}, \quad (7)$$

$$UC = -\frac{RT}{SN_A} \varphi \frac{dC}{dx} \varphi \frac{1}{B}. \quad (8)$$

Учитывая закон Фика (1), получаем уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии

$$D = \frac{RT}{N_A} \varphi \frac{1}{B} = \frac{kT}{B}, \quad (9)$$

где k – константа Больцмана.

Отсюда для сферических частиц, согласно уравнению (5),

$$D = \frac{RT}{N_A} \varphi \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r}. \quad (10)$$

Уравнение Эйнштейна (9, 10) выведено для сферических частиц, но форма частиц оказывает значительное влияние на скорость диффузии. Изучение явлений диффузии имеет большое значение во многих процессах, в частности, при изучении электрокинетических явлений или, например, при установлении формы белковых молекул.

В то же время Смолуховский показал в своих работах справедливость выражения для среднеквадратичного сдвига сферических частиц

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}, \quad (11)$$

где τ – время сдвига; η – вязкость среды.

Сравнивая уравнение Эйнштейна (10) с уравнением Смолуховского (11), можно записать объединенное **уравнение (закон) Эйнштейна-Смолуховского**

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau} . \quad (12)$$

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского показывает связь количественной характеристики броуновского движения с диффузионными характеристиками дисперсной системы.

1.4. Экспериментальные доказательства и следствия из уравнения Эйнштейна-Смолуховского

Уравнение Эйнштейна-Смолуховского получено на основании предположения о тепловой природе броуновского движения. Поэтому сами уравнения (10-12) не могут служить доказательством правильности такого предположения, но позволяют сравнительно легко доказать это экспериментально.

Справедливость закона Эйнштейна-Смолуховского для лиозолей была подтверждена Сведбергом (1909). С помощью ультрамикроскопа он измерял средний сдвиг частиц коллоидного золота в зависимости от времени и вязкости среды. Полученные данные удовлетворительно совпали с результатами, вычисленными по уравнению Эйнштейна-Смолуховского. Зеддик (1908) подтвердил связь среднего сдвига частиц с температурой, вытекающую из уравнения Смолуховского (11). Перрен (1910) использовал уравнение Эйнштейна (10) для определения числа Авогадро при исследовании броуновского движения коллоидных частиц гуммигута в воде и получил хорошее совпадение с величинами, полученными ранее другими методами.

Отличительная особенность броуновского движения частиц в газообразной дисперсионной среде определяется, прежде всего, малой вязкостью и плотностью газов. В связи с этим жидкие и твердые частицы аэрозолей имеют большие скорости седиментации под влиянием силы тяжести, что затрудняет наблюдение броуновского движения.

Другая особенность броуновского движения частиц в газах связана с тем, что число молекул в единице объема газа значительно меньше, чем в жидкости, и число столкновений молекул газа с коллоидной частицей также меньше, а это обуславливает существенно большие значения величины среднеквадратичного сдвига при броуновском движении. Средний сдвиг частицы, находящейся в воздухе при нормальных условиях, в 8 раз больше, а в водороде в 15 раз больше, чем в воде.

При уменьшении давления средний сдвиг частицы можно увеличить в сотни раз. Из сказанного следует, что изменяя давление, можно менять характер броуновского движения, т.е. управлять им. Поэтому аэрозоли являются хорошими объектами для исследования броуновского движения.

Первым экспериментальным доказательством справедливости уравнения Эйнштейна-Смолуховского для аэрозолей явилось измерение де Бройлем (1909) скорости движения частиц табачного дыма в горизонтальном электрическом поле и среднего сдвига при броуновском движении. При расчетах он исходил из соотношения

$$Eq = B\bar{U} , \quad (13)$$

где E – напряженность электрического поля; q – заряд частицы; B – коэффициент трения; \bar{U} – средняя скорость движения частицы.

Объединив это соотношение с уравнением Эйнштейна (9), де Бройль исключил величину B и полученное уравнение использовал для расчета зарядов частиц, кратных заряду электрона, чем и подтвердил справедливость закона Эйнштейна-Смолуховского. Эксперименты с использованием аэрозолей были продолжены Милликеном (1910), который в своих исследованиях применил вертикальное электрическое поле. Это позволило скомпенсировать силу тяжести частиц масляного тумана и экспериментально определить коэффициент трения B , а также точно вычислить заряд электрона.

Метод дает возможность производить сотни повторений эксперимента с одной каплей, что значительно увеличивает точность определения заряда электрона. Принятая в настоящее время величина заряда электрона ($1,602 \cdot 10^{-19}$ Кл) получена методом Милликена. Методы де Бройля и Милликена ценны тем, что они исключают использование закона Стокса и, соответственно, необходимость соблюдения условий для его выполнения.

Теоретические и экспериментальные доказательства тепловой природы броуновского движения коллоидных частиц привели к фундаментальному выводу о том, что ультрамикрорегерогенные системы должны подчиняться тем же законам молекулярно-кинетической теории, каким следуют молекулярные системы (газы и растворы). Например, среднюю скорость движения \bar{V} и энергию \bar{E} коллоидной частицы массой m , участвующей в тепловом движении, можно рассчитать по уравнению

$$\bar{E} = \frac{m\bar{U}^2}{2} = \frac{3}{2}kT. \quad (14)$$

Справедливость закона Эйнштейна-Смолуховского для коллоидных систем подтверждает применимость к ним всех законов, связанных с энтропией. В настоящее время они широко используются для определения размеров частиц зольей. Например, используя уравнение Эйнштейна (10), можно определить размер частиц зольей и молекулярную массу полимеров, поскольку эти величины тесно связаны с коэффициентом диффузии.

Чтобы определить молярную массу M полимера, по полученному размеру частицы r и известной плотности ρ рассчитывают массу молекулы m полимера, которая связана с молярной массой соотношением

$$M = mN_A = V\rho N_A = \frac{4}{3}\pi r^3 \rho N_A, \quad (15)$$

где V – объем макромолекулы, представленной в виде сферы (глобулы).

Метод, основанный на измерении диффузии, в сочетании с методом седиментации в центробежном поле позволяет определить массу любых частиц, не ограничиваясь только сферическими.

Ультрамикрорегетерогенные аэрозоли должны вести себя соответственно обобщенному газовому закону

$$pV = \frac{n}{N_A} RT, \quad (16)$$

где n – число частиц, на которые диспергирован 1 моль вещества дисперсной фазы аэрозоля.

Из уравнения (16) следует, что с ростом дисперсности (увеличением n) давление в системе повышается при постоянных объемах и температуре, так как увеличивается число частиц. При уменьшении размеров частиц до молекулярных уравнение (16) принимает обычную форму уравнения Менделеева-Клапейрона.

При проведении аналогий между ультрамикрорегетерогенными системами и истинными растворами часто обсуждается специфика применения правила фаз Гиббса к этим системам. Возможность применения к коллоидным дисперсиям молекулярно-кинетических законов, законов статистики и энтропии позволяет рассматривать золи как системы, обладающие свойствами гетерогенно-дисперсных систем и истинных растворов.

Частицы истинных гетерогенно-дисперсных систем не участвуют в тепловом движении. С уменьшением размера до величин, отвечающих ультрамикрорегетерогенной области, частицы постепенно теряют свойства фазы – независимость термодинамических свойств от количества фазы. Термодинамические свойства в ультрамикрорегетерогенной области зависят от дисперсности (изменяются внутреннее давление, растворимость, температура плавления и другие параметры). Одновременно частицы начинают участвовать в тепловом движе-

нии системы. Чем меньше частица, тем дальше система от истинного гетерогенно-дисперсного состояния и тем ближе к истинному раствору.

Такое промежуточное состояние ультрамикрогетерогенных систем определяет некоторую особенность в применении к ним правила фаз Гиббса. Если необходимо обратить внимание на гетерогенность, т.е. наличие поверхности в дисперсной системе, то пользуются соотношением

$$C = K - \Phi + 3, \quad (17)$$

где C – число степеней свободы (число независимых параметров), K – число компонентов, Φ – число фаз.

Если же интересуются свойствами дисперсных систем, которые аналогичны свойствам истинных растворов и не зависят от гетерогенности, то правило фаз записывают в виде

$$C = K - \Phi + 2. \quad (18)$$

По мере приближения дисперсной системы (по степени дисперсности) к истинному раствору гетерогенность проявляется все слабее и соотношение (18) становится предпочтительнее. Однако следует иметь в виду, что оба соотношения эквивалентны, поскольку, например, для простых (бинарных) систем при учете гетерогенности число фаз $\Phi=2$, а если ее не учитывать, то $\Phi=1$.

Таким образом, ультрамикрогетерогенные системы, обладая свойством многофазности и являясь объектами коллоидной химии, в зависимости от условий и дисперсности могут проявлять эту многофазность в той или иной степени. В той или иной степени они проявляют и свойства истинных растворов, следуя молекулярно-кинетическим законам. Золи представляют собой переходные системы между истинными гетерогенно-дисперсными системами и истинными растворами.

2. Седиментационно-диффузионное равновесие. Теория седиментационной устойчивости.

2.1. Седиментационно-диффузионное равновесие.

При воздействии на дисперсную систему внешнего поля – гравитационного или центробежного – возможны три случая.

1. Частицы практически равномерно распределены в дисперсной системе. Поле не влияет на распределение или это влияние столь слабо, что за время наблюдения распределение практически не меняется. Это характерно для коллоидных систем в поле силы тяготения.

2. Происходит полная седиментация частиц. Так ведут себя грубодисперсные системы в поле силы тяжести и высокодисперсные системы в центрифуге.

3. Устанавливается равновесие между процессами оседания и диффузии частиц в результате интенсивного теплового движения, что соответствует седиментационно-диффузионному равновесию. С термодинамической точки зрения седиментационно-диффузионное равновесие обусловлено тем, что при оседании частиц уменьшается их потенциальная энергия, а при равномерном распределении частиц по объему увеличивается их энтропия.

Несмотря на малые размеры частиц в ультрамикрорегетерогенных системах и вовлечение их в молекулярно-кинетическое движение, нельзя не учитывать стремления частиц к седиментации. Следует отметить, что учет диффузии необходим только в том случае, если дисперсная система представляет собой статистическое множество частиц. На одну же частицу, безусловно, действует поле гравитации, а ее тепловое движение равновероятно во всех направлениях. В итоге вероятность пребывания одной частицы любых, даже самых малых размеров будет обязательно больше внизу сосуда, чем наверху.

При наличии статистического множества частиц оседание приведет к уменьшению их концентрации C в верхних слоях и увеличению в нижних сло-

ях, т.е. к возникновению градиента концентрации $\frac{dc}{dx}$. В соответствии с первым законом Фика (1) градиент концентрации вызывает **диффузионный поток** $i_{\text{диф}}$ (снизу вверх), который с учетом уравнения Эйнштейна можно записать так:

$$i_{\text{диф}} = \frac{m}{S\tau} = -D \frac{dc}{dx} = -\frac{kT}{V} \zeta \frac{dc}{dx}, \quad (19)$$

где обозначения величин аналогичны уравнению (1).

Седиментационный поток $i_{\text{сед}}$ направлен сверху вниз и равен

$$i_{\text{сед}} = UC = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{V} C, \quad (20)$$

где U – скорость оседания частицы; g – ускорение свободного падения; V – объем частицы; ρ , ρ_0 – плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно.

Скорость движения частицы при седиментации принимается постоянной для установившегося потока после достижения равновесия между силой седиментации и силой трения.

Из уравнений (19, 20) следует, что характер поведения частиц в дисперсных системах определяется их размером и разностью плотностей частицы и среды. Чем больше эта разность, тем значительнее роль седиментации по отношению к тепловому движению частиц. Кроме того, с увеличением размера частиц быстро растет поток седиментации ($i_{\text{сед}} \sim r^2$) и снижается диффузионный поток ($i_{\text{диф}} \sim 1/r$).

Если диффузионный поток много больше седиментационного, что характерно для ультрамикрорегетерогенных систем, то седиментацией можно пренебречь. Если наоборот, седиментационный поток много больше диффузионного,

что наблюдается в микрогетерогенных системах, то можно пренебречь диффузией. В грубодисперсных системах седиментация, как правило, идет с ускорением, поскольку размер частиц таких систем ≈ 10 мкм и более. Таким образом, соотношение между диффузией и седиментацией служит одной из основ для классификации дисперсных систем по дисперсности.

В золях через определенное, иногда очень длительное, время оседания частиц может наступить момент, когда диффузионный поток станет равным седиментационному ($i_{\text{диф}} = i_{\text{сед}}$), т.е. наступает **седиментационно-диффузионное равновесие**.

Если такое равновесие наступает при определенном градиенте концентрации, то в системе должно установиться соответствующее распределение дисперсной фазы по высоте. Распределение частиц массой m по высоте h может быть описано универсальным **законом распределения Больцмана**

$$n = n_0 e^{-\frac{mgh}{kT}}, \quad (21)$$

где n – концентрация частиц на высоте h ; n_0 – концентрация частиц на высоте $h=0$.

Прологарифмировав уравнение (21), получаем

$$\ln \frac{n_0}{n} = \frac{mgh}{kT}. \quad (22)$$

Это уравнение называется **гипсометрическим законом**. Заменяя концентрацию частиц на давление, получаем барометрическое уравнение Лапласа, которое описывает распределение воздуха по высоте атмосферы.

$$\ln \frac{p_s}{P} = \frac{Mgh}{kT}, \quad (23)$$

где P и P_S – давление воздуха на высоте h и на поверхности Земли соответственно; M – молярная масса газа.

Уравнения (22, 23), которые также называются **уравнениями Лапласа** были экспериментально подтверждены Перреном (1910). Изучая распределение частиц монодисперсной суспензии гуммигута, он использовал уравнение Лапласа для определения числа Авогадро, которое оказалось равным $6,82 \cdot 10^{23}$ (современное значение $6,024 \cdot 10^{23}$).

Гипсометрический закон соблюдается и в аэрозолях (в воздухе при нормальных условиях), частицы которых имеют небольшую плотность и размер не более 0,05 мкм. В суспензиях, в которых можно легко регулировать относительную массу частиц, седиментационно-диффузионное равновесие реализуется для частиц размером не более 0,1 мкм, т.е. для частиц, которые перемещаются поступательно в процессе теплового движения.

Для частиц золь наблюдаются более резкая зависимость концентрации от высоты, чем для молекул газов. Например, для газов концентрация снижается в два раза на расстоянии приблизительно в 5-5,5 км, для растворов полимеров (молекулярная масса около 40000) – приблизительно в 20 м, для золь золота (размер частиц 1,86 нм) – в 2,15 м, а для суспензий гуммигута (размер частиц 230 нм) – в 30 мкм.

2.2. Термодинамическая седиментационная устойчивость

Если сравнивать седиментацию при наличии диффузии и без нее, то необходимо учитывать различное действие факторов, обеспечивающих устойчивость дисперсных систем к осаждению – седиментационную устойчивость. Разделяют **кинетическую седиментационную устойчивость** и **термодинамическую седиментационную устойчивость (ТСУ)**. Для ТСУ характерно термодинамическое равновесие, которого не может быть при кинетической седиментационной устойчивости.

Мерой ТСУ является высота h_e или $h_{1/2}$, т.е. высота, на которой концентрация частиц изменяется в e раз или в 2 раза. Из уравнений (21, 22) следуют уравнения:

$$h_e = \frac{kT}{Ug(\rho - \rho_0)}, \quad (24)$$

$$h_{1/2} = \frac{kT \ln 2}{Ug(\rho - \rho_0)}, \quad (25)$$

где ρ и ρ_0 — плотности частицы и среды соответственно.

Формулы (24, 25) показывают, что геометрическая высота и, соответственно, ТСУ тем больше, чем меньше размер частиц и разность между плотностями частицы и среды. Вязкость не влияет на ТСУ, в то же время повышение температуры способствует повышению устойчивости, так как усиливается тепловое движение.

3. Седиментация и седиментационный анализ

3.1. Закон Стокса. Критерий седиментационной устойчивости.

Условия соблюдения закона Стокса.

Закономерности седиментации в гравитационном и центробежном поле.

Из свобододисперсных систем наиболее широко распространены микрогетерогенные системы, такие как суспензии, порошки, эмульсии, аэрозоли. Характерным общим свойством этих систем является склонность к оседанию или всплыванию частиц дисперсной фазы. Оседание частиц называется **седиментацией**, а всплывание частиц — **обратной седиментацией**.

Если седиментационный поток существенно больше диффузионного, то диффузией можно пренебречь.

Наблюдение за скоростью седиментации в суспензиях, дисперсных системах с достаточно большими частицами, обладающих практически полной ки-

нетической неустойчивостью, позволяет сравнительно легко и удобно определять размер частиц.

Применяющиеся при этом методы получили название методов **седиментационного анализа**. Однако, прежде чем перейти к рассмотрению принципа седиментационного анализа, рассмотрим, как оседает в жидкости отдельная частица такой суспензии.

Седиментация в гравитационном поле происходит под действием силы тяжести F_T , которая с учетом на потерю в весе, по закону Архимеда, составляет

$$F_T = V(\rho - \rho_0)g, \quad (26)$$

где V – объем частицы; ρ , ρ_0 – плотности частиц дисперсной фазы и дисперсионной среды соответственно; g – ускорение свободного падения.

Оседанию препятствует сила трения

$$F = BU, \quad (27)$$

где B – коэффициент трения; U – скорость седиментации.

Вначале частица движется ускоренно, так как сила тяжести превышает силу трения при малых скоростях. Однако по мере увеличения скорости движения сила трения увеличивается и в некоторый момент времени уравновешивает силу тяжести, вследствие чего частица начинает двигаться с постоянной скоростью. При стационарном режиме оседания должно соблюдаться равенство

$$V(\rho - \rho_0)g = BU. \quad (28)$$

Для сферических частиц радиусом r уравнение (28) принимает вид:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g = 6\pi\eta rU, \quad (29)$$

где η – динамическая вязкость растворителя.

Из уравнения (29) легко найти скорость седиментации U :

$$U = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho - \rho_0)g . \quad (30)$$

Отношение скорости седиментации к ускорению свободного падения называется **константой седиментации** $S_{\text{СЕД}}$.

$$S_{\text{СЕД}} = \frac{U}{g} \quad (31)$$

Величина, обратная константе седиментации, называется **критерием седиментационной устойчивости (КСУ)** и является количественной характеристикой кинетической седиментационной устойчивости.

$$\text{КСУ} = \frac{1}{S_{\text{СЕД}}} = \frac{9\eta}{2r^2(\rho - \rho_0)} . \quad (32)$$

Кинетическая седиментационная устойчивость с повышением температуры обычно снижается в связи с уменьшением вязкости среды.

Согласно уравнению (30) скорость седиментации частицы прямо пропорциональна квадрату радиуса (диаметра) частицы, обратно пропорциональна вязкости среды и зависит от разности плотностей вещества и дисперсионной среды так, что при $(\rho - \rho_0) > 0$ происходит оседание, а при $(\rho - \rho_0) < 0$ (например, суспензия парафина в воде) – всплывание частиц или обратная седиментация.

Из уравнения (30) легко найти радиус частиц, зная скорость ее оседания и значение величин вязкости дисперсионной среды, плотностей жидкости и оседающих частиц

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\rho - \rho_0)g}} . \quad (33)$$

Уравнения (30) и (33) представляют собой **закон Стокса**.

Рассмотрим условия соблюдения закона Стокса. Он справедлив для суспензий с водной средой и размером частиц от 0,1 до 100 мкм, так как для этих частиц время нарастания скорости оседания до постоянного значения настолько мало, что не оказывает влияние на результаты седиментационного анализа. Например, время достижения постоянной скорости оседания частиц кварца с радиусом 50 мкм в воде равно $3,4 \cdot 10^{-3}$ с, а для частиц с радиусом 1 мкм это время равно всего $1,7 \cdot 10^{-6}$ с.

К частицам с радиусом более 100 мкм, в обычных условиях оседающим ускоренно, и к частицам с радиусом менее 0,1 мкм, содержащимся в кинетически устойчивых системах, закон Стокса неприменим. Поэтому обычный седиментационный анализ в этом случае непригоден. На седиментацию малых частиц в жидких средах влияет также их сольватация, и ее необходимо учитывать, если толщина сольватационного слоя сопоставима с размером частиц. Важно принимать во внимание как толщину сольватационного слоя, так и его плотность.

Закон Стокса справедлив, если частицы осаждаются независимо друг от друга, что может быть только в разбавленных коллоидных системах. При стесненном осаждении происходят столкновения частиц, в результате которых малые частицы тормозят движение более крупных, а крупные частицы ускоряют движение более мелких. В итоге наблюдается коллективное более медленное осаждение. Кроме того, скорость осаждения частиц уменьшается под действием встречного потока жидкости со дна сосуда, в котором находится дисперсная система.

Закон Стокса справедлив для частиц сферической формы. Обычно частицы в дисперсных системах с твердой дисперсной фазой имеют неправильную форму. При свободном оседании частица ориентируется таким образом, чтобы иметь максимальное сопротивление движению, что уменьшает скорость осаждения. При этом меняется коэффициент трения. Иногда для расчета скорости движения частиц неправильной формы все же применяют уравнение (30).

Закон Стокса может не соблюдаться и при турбулентном осаждении частиц. С увеличением скорости осаждения рвется слой дисперсионной среды, облегающий частицу, а позади ее создаются завихрения, обуславливающие разность давлений, которая направлена против движения. В результате этого ламинарный режим течения нарушается и закон Стокса не выполняется.

Рассмотрим **седиментацию в центробежном поле**. Скорость осаждения частиц можно повысить, если заменить седиментацию в поле силы тяжести центрифугированием. Таким путем удастся определить размеры коллоидных частиц и добиться оседания макромолекул. Если скорость движения частиц в радиальном направлении мала, что практически всегда достигается выбором угловой скорости центрифуги в зависимости от размеров частиц, то выполняется равенство:

$$F_{\text{сопр}} = F_{\text{ц.ч}} - F_{\text{ц.ж}}, \quad (34)$$

где $F_{\text{сопр}}$ – сила сопротивления среды при движении частицы; $F_{\text{ц.ч}}$ – центробежная сила, действующая на частицу; $F_{\text{ц.ж}}$ – центробежная сила, действующая на объем жидкости, вытесняемой частицей.

Центробежная сила при центрифугировании играет ту же роль, что и архимедова сила при седиментации в гравитационном поле. Направление ее противоположно направлению центробежной силы, действующей на частицу. Для частиц сферической формы данные силы находят по формулам:

$$F_{\text{ц.ч}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \omega^2 x, \quad (35)$$

где ω – угловая скорость ротора центрифуги; x – расстояние частицы от оси вращения; ρ – плотность частицы.

$$F_{\text{ц.ж}} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 \omega^2 x, \quad (36)$$

где ρ_0 – плотность жидкости.

$$F_{\text{СОПР}} = 6\pi\eta r \frac{dx}{dt}, \quad (37)$$

где $\frac{dx}{dt}$ – скорость линейного перемещения частицы в радиальном направлении.

Из трех последних формул следует

$$6\pi\eta r \frac{dx}{dt} = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \omega^2 x - \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 \omega^2 x. \quad (38)$$

После преобразования получаем

$$\frac{dx}{x} = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 (\rho - \rho_0)}{\eta} r^2 dt. \quad (39)$$

Уравнение (39) представляет собой дифференциальное уравнение первого порядка с разделяющимися переменными. Интегрирование обеих частей ведется в следующих пределах: время от 0 до t , расстояние от X_1 до X_2 :

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2}{9} \frac{\omega^2 (\rho - \rho_0)}{\eta} r^2 t. \quad (40)$$

Радиус сферической частицы, оседающей или всплывающей в центробежном поле, определяют по формуле (41), выведенной при условии применимости формулы Стокса (5) для силы сопротивления

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{\omega^2 (\rho - \rho_0) t} \ln \frac{x_2}{x_1}}. \quad (41)$$

Если формула Стокса по каким-то причинам не применима (частицы слишком малы или имеют несферическую форму), то зависимость силы сопротивления среды от скорости движения частицы выражают в общем виде

$$F_{\text{сопр}} = B \frac{dx}{dt} . \quad (42)$$

Остальные силы выражают следующим образом:

$$F_{\text{ц.ч}} = m\omega^2 x , \quad (43)$$

где m – масса частицы.

$$F_{\text{ц.ж}} = m \frac{\rho_0}{\rho} \omega^2 x . \quad (44)$$

Уравнение движения частицы в таком случае принимает вид

$$B \frac{dx}{dt} = m \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \omega^2 x . \quad (45)$$

Сведберг показал, что уравнение (45) может быть использовано для определения молекулярной массы высокомолекулярных соединений. Используем коэффициент седиментации $S_{\text{сед}}$ (31), представляющий собой отношение скорости линейного перемещения частицы в радиальном направлении к центростремительному ускорению.

$$S_{\text{сед}} = \frac{dx}{dt} \varphi \frac{1}{\omega^2 x} . \quad (46)$$

С учетом уравнения (46) уравнение (45) принимает вид

$$S_{\text{сед}} = m \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \varphi \frac{1}{B} . \quad (47)$$

Коэффициент сопротивления среды B найдем из уравнения Эйнштейна для коэффициента диффузии (9):

$$S_{\text{сед}} = m \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \frac{D}{kT} , \quad (48)$$

где D – коэффициент диффузии; k – постоянная Больцмана; T – температура.

В уравнении (48), если оно применяется для высокомолекулярных соединений, m – абсолютная масса одной макромолекулы. Масса одной макромолекулы m равна отношению M/N_A (где M – молекулярная масса, N_A – число Авогадро), тогда коэффициент седиментации равен

$$S_{\text{сед}} = M \frac{(\rho - \rho_0)}{\rho} \zeta \frac{D}{RT}. \quad (49)$$

$$M = \frac{RT}{D(1 - \frac{\rho}{\rho_0})} S_{\text{сед}}. \quad (50)$$

Уравнение (50) используется для определения молекулярной массы полимеров. Первые приборы для определения молекулярной массы методом центрифугирования сконструировал Сведберг. В честь Т. Сведберга коэффициент седиментации 10^{-13} с принят в качестве единицы и называется сведберг. Например, коэффициент седиментации белков обычно равен $0,1 \div 1$ сведбергу.

В ультрацентрифуге за оседанием макромолекул в центробежном поле наблюдают с помощью специальных оптических устройств. Существуют два метода контроля концентрации раствора на разных расстояниях от оси вращения. В одном из них используют изменение показателя преломления в зависимости от концентрации. В другом методе концентрацию определяют по оптической плотности растворов.

Если изучают растворы белков, то оптическую плотность определяют в ультрафиолетовой области. Кюветы изготавливают из кварца. Чтобы предотвратить возникновение в кюветах конвекционных потоков, центрифугу снабжают специальным холодильным устройством. Помимо аналитических целей (определение молекулярной массы), ультрацентрифуги применяют в препаративной работе для фракционирования веществ с различной молекулярной массой.

3.2. Интегральные и дифференциальные кривые седиментационного анализа и методы их построения

Седиментационный анализ наряду с оптическими методами (нефелометрия, ультрамикроскопия, турбидиметрия, электронная микроскопия и др.) получил наибольшее практическое применение при дисперсионном анализе систем.

Для грубых дисперсий широко применяется ситовой анализ. Для исследования дисперсных систем важной характеристикой является степень их дисперсности и характер распределения частиц по их размерам. Зная это распределение, можно ответить на основные вопросы дисперсионного анализа: какова полидисперсность системы, т.е. каковы размеры самой маленькой и самой большой из частиц; каково процентное содержание дисперсной фазы в заданных интервалах радиусов частиц. Иначе говоря, можно узнать фракционный состав системы. Цель дисперсионного анализа – получение кривой распределения, анализ которой позволяет разрешить поставленные выше вопросы.

Седиментационный анализ в гравитационном поле ведут весовым методом. Взвешивающим прибором обычно служат торсионные весы. Чашечку торсионных весов помещают в стеклянный цилиндр; для предварительного перемешивания суспензии используют мешалку.

Высота цилиндра подбирается так, чтобы расстояние от его дна до чашечки было 1,5-2 см (при большем расстоянии не будут улавливаться крупные частицы), от дна чашечки до поверхности жидкости 10-12 см. Диаметр цилиндра должен быть таким, чтобы расстояние между его стенками и чашечкой было около 3 мм; в случае меньшего расстояния скажутся пристеночные эффекты.

Как уже говорилось, применение закона Стокса возможно только в случае прямолинейной траектории оседания частиц, поэтому мешалка выполнена так, чтобы перемешивание производилось главным образом в вертикальном положении. Она представляет собой стержень с чашечкой на конце, диаметр которой немногим меньше диаметра цилиндра, дно ее представляет решетку, на

которую, держа мешалку над цилиндром с жидкостью, насыпают навеску сухого порошка. Затем мешалку погружают в жидкость и равномерными движениями вверх и вниз плавно и энергично распределяют порошок по всей высоте цилиндра.

Жидкость при этом, проникая сквозь отверстия, размывает порошок, распределяя его по всей высоте столба. Перемешивание ведут до тех пор, пока весь порошок не перейдет в жидкость и не распределится по всему объему в виде равномерной суспензии. Не допускается скопление осадка на дне цилиндра. При перемешивании нужно следить, чтобы не образовывались комочки. Если они возникают, быстро оседая на дно, то их уничтожают легким нажимом чашечки мешалки с последующим коротким рывком вверх. Необходимо следить, чтобы во время опыта чашечка не прикасалась к стенкам цилиндра и находилась от него со всех сторон приблизительно на равном расстоянии.

Величина навески не играет особой роли, так как ни в какие расчеты она не входит. Как правило, готовят 0,5 %-ную суспензию. В начале опыта взвешивают пустую чашечку, затем непрерывно взвешивают чашечку с накапливающимся осадком.

Опыт заканчивают, когда значения веса Q последующего и предшествующего измерений практически не изменяются. Этот вес соответствует окончанию процесса и принимается за 100 % ($Q_0 = 100\%$).

Из закона Стокса радиус частицы суспензии можно точно выразить через время оседания, но только для монодисперсной системы. Реальные дисперсные системы практически всегда обладают полидисперсностью, т. е. наличием частиц с разными размерами.

Поэтому при анализе полидисперсной системы определяют не количество осадка, накопившееся за какое-либо определенное время, а находят изменение скорости его накопления во времени. Иначе говоря, устанавливают зависимость между весом выпавшего осадка Q и временем оседания τ .

Поскольку график $Q=f(\tau)$, называемый **кривой седиментации**, содержит все необходимые данные для характеристики дисперсности исследуемой системы, остановимся на форме этого графика и приемах его обработки подробнее.

3.3. Обработка результатов седиментационного анализа

Выделяют графический и аналитический методы обработки седиментационных кривых.

Графический метод обработки кривых седиментации.

Рассмотрим сначала график седиментации для монодисперсной системы (рис. 2а). В случае если все частицы оседают с одной скоростью, вес осадка Q пропорционален времени оседания и график седиментации представляет собой прямую линию OA . Точка A отвечает времени полного оседания системы τ_1 , т.е. времени прохождения частицами пути от поверхности суспензии до дна сосуда.

Оседание двухдисперсной суспензии, состоящей из двух фракций весом Q_1 и Q_2 с радиусами r_1 и r_2 , можно представить как одновременное оседание двух монодисперсных суспензий. График седиментации этого случая изображен на рис. 2б. Если оседание более крупных частиц выражается прямой OA , а более мелких – OB , то суммарную кривую оседания двухдисперсной системы можно получить геометрическим сложением ординат этих прямых. Такая кривая представлена на рис. 2б ломаной линией $OA'B'$. Абсциссы точек A и B на суммарном графике оседания отвечают времени полного оседания крупных и мелких частиц – τ_1 и τ_2 . Определив эти значения времени, можно по закону Стокса вычислить радиусы крупных и мелких частиц r_1 и r_2 .

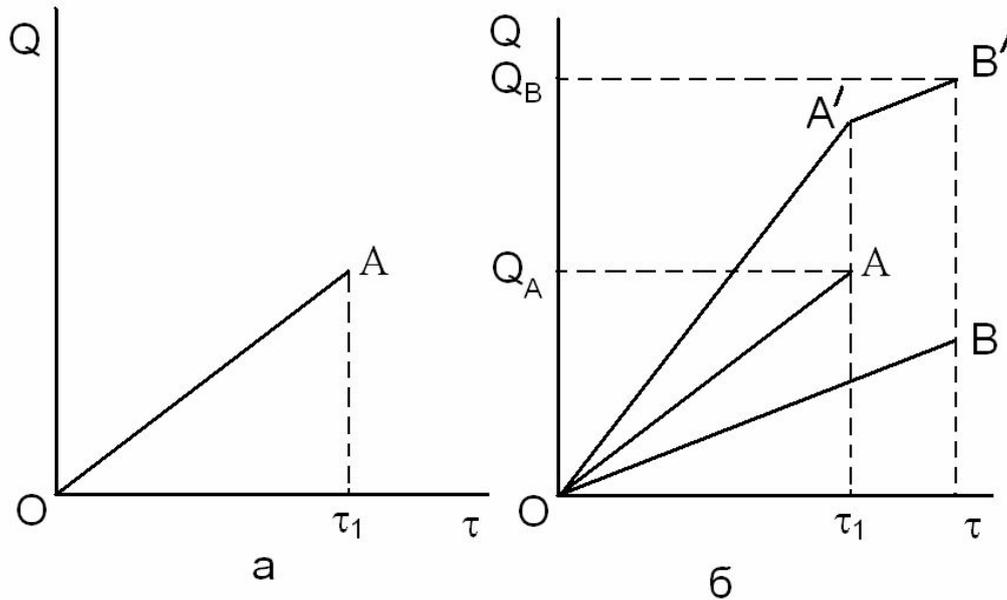


Рис. 2. График седиментации моно- (а) и двухдисперсной (б) системы

По графику оседания можно найти не только радиус частиц суспензии, но и относительное содержание различных фракций. Из рис. 2б видно, что расстояние OQ_A равно весу первой фракции Q_1 , а расстояние $Q_A Q_{B'}$ равно весу второй фракции Q_2 . Совершенно такие же рассуждения применимы к трехдисперсной системе. В этом случае график оседания будет иметь два излома. Для четырехдисперсной системы будет наблюдаться три излома и т.д. В общем случае график полидисперсной системы имеет бесконечное число изломов, т.е. будет выражаться **интегральной кривой седиментации** (рис. 3), представляющий собой предел ломаной линии с бесконечно малыми отрезками. Существенно, что на кривой седиментации почти всегда имеется прямолинейный участок OA , отвечающий малым значениям времени оседания.

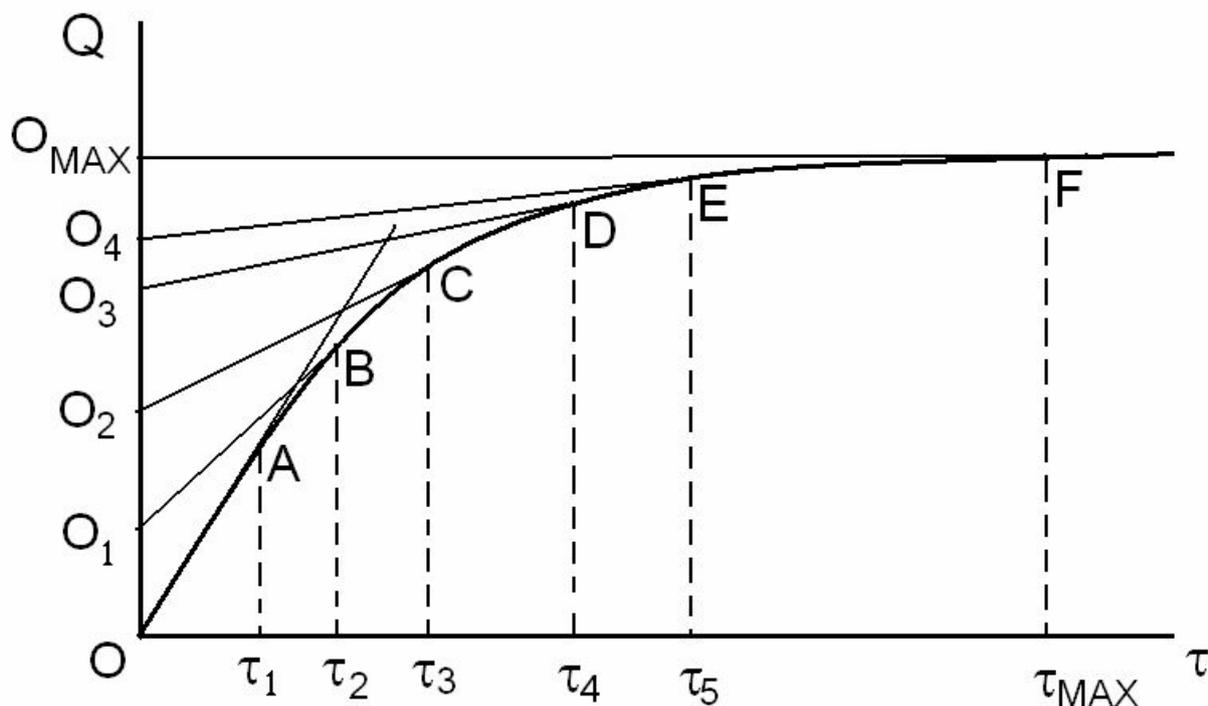


Рис. 3. Интегральная кривая седиментации

Абсцисса точки А, лежащей на конце этого прямолинейного участка, характеризует время полного оседания фракции самых крупных частиц суспензии $\tau_1 = \tau_{\text{MIN}}$. Причина существования прямолинейного участка заключается в том, что до момента оседания всех наиболее крупных частиц увеличение массы осадка происходит за счет оседания частиц всех имеющихся размеров. Для частиц любого размера накопление осадка прямо пропорционально времени, поэтому соответствующая часть графика будет иметь прямолинейный вид.

В тот момент, когда самые крупные частицы полностью осядут, скорость накопления осадка начнет уменьшаться и прямая перейдет в кривую. Зная время оседания самых крупных частиц τ_1 , по закону Стокса можно найти их радиус r_{MAX} . Радиус самых мелких частиц суспензии r_{MIN} определяется по времени τ_{MAX} , при котором накопление частиц прекращается.

Установив предельное значение размеров наиболее крупных и наиболее мелких частиц полидисперсной суспензии, исследуемую суспензию условно разбивают на фракции, состоящие из частиц, радиус которых лежит в определенных узких пределах.

Выбор фракций зависит от исследуемой суспензии и от цели, поставленной при ее исследовании. В общем случае проще всего брать фракции по кривой седиментации, выделив для этого ряд точек в местах наибольшего изменения кривизны (на рис. 3 это точки В, С, D, Е, F). По абсциссам выбранных точек выбирают максимальный и минимальный радиус частиц каждой фракции.

Для того, чтобы определить вес какой-либо фракции, например первой фракции, проводят касательную к кривой в точке В и прямую параллельную оси абсцисс. Вес первой фракции равен отрезку OO_1 , отсекаемому на оси ординат касательной к кривой седиментации в точке, соответствующей времени τ_2 полного оседания первой фракции.

Точно так же можно сказать, что отрезок O_1O_2 выражает вес второй фракции, отрезок O_2O_3 – вес третьей фракции и т.д. Точка O_{MAX} получена при помощи касательной параллельной оси абсцисс, т.е. когда весь процесс седиментации окончен, а отрезок O_4O_{MAX} выражает вес последней фракции. Если общий вес осадка, выражающийся отрезком OO_{MAX} принять за 100 %, то по графику легко вычислить относительное содержание Q каждой фракции в процентах в изучаемой суспензии.

Интервал $\tau_{MIN} - \tau_{MAX}$ можно произвольно разделить на фракции со своим временем оседания τ . Тогда становится возможным построить **интегральную кривую седиментации в координатах $Q \div \Gamma$** , т.е. определить зависимость процентного содержания фракций от радиуса частиц этих фракций. Для это рассчитывают скорость седиментации U :

$$U = \frac{H}{\tau}, \quad (51)$$

где H – расстояние от поверхности жидкости до чашечки весов.

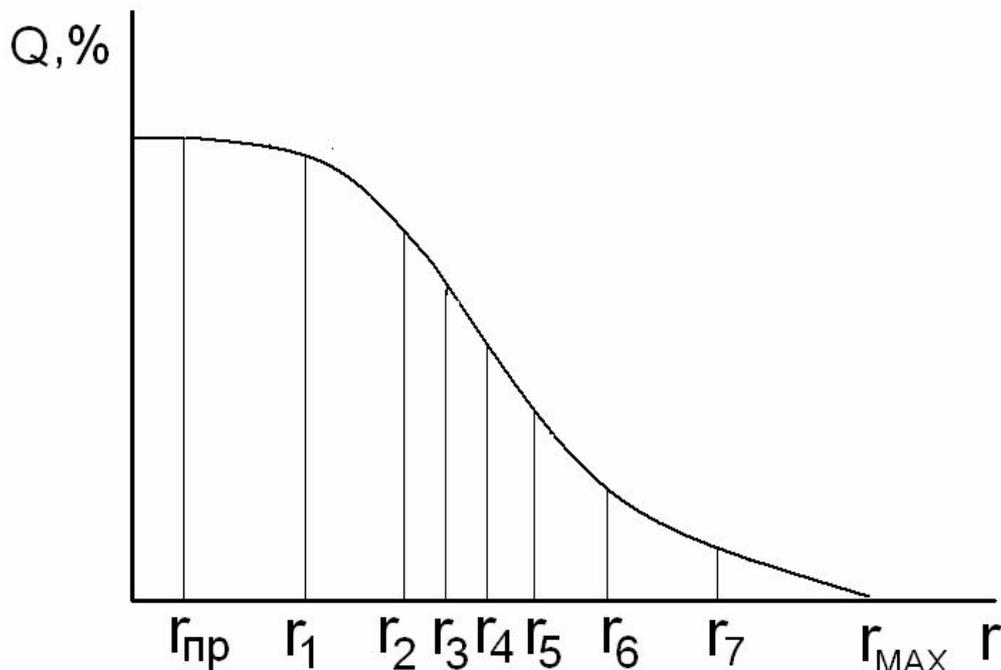
По известному значению скорости седиментации рассчитывают средний радиус частиц каждой фракции согласно закону Стокса (33) и составляют таблицу данных (табл.1).

Таблица 1

Расчеты для построения интегральной кривой седиментации

τ, c	$Q, \%$	$U, \text{мкм/с}$	$r, \text{мкм}$
1	2	3	4

На основании данных табл. 1 строят интегральную кривую седиментации в координатах $Q \div r$.

Рис. 4. Интегральная кривая седиментации в координатах $Q \div r$

Предельному радиусу частиц $r_{пр}$ соответствует доля $Q=100\%$. Это означает, что доля частиц с размерами от $r_{пр}$ до r_{max} (т.е. всех частиц) составляет 100 % от общего количества частиц. По интегральной кривой седиментации в координатах $Q \div r$ можно узнать долю, которую составляют частицы размером от данного значения r до r_{max} . Эта доля равна ординате Q для выбранной абсциссы r .

Для получения более полной картины о распределении частиц в дисперсной системе по радиусам строят **дифференциальную кривую седиментации** в координатах $\frac{\Delta Q}{\Delta r} \div r$. Для построения дифференциальной кривой седиментации интегральную кривую (рис. 4) делят по оси r на участки и заполняют табл. 2. При разделении интегральной кривой на отдельные участки следует обратить особое внимание на область перегиба кривой, где точки с разным значением радиуса r должны находиться близко друг к другу и разность Δr должна быть мала. Для каждого участка рассчитывают $r_{ср}$ – среднее значение радиуса частиц в интервале Δr .

Таблица 2

Расчеты для построения дифференциальной кривой седиментации

$\Delta Q, \%$	$\Delta r, \text{мкм}$	$r_{ср}, \text{мкм}$	$\frac{\Delta Q}{\Delta r}, \%/ \text{мкм}$
1	2	3	4

По результатам табл. 2. строят дифференциальную кривую (рис. 5).

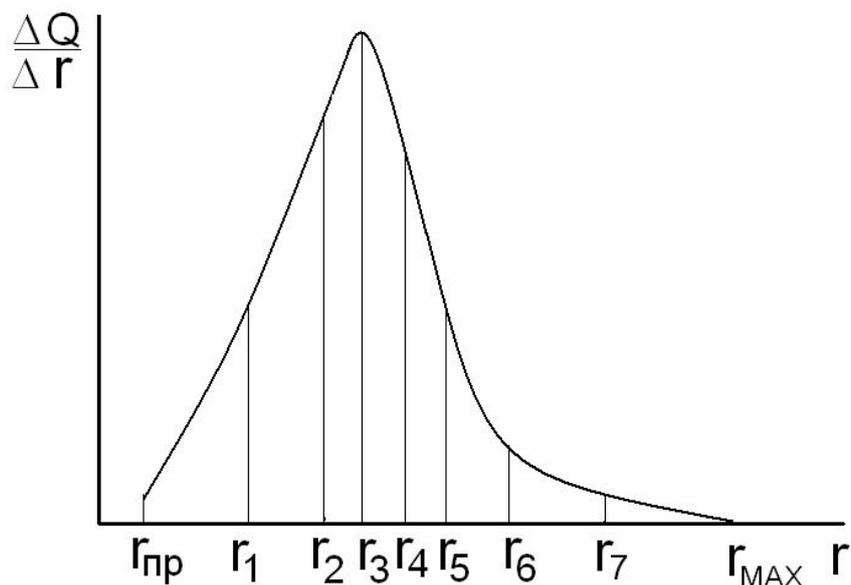


Рис. 5. Дифференциальная кривая седиментации

Интегральная кривая распределения позволяет легко определить относительное содержание той или иной фракции, дифференциальная кривая указывает на характер распределения, на радиус частиц, соответствующих наибольшей фракции (максимум на кривой). Характер максимума на дифференциальной кривой говорит о свойствах системы. Чем выше и острее максимум и чем ближе $r_{пр}$ к r_{max} , тем более данная коллоидная система близка к монодисперсной.

Графический метод обработки кривых седиментации заключается в построении касательных к интегральной кривой седиментации (рис. 6).

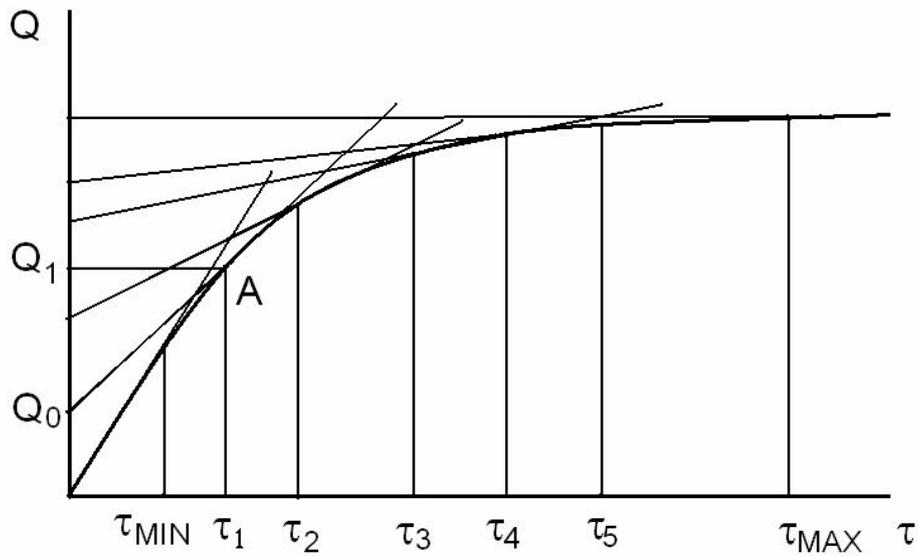


Рис. 6. Графическая обработка интегральной кривой седиментации

Построение касательной к началу графика позволяет оценить начальный прямолинейный участок кривой седиментации. Из точки отрыва касательной от кривой опускается перпендикуляр на ось абсцисс (τ) и определяется τ_{MIN} — время выпадения самых крупных частиц дисперсной системы (суспензии). Первая точка, лежащая на кривой параллельно оси абсцисс, соответствует времени τ_{MAX} , за которое оседают самые маленькие частицы.

Частицы полидисперсной системы оседают с разной скоростью. Общее количество порошка Q , осевшего на высоте H за время τ , в процентном содержании составляет величину

$$Q = Q_0 + q, \quad (52)$$

где Q_0 — количество нацело выпавшего порошка с размерами частиц больше заданного r ; q — количество порошка выпадающего, но еще находящегося в жидкой фазе.

Скорость выпадения порошка выражается величиной $\frac{dQ}{d\tau}$. Количество выпадающего порошка:

$$q = \frac{dQ}{d\tau} \tau. \quad (53)$$

Следовательно, общее количество порошка составляет

$$Q = Q_0 + \frac{dQ}{d\tau} \tau. \quad (54)$$

Например, для времени седиментации τ_1 (точка А на рис. 6) общее количество выпадающего порошка равно величине Q_1 , т.е. ординате точки А. Количество выпавшего порошка Q_0 определяется с помощью касательной к кривой в точке А. Уравнение (54) представляет собой уравнение касательной, где $\frac{dQ}{d\tau}$ – скорость оседания, тангенс угла наклона касательной. Эти рассуждения позволяют проводить расчеты и построение кривых распределения графическим методом с помощью некоторого количества касательных к графику седиментации.

Обработку результатов седиментационного анализа можно проводить также **аналитическим методом**, предложенным Н.Н. Цюрупой.

Предполагается, что процесс седиментации описывается уравнением

$$Q = Q_m \frac{\tau}{\tau + \tau_0} = Q_m \alpha, \quad (55)$$

где Q_m и τ_0 – константы в размерностях процентов и времени.

Смысл второй константы легко получить, если принять $Q = 0,5 Q_m$, то τ_0 является «половинным временем седиментации». Так как $\alpha < 1$, то Q_m должно быть больше 100 %.

Запишем уравнение (54) относительно Q_0 . Подставим в это выражение значение Q и $\frac{dQ}{d\tau}$, полученные из уравнения (55) и, заменив время τ на радиус частиц r , определенный по закону Стокса, приходим к аналитическому выражению интегральной кривой распределения:

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{\tau}{\tau + \tau_0} \right)^2 = Q_m \alpha^2, \quad (56)$$

$$Q_0 = Q_m \left(\frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2} \right)^2. \quad (57)$$

Уравнение дифференциальной кривой распределения получается дифференцированием уравнения (57) по величине радиуса r .

$$F = \frac{dQ_0}{dr} = -4Q_m r_0^4 \frac{r}{(r_0^2 + r^2)^3}. \quad (58)$$

Уравнение (58) содержит постоянные Q_m и r_0 и переменную r . Совершенно очевидно, что обе константы, не зависящие от условий опыта, связаны только с дисперсными особенностями порошков и поэтому могут быть приняты как основные характеристики их дисперсной природы.

Значения трех основных радиусов частиц, через которые обязательно должна пройти дифференциальная кривая распределения: предельный (наименьший) $r_{\text{ПР}}$, наивероятнейший $r_{\text{Н}}$, отвечающий максимальному значению функции и максимальный $r_{\text{МАХ}}$, находятся следующим образом.

Из уравнения (57) следует, что при $Q_0 = 100 \%$, отвечающему предельному значению радиуса частиц,

$$r_{\text{ПР}} = r_0 \sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}. \quad (59)$$

Дифференцированием уравнения (58) и приравниванием производной нулю получают значение наивероятнейшего радиуса

$$r_{\text{Н}} = \frac{r_0}{2,24}. \quad (60)$$

На основании того, что минимальное значение функции на дифференциальной кривой, близкое к нулю, для наибольших по размеру частиц $r_{\text{МАХ}}$ должно быть во много раз меньше максимального значения функции при $r_{\text{Н}}$, получают

$$r_{\text{МАХ}} = 3r_0. \quad (61)$$

Получив кривую седиментации, описываемую уравнением (55), находят его константы, для чего переписывают это уравнение в виде

$$\frac{\tau}{Q} = \frac{\tau_0}{Q_m} + \frac{\tau}{Q_m}. \quad (62)$$

В координатах $\frac{\tau}{Q} \div \tau$ эта зависимость линейна и называется спрямленной кривой седиментации.

Q_m – котангенс угла наклона прямой, а $\frac{\tau_0}{Q_m}$ – это отрезок, отсекаемый прямой на оси ординат. Умножением $\frac{\tau_0}{Q_m}$ на Q_m получают τ_0 .

Определив вязкость среды, зная высоту и плотность порошка и жидкой фазы, рассчитывают по закону Стокса (33) и уравнению (51) значение Γ_0 для τ_0 .

Получив постоянные Q_m и τ_0 и задавшись рядом радиусов, строят интегральную кривую распределения, выраженную уравнением (57). Дифференциальная кривая, выраженная уравнением (58), сложна для расчетов. Ее можно упростить следующим образом:

$$\alpha = \frac{r_0^2}{r_0^2 + r^2}, \quad (63)$$

$$F = 4 \frac{Q_m}{r_0} \alpha^2 \sqrt{\alpha(\alpha - 1)} = 4 \frac{Q_m}{r_0} \varepsilon. \quad (64)$$

Если интегральная функция распределения Q_0 зависит только от α^2 , а дифференциальная функция F – только от значения ε , причем и Q_0 , и F зависят только от отношения r/r_0 , то, составив таблицу значений α^2 и ε от r/r_0 , можно легко рассчитать необходимые функции распределения (табл. 3).

Если **степень полидисперсности** δ определить отношением максимального радиуса к предельному, то из уравнений (59) и (61) следует уравнение:

$$\delta = \frac{r_{\text{MAX}}}{r_{\text{ПР}}} = \frac{3}{\sqrt{0,1\sqrt{Q_m} - 1}}. \quad (65)$$

Таблица 3

Значения α^2 и ε

r/r_0	α^2	ε	r/r_0	α^2	ε

0,1	0,980	0,097	0,9	0,305	0,155
0,2	0,925	0,177	1,0	0,250	0,125
0,3	0,842	0,232	1,2	0,168	0,083
0,4	0,743	0,255	1,4	0,114	0,054
0,45	0,692	0,260	1,6	0,079	0,036
0,5	0,640	0,256	1,8	0,056	0,023
0,6	0,541	0,239	2,0	0,040	0,016
0,7	0,451	0,209	2,5	0,019	0,007
0,8	0,372	0,182	3,0	0,010	0,003

Таким образом, степень полидисперсности зависит только от Q_m , а величина наивероятнейшего радиуса, характеризующего общую дисперсность системы, зависит только от r_0 . Поэтому постоянные Q_m и r_0 названы соответственно **коэффициентами полидисперсности и дисперсности**.

Величина любой заданной функции будет равна

$$\Delta Q_0 = Q_{01} - Q_{02} = Q_m \alpha_1^2 - Q_m \alpha_2^2 = Q_m (\alpha_1^2 - \alpha_2^2), \quad (66)$$

где индексы 1 и 2 относятся к предыдущему и последующему определению двух коэффициентов Q_m и r_0 .

3.4. Применение результатов седиментационного анализа

Результаты седиментационного анализа можно изобразить графически в виде дифференциальной кривой распределения. По оси абсцисс отложены радиусы частиц, а по оси ординат – процентное содержание ΔQ частиц данной фракции к интервалу радиусов Δr (рис. 7).

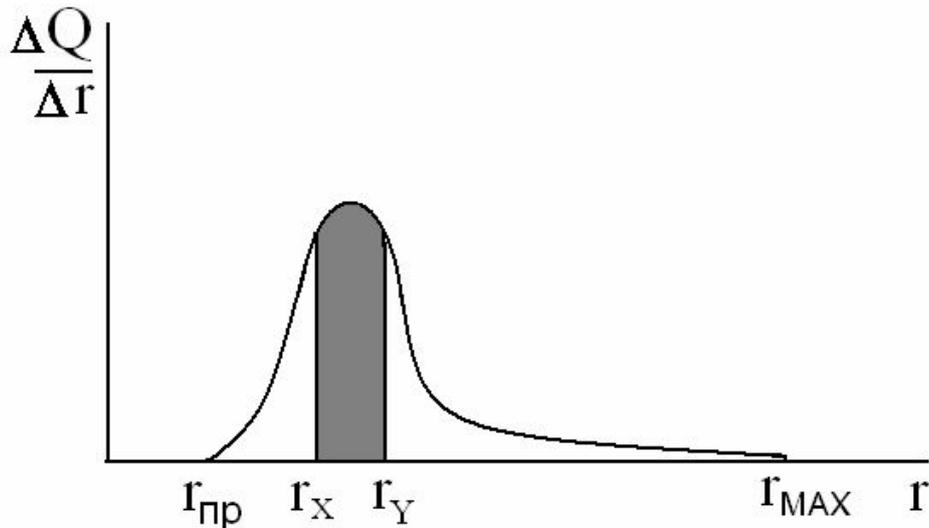


Рис. 7. Обработка дифференциальной кривой распределения

Чтобы найти по кривой распределения процентное содержание частиц с размерами от Γ_X до Γ_Y , надо взять отношение площади, заштрихованной на рисунке, к площади всей кривой и умножить на 100 или (для приближенного расчета) взять ординату среднего радиуса $r_{\text{ср}} = \frac{r_X + r_Y}{2}$ и умножить ее на интервал радиусов $\Delta r = r_Y - r_X$.

По данным седиментационного анализа можно также определить удельную поверхность (поверхность единицы объема) порошка. Удельная поверхность порошка S_V равна сумме удельных поверхностей всех фракций:

$$S_V = Q_1 s_1 + Q_2 s_2 + \dots + Q_n s_n, \quad (67)$$

где s_1, s_2, \dots, s_n – удельные поверхности соответствующих фракций.

Удельная поверхность каждой фракции равна отношению поверхности всех частиц n данной фракции к их объему:

$$s = \frac{n4\pi r^2}{n \frac{4}{3} \pi r^3} = \frac{3}{r}, \quad (68)$$

где r – средний радиус частиц данной фракции.

Чтобы найти удельную поверхность S_m единицы массы порошка, надо поверхность единицы объема разделить на плотность d порошка:

$$S_m = \frac{S_v}{d}. \quad (69)$$

Седиментационный анализ не применим к коллоидам, так как частицы их слишком малы и не оседают под действием силы тяжести. Однако, если поместить коллоидную систему в другое силовое поле, обладающее большим напряжением, чем поле земного тяготения, то можно и коллоидные частицы заставить оседать. Для этого было использовано поле центробежной силы и построены специальные приборы – ультрацентрифуги. Центробежное ускорение в ультрацентрифугах превышает ускорение силы тяжести в десятки тысяч раз. С помощью ультрацентрифуг были определены размеры частиц в некоторых полидисперсных коллоидах, а также молекулярный вес ряда полимеров.

4. Характеристика агрегативной устойчивости суспензий по кинетике их седиментации

Суспензии, имеющие размеры частиц дисперсной фазы $10^{-4} - 10^{-5}$ м, являются седиментационно-неустойчивыми системами, их частицы оседают за относительно небольшие промежутки времени.

Как и другие лиофобные дисперсные системы, суспензии агрегативно неустойчивы; в таких системах происходит самопроизвольный процесс слипания частиц, приводящий к их укрупнению, что еще более увеличивает скорость седиментации этих систем. Седиментация частиц дисперсной фазы из агрегативно устойчивых и неустойчивых суспензий протекает по-разному (рис. 8).

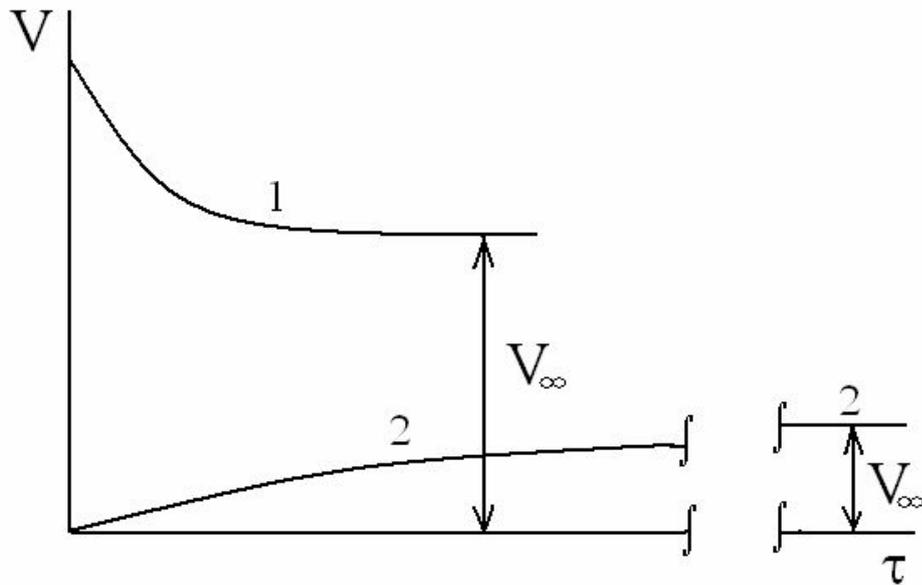


Рис. 8. Кинетика седиментации: 1 – из агрегативно неустойчивой суспензии, 2 – из агрегативно устойчивой суспензии

Оседание частиц из агрегативно неустойчивой суспензии происходит быстро, так как частицы при столкновениях слипаются, образуются рыхлые агрегаты. Последние осаждаются на дно сосуда, образуя рыхлый, большой по объему седиментационный осадок, сохраняющий коагуляционные структуры из частиц, возникающих во время оседания.

С течением времени эти структуры несколько уплотняются за счет силы тяжести, объем седиментационного осадка уменьшается во времени и, наконец, достигает постоянной величины – предельного объема V_{∞} (рис. 8, кривая 1). В дальнейшем объем седиментационного осадка перестает меняться, причем объем осадка большой, осадок рыхлый и легко взбалтывается.

В агрегативно устойчивой суспензии частицы во время седиментации при столкновении не слипаются, оседают значительно медленнее и в осадке остаются отделенными друг от друга. Вследствие этого седиментационный осадок имеет плотную упаковку частиц, которые при его формировании скользят друг по другу, не слипаясь. Объем такого осадка небольшой и увеличивается во вре-

мени по мере оседания частиц (рис. 8, кривая 2). Предельное время оседания τ_{∞} здесь значительно больше, чем в первом случае.

Следовательно, по характеру оседания частиц из суспензии и предельному объему седиментационного осадка можно судить о степени агрегативной устойчивости суспензии. Этот метод оценки является, конечно, сравнительным, но достаточно наглядным. Пользуясь им, можно сравнивать действие разных стабилизаторов, выбирать их оптимальную концентрацию и т.д.

5. Особенности молекулярно-кинетических свойств в растворах высокомолекулярных соединений

Особенности броуновского движения в растворах высокомолекулярных соединений связаны с гибкостью и длиной макромолекул.

Для них мало характерно поступательное движение в целом, а наблюдается преимущественно сегментарное движение, которое и связано с броуновским движением. В соответствии с этим определение молекулярной массы по осмотическому давлению (рис. 9) приводит к определению массы сегмента.

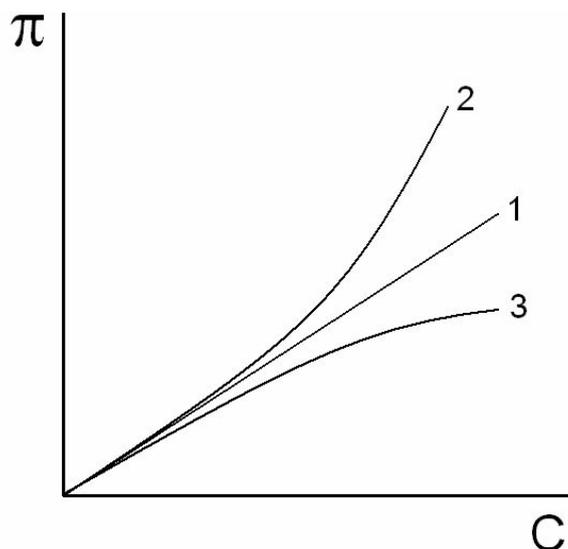


Рис. 9. Зависимость осмотического давления от концентрации растворов:

1 — низкомолекулярных веществ, 2 — ВМС, 3 — слабых электролитов.

Определенная методом осмометрии молекулярная масса полимера носит название средне-численной молекулярной массы \overline{M}_n . Для гибких макромолекул $\overline{M}_n < M_{\text{ист}}$, где $M_{\text{ист}}$ - истинная молекулярная масса.

Коэффициенты диффузии макромолекул сравнимы с коэффициентами диффузии коллоидных частиц по порядку величины. Однако, для растворов ВМС характерно явление флуктуации, при котором идет процесс, например, противоположный процессу диффузии. Флуктуация может быть связана с перемещением макромолекул из области с меньшей концентрацией в область с большей концентрацией, что приводит к кажущемуся противоречию со вторым началом термодинамики. Второй закон термодинамики – статистический закон, а в разбавленных растворах ВМС число макромолекул невелико.

Метод седиментационного анализа при использовании ультрацентрифугирования позволяет определить средневесовую молекулярную массу \overline{M}_w , которая больше истинной молекулярной массы за счет ассоциации макромолекул.

Отношение $\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$ характеризует степень полидисперсности полимера.

6. Построение интегральной и дифференциальной кривых по заданию (разбор примеров)

Задание 1. Построение кривых по словесному заданию.

Построить интегральные и дифференциальные кривые распределения для трех систем:

- 1) монодисперсная, высокодисперсная;
- 2) полидисперсная со значительным преобладанием крупных частиц;
- 3) истинная полидисперсная система (степень полидисперсности равна 6).

Построение удобнее начинать с дифференциальных кривых (рис. 10). Интегральные кривые $Q \div r$ связаны с дифференциальными общей осью r , данные кривые строят друг под другом.

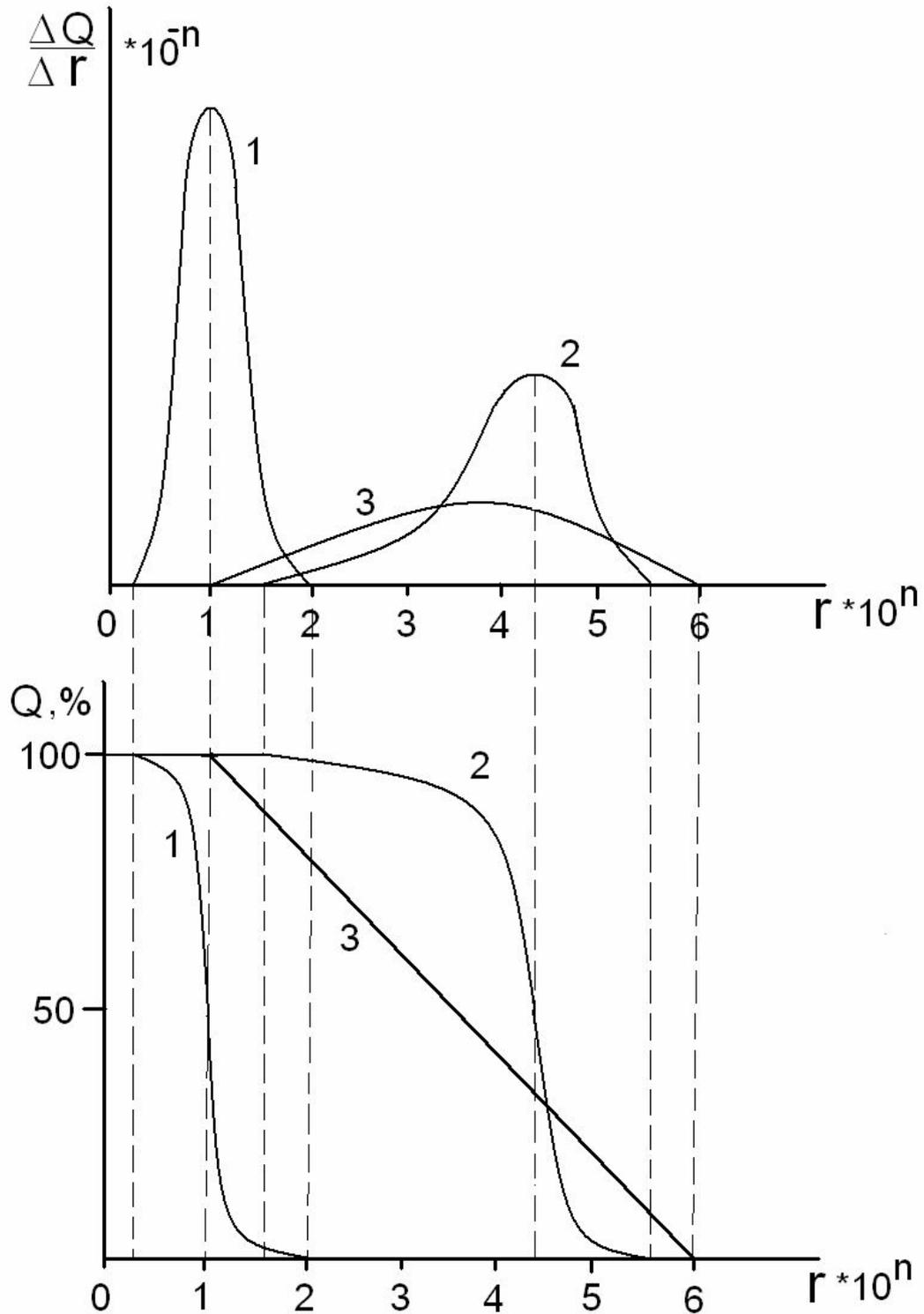


Рис. 10. Задание 1

Задание 2. Построение кривых в координатах $Q \div \tau$ и $\frac{\Delta Q}{\Delta \tau} \div \tau$

для систем, изображенных на кривых $Q \div \tau$.

Построить интегральные и дифференциальные кривые распределения для трех систем, изображенных на рис. 11.

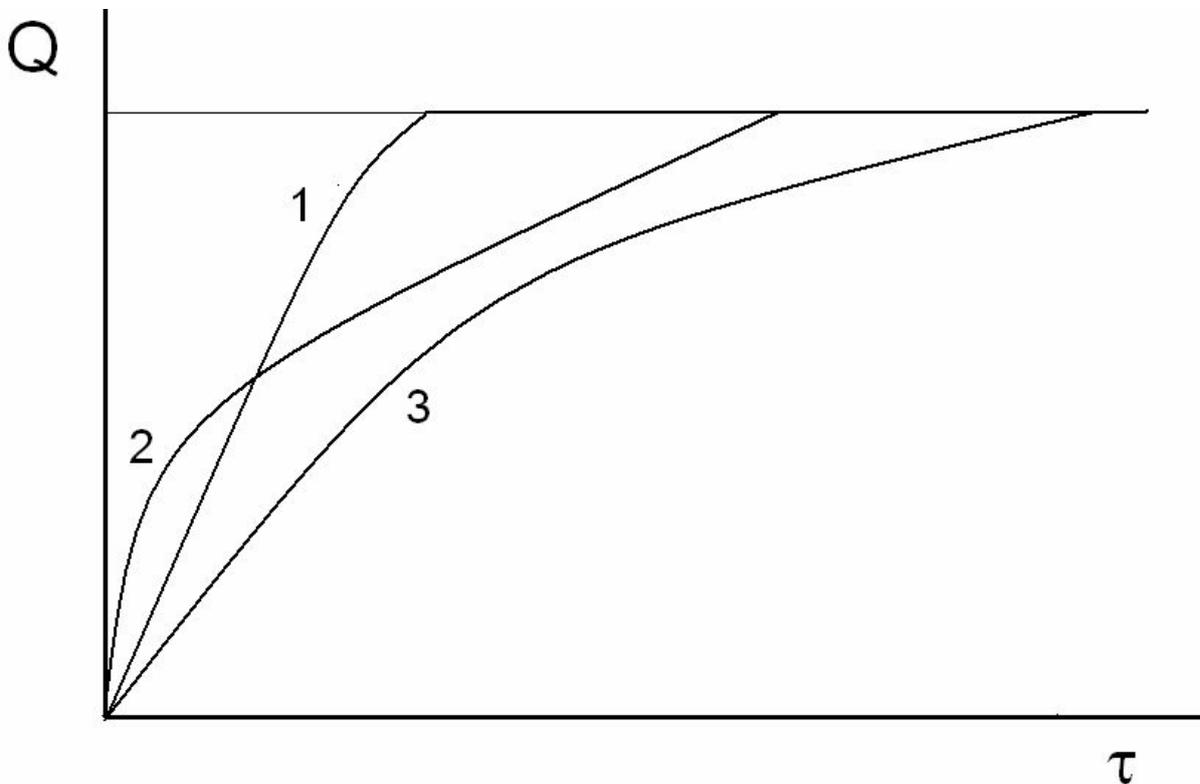


Рис. 11. Задание 2

Проведем анализ исходных данных. Система 1 – монодисперсная, системы 2 и 3 – полидисперсные. Самые крупные частицы (в соответствии с начальным наклоном кривых седиментации) находятся в дисперсной системе 2, самые мелкие – в системе 3, которая близка к истинно полидисперсной.

Строим дифференциальные и интегральные кривые седиментации (рис. 12).

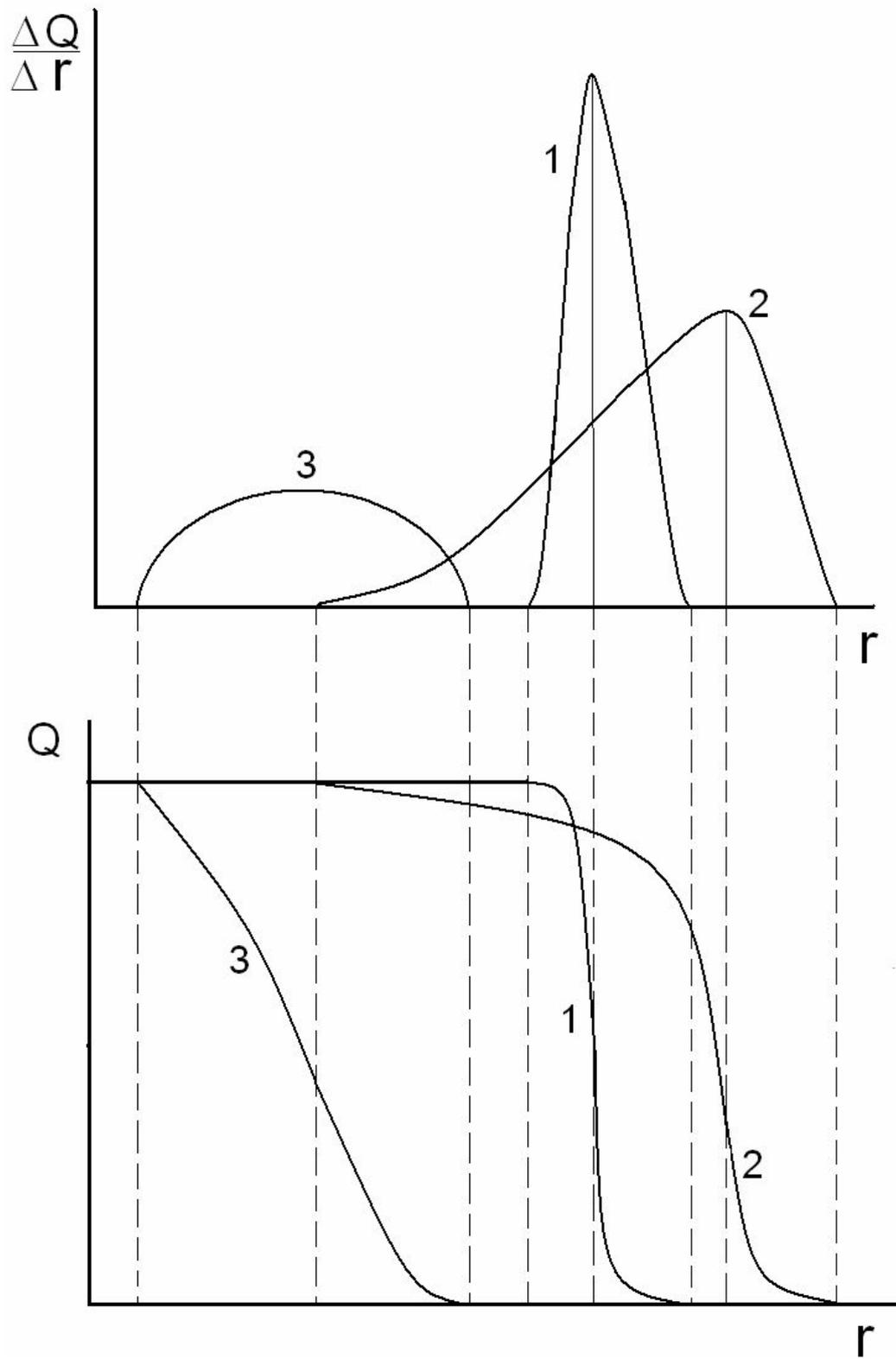


Рис. 12. Ответ к заданию 2

КОНТРОЛЬНЫЕ ЗАДАНИЯ

Задание 1.

Построить кривые в координатах $Q \div \Gamma$ и $Q \div \tau$ для трех систем:

- 1) монодисперсной, низкодисперсной;
- 2) полидисперсной, высокодисперсной;
- 3) монодисперсной, высокодисперсной.

Задание 2.

По представленным кривым в координатах $Q \div \Gamma$ (рис. 13) построить дифференциальные кривые и интегральные кривые в координатах $Q \div \tau$.

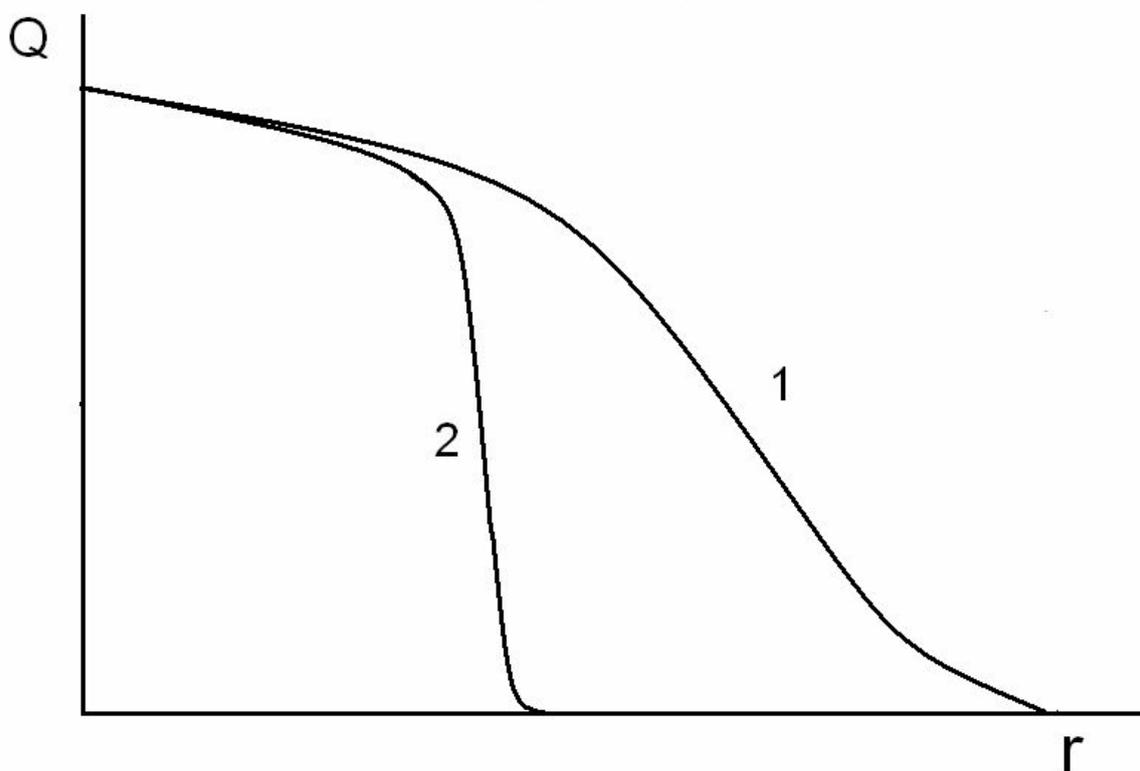


Рис. 13. Контрольное задание 2

Задание 3.

По представленным дифференциальным кривым (рис. 14) построить интегральные кривые в координатах $Q \div r$ и $Q \div \tau$.

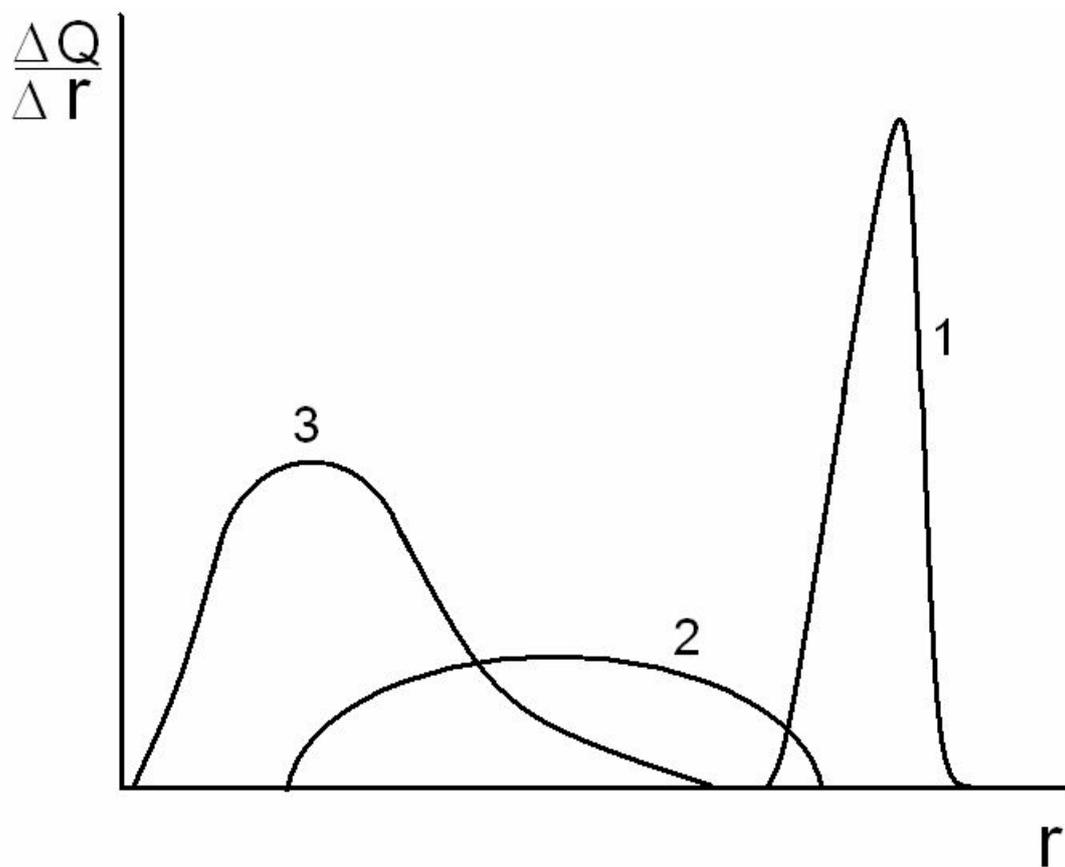


Рис. 14. Контрольное задание 3

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Воюцкий, С.С. Курс коллоидной химии [Текст] / С.С. Воюцкий. – М.: Химия, 1976. – 512 с.
2. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: Химия, 1982. – 400 с.
3. Гельфман, М.И. Коллоидная химия [Текст] / М.И. Гельфман, О.В. Ковалевич, В.П. Юстратов. – СПб.: Лань, 2003. – 336 с.
4. Зимон, А.Д. Коллоидная химия [Текст] / А.Д. Зимон. – М.: Агар, 2003. – 320 с.
5. Фридрихсберг, Д.А. Курс коллоидной химии [Текст] / Д.А. Фридрихсберг. – СПб.: Химия, 1995. – 400 с.
6. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [Текст] / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. – М.: Высш. шк., 2004. – 445 с.
7. Фролов, Ю.Г. Практикум по коллоидной химии [Текст] / Ю.Г. Фролов. – М.: МХТИ им. Д.И. Менделеева, 1974. – 104 с.