

## Лекция № 4



Молекулярно-кинетические свойства коллоидных растворов: броуновское движение, осмотическое давление, седиментационное равновесие

## **МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ**

1. Диффузия
2. Броуновское движение
3. Осмос
4. Вязкость
5. Седиментация

# МОЛЕКУЛЯРНО-КИНЕТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Молекулярно-кинетические свойства обусловлены непрерывным хаотическим движением молекул и атомов. Они характерны в отношении дисперсных систем с жидкой и газовой дисперсионными средами.

## Классификация и отличительные признаки молекулярно-кинетических и связанных с ними явлений

Диффузия	Броуновское движение	Вязкость	Седиментация	Осмоз
<i>Определение</i>				
Самопроизвольное выравнивание концентрации вещества в исходно неоднородной системе	Непрерывное беспорядочное движение частиц дисперсной фазы	Внутреннее трение, между слоями среды, движущимися ламинарно с разными скоростями	Осаждение частиц дисперсной фазы в жидкой или газообразной среде	Транспорт (диффузия) молекул растворителя через мембрану

## Классификация и отличительные признаки молекулярно-кинетических и связанных с ними явлений

Диффузия	Броуновское движение	Вязкость	Седиментация	Осмоз
<i>Причины, вызывающие явление</i>				
Градиент химического потенциала и тепловое движение молекул	Соударения молекул среды и частиц дисперсной фазы	Тепловое движение молекул и межмолекулярное притяжение	Гравитация или центробежные силы на фоне теплового движения	Градиент химического потенциала по обе стороны мембраны и тепловое движение
<i>Дисперсная система, в которой наблюдается явление</i>				
Высокодисперсные системы. Ослаблена у микрогетерогенных систем	Коллоидные и микрогетерогенные системы	Свободнодисперсная система с жидкой или газообразной средой	Грубодисперсные системы. Ослаблена у микрогетерогенных систем	Высокодисперсные системы. Ослаблена у микрогетерогенных систем

## Классификация и отличительные признаки молекулярно-кинетических и связанных с ними явлений

Диффузия	Броуновское движение	Вязкость	Седиментация	Осмоз
<i>Принципиальные экспериментальные особенности</i>				
Визуально наблюдается фронт диффундирующего вещества	Наблюдается с помощью микроскопа	Проявляется в ламинарных потоках жидкости или газа	Образуются осадки и осветленная жидкость	Наличие разделительной осмотической мембраны
<i>Специфичные характеристики, обозначение, единицы измерения</i>				
Коэффициент диффузии $D_{в}, \text{м}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ или $\text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	Средний сдвиг $\bar{\Delta x}$ или $\bar{\Delta}$ , мкм	Коэффициент вязкости $\eta$ , $\text{Па} \cdot \text{с} = \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$	Константа седиментации $S_{\text{сед}}, \text{Сб}^*$	Осмотическое давление $\pi$ , Па

Сб – сведберг<sup>1</sup>; 1 Сб = 10<sup>-13</sup> с.

## **Сравнительная характеристика молекулярно-кинетических свойств истинных и коллоидных растворов**

<b>Параметр</b>	<b>Истинные растворы</b>	<b>Коллоидные растворы</b>
Размеры частиц	Очень маленькие	Крупные
Численная концентрация частиц	Высокая	Более низкая
Осмотическое давление	Высокое, постоянно	Низкое, непостоянно вследствие агрегации и дезагрегации частиц
Диффузия	Быстрая	Медленная

По молекулярно-кинетическим свойствам дисперсные системы качественно не отличаются от истинных растворов и обнаруживают лишь количественные различия

# Применимость молекулярно-кинетической теории (МКТ) к дисперсным системам

## Условия применимости МКТ к дисперсным системам

- 1) частицы быть достаточно малыми, чтобы принимать участие в тепловом движении, включая броуновское ( $< 6 \cdot 10^{-6}$  м)
- 2) в единице объема должно содержаться достаточно большое число частиц, чтобы можно было использовать законы статистики.

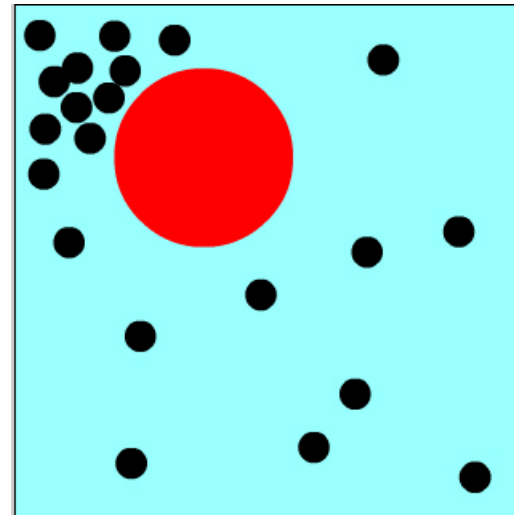
МКТ рассматривает коллоидные растворы как частный случай истинных растворов, что позволяет вполне удовлетворительно объяснить явления осмоса, диффузии, седиментации.

# Броуновское движение



В 1827 г. английский ботаник Роберт Броун, рассматривая под микроскопом взвешенные в воде частицы цветочной пыльцы, обнаружил, что самые маленькие из них находятся в состоянии непрерывного и беспорядочного движения.

Роберт Броун — британский ботаник, 21 декабря 1773г. - 10 июня 1858 г.





## Броуновское движение

В 1903 г. Зигмонди и Зидентопф сконструировали ультрамикроскоп и с его помощью установили, что мелкие частицы движутся более интенсивно, чем крупные.

Рихард Адольф Зигмонди (Жигмонди)  
1 апреля 1865 - 23 сентября 1929,



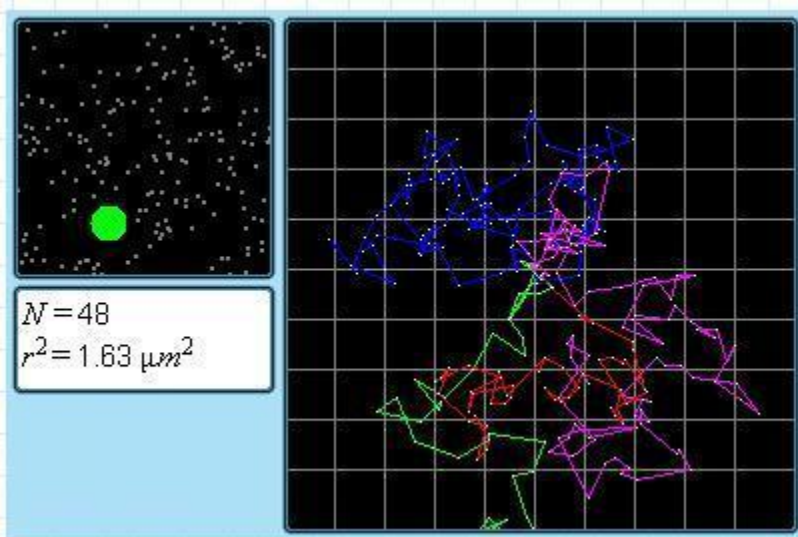
Генри Фридрих  
Вильгельм Зидентопф  
(1872—1940)

Зигмонди был поражен явлением, которое он описывает в таких выражениях: *«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. Они прыгают, танцуют, скачут, сталкиваются и отлетают одна от другой, так что в этой сутолоке трудно проследить движение какой-нибудь одной частицы».*

В 1888 г. Гуи и Экснер высказали предположение, что источник движения частиц – тепловое движение молекул дисперсионной среды. Впоследствии теоретически обоснованная интерпретация броуновского движения была дана Эйнштейном (1905) и Смолуховским (1906). Правильность полученных ими соотношений была экспериментально подтверждена Сведбергом и Перреном для систем с жидкой ДС, а де Бройлем и Малликеном – для аэрозолей

# Броуновское движение

За одну секунду коллоидная частица может изменить свое направление свыше 1020 раз. По этой причине определить фактическое перемещение частиц затруднительно. В 1905–1906 гг. выдающийся физик А. Эйнштейн и польский ученый М. Смолуховский предложили движение частиц ДФ характеризовать величиной *сдвига*. Сдвиг ( $\Delta$ ) – это изменение координаты частицы за определенный промежуток времени  $\Delta t$  на произвольно выбранную в пространстве ось  $x$



$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{X_1^2 + X_2^2 + \dots + X_n^2}{n}}$$

где  $X_i$  – элементарное смещение частицы по оси  $x$

# Статистическая теория броуновского движения (А. Эйнштейн и М. Смолуховский, 1905–1908 гг.)

## Постулаты теории:

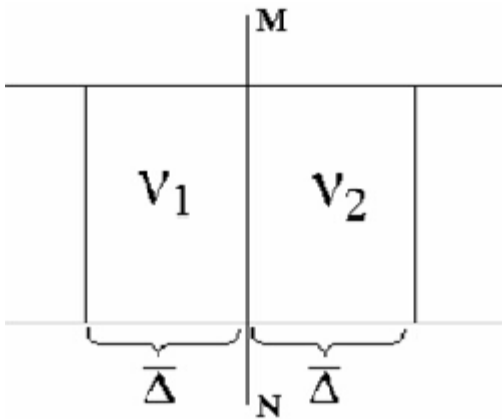
- броуновское движение совершенно хаотично, т. е. в нем наблюдается полная равноправность всех направлений.
- движение тем интенсивнее, чем выше температура и чем меньше масса частицы и вязкость дисперсионной среды.

## В основе теории заложены допущения:

- кинетическая энергия частицы, взвешенной в жидкости или газе, соответствует средней кинетической энергии молекул;
- экспериментатор может не считаться с фактически пройденным частицей путем или с фактической скоростью частицы, он может ограничиться средним смещением частицы за определенное время.

**Количественная характеристика броуновского движения частиц дисперсной фазы** - средний сдвиг частицы за время  $\tau$ , т. е. сдвиг – это изменение координаты частицы за определенный отрезок времени.

## Уравнение Эйнштейна – Смолуховского



Рассмотрим цилиндр, заполненный коллоидной системой и разделенный полупроницаемой перегородкой  $MN$ , поперечное сечение которой  $S$ . Расстояние от стенок цилиндра слева и справа до перегородки –  $\Delta$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  – частичная концентрация справа и слева,  $v_1 > v_2$ . Перенос коллоидных частиц в одну и другую сторону равновероятен. Количество вещества, перенесенное за время  $\tau$  через перегородку  $MN$  слева направо:

Справа налево:

$$Q_1 = -\frac{1}{2} v_2 s \bar{\Delta}.$$

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

Количество вещества, перенесенное за время  $\tau$  через поперечное сечение:

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

## Уравнение Эйнштейна – Смолуховского

Выразим градиент концентрации:

$$-\frac{dv}{dx} = \frac{v_1 - v_2}{\overline{\Delta}} \quad \Longrightarrow \quad (v_1 - v_2) = -\frac{dv}{dx} \overline{\Delta}.$$

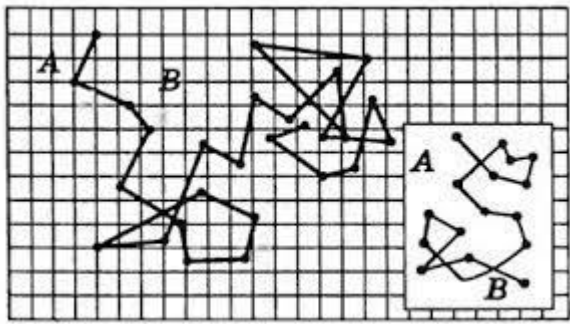
Тогда 
$$dQ = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta}^2.$$

По Фику: 
$$dQ = -D \frac{dv}{dx} s \tau.$$
 D – коэффициент диффузии

Приравняем: 
$$-D \frac{dv}{dx} s \tau = -\frac{1}{2} \frac{dv}{dx} s \overline{\Delta}^2 \quad \Longrightarrow \quad \overline{\Delta}^2 = 2D \cdot \tau.$$

$\overline{\Delta}^2$  зависит от температуры, вязкости среды, размера частиц.

# Статистическая теория броуновского движения (А. Эйнштейн и М. Смолуховский, 1905–1908 гг.)



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

где  $D$  – коэффициент диффузии ( $\text{м}^2/\text{с}$ );  $t$  – время, (с)

$$D = \frac{RT}{N_A \cdot B} \quad B \text{ – коэффициент трения}$$

Для сферических частиц

$$B = 6 \pi \cdot \eta \cdot r$$

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r}$$

$\eta$  – вязкость среды ( $\text{Н}\cdot\text{с}/\text{м}^2$ );  $r$  – радиус диффундирующей частицы (м);  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $R=8.314$  ( $\text{кДж}/\text{моль}\cdot\text{К}$ );  $T$  – температура (К);  $N_A$  – число Авогадро,  $6.025 \cdot 10^{23}$  моль $^{-1}$ ;  $k$  – константа Больцмана ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К)

## Задача

В аудиторию входит студентка. Оцените время, через которое запах ее духов достигнет экзаменатора, сидящего за столом.

Коэффициент диффузии молекул в газах равен  $2 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ , расстояние  $l(t)$  до экзаменатора  $4 \text{ м}$ , а ширина начального распределения примерно равна диаметру головы студентки  $l(0) = 0.2 \text{ м}$ .



## Решение

Воспользуемся уравнением

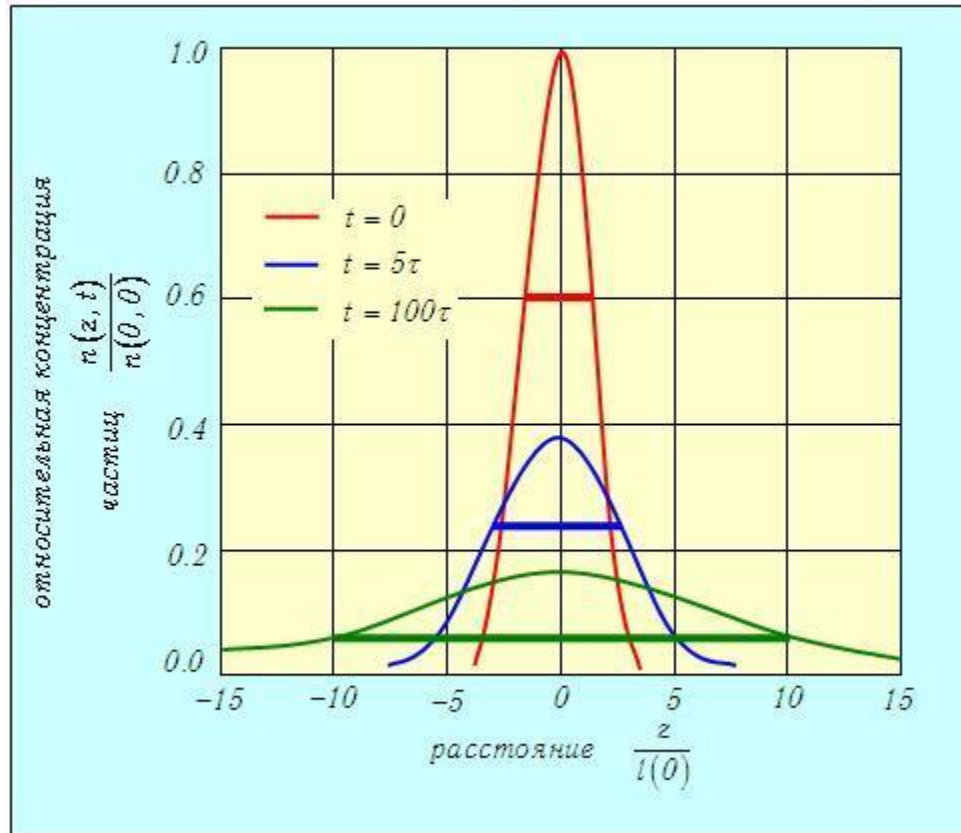
$$\bar{\Delta}^2 = 2 D \cdot t$$

тогда

$$t = \frac{\bar{\Delta}^2}{2D} = 4 \cdot 10^5 \text{ с} \approx 4.6 \text{ сут}$$

Ответ явно несуразен и противоречит всему мировому опыту приема экзаменов. Из этого примера ясно, что распространение запахов по комнате происходит не вследствие диффузии, а из-за более быстрых процессов.

# Гауссова распределения концентрации частиц с течением времени

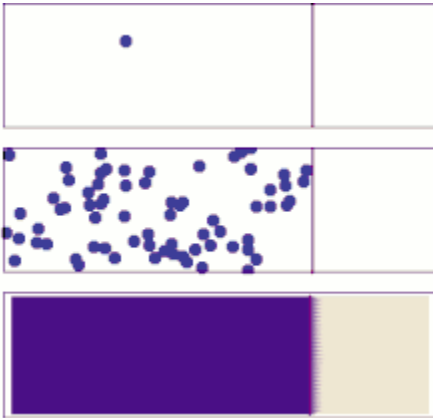


Три кривые соответствуют трем различным значениям времени, измеренного в единицах  $t = l^2(0)/(2D)$ ; по оси абсцисс отложены «безразмерные» расстояния, измеренные в единицах полуширины  $l(0)$  начального распределения; по оси ординат показано отношение концентрации частиц  $n(z, t)$  к ее максимальному значению  $n(0, 0)$  в начальный момент времени  $t = 0$ ; горизонтальные отрезки показывают среднюю квадратичную ширину  $2l(t)/l(0)$  каждого из распределений

# Броуновское движение

## Теория броуновского движения Эйнштейна и Смолуховского

- Подтвердила реальность существования атомов и молекул.
- Послужила доказательством статистического характера 2-го закона Термодинамики.
- Позволила рассчитать  $N_A$  (число Авогадро) и  $k_B$  (константа Больцмана)



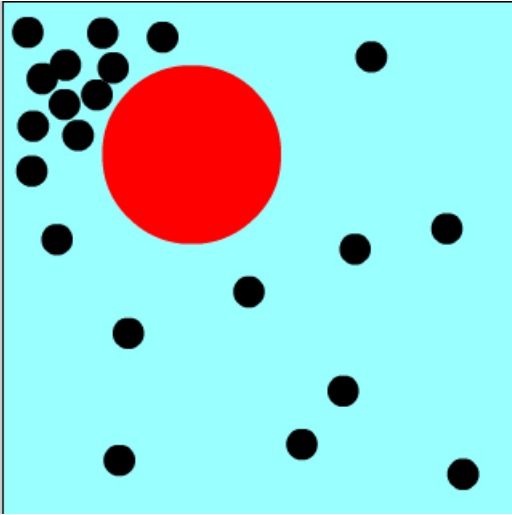
Molecular diffusion from a microscopic and macroscopic point of view. Initially, there are solute molecules on the left side of a barrier (purple line) and none on the right. The barrier is removed, and the solute diffuses to fill the whole container.

**Top:** A single molecule moves around randomly.

**Middle:** With more molecules, there is a clear trend where the solute fills the container more and more uniformly.

**Bottom:** With an enormous number of solute molecules, randomness becomes undetectable: The solute appears to move smoothly and systematically from high-concentration areas to low-concentration areas. This smooth flow is described by Fick's laws.

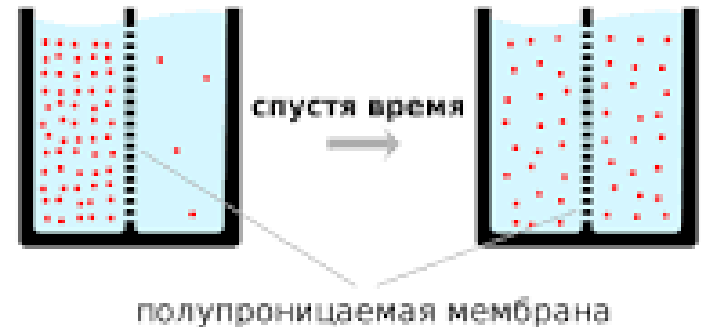
# Броуновское движение



Броуновское движение в химии - беспорядочное или неконтролируемое движение частиц в жидкости из-за их постоянного столкновения с другими быстро движущимися молекулами.

Наиболее распространенным примером броуновского движения является **диффузия**

**Диффузия** — неравновесный процесс перемещения вещества из области с высокой концентрацией в область с низкой концентрацией, приводящий к самопроизвольному выравниванию концентраций по всему занимаемому объёму.



# ДИФФУЗИЯ

**Диффузия** – самопроизвольно протекающий процесс выравнивания концентраций молекул, ионов или коллоидных частиц во всем объеме системы под влиянием их теплового хаотического движения.

## **Характеристика диффузии**

1. Макроскопическое проявление теплового движения молекул
2. Зависит от температуры
3. Необратимый процесс
4. Диффузия заканчивается наступлением равновесия

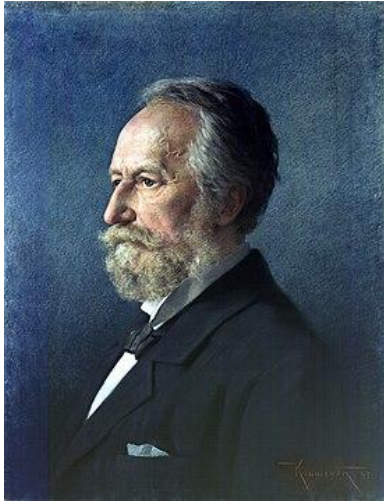
## **Факторы, влияющие на скорость диффузии**

- 1) природа дисперсионной среды
- 2) размер и форма частиц дисперсной фазы;
- 2) температура;
- 3) разница концентраций в разных частях системы.

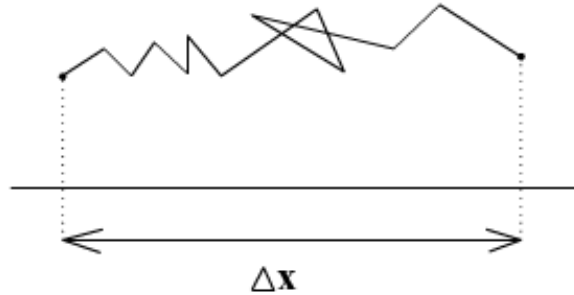
## Таблица сравнения скорости диффузии

Факторы	Влияние на скорость диффузии
Температура	При повышении температуры скорость диффузии увеличивается
Концентрация	При увеличении разности концентраций скорость диффузии увеличивается
Площадь поверхности	При увеличении площади поверхности скорость диффузии увеличивается
Масса частиц	Масса частиц влияет на скорость диффузии: частицы с большей массой диффундируют медленнее
Размер частиц	Меньшие частицы диффундируют быстрее, чем большие частицы

# Первый закон диффузии (Фик, 1855 г.)



Законы диффузии установил А.Фик по аналогии с переносом тепла или электричества:



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

Адольф Ойген Фик  
([3 сентября 1829](#) — [21 августа 1901](#) —  
нем. [физик](#) и [физиолог](#) )

где  $dQ$  – количество продиффундировавшего вещества;  $D$  – коэффициент диффузии;  $dc/dx$  – градиент концентрации;  $s$  – площадь, через которую идет диффузия;  $d\tau$  – продолжительность диффузии.

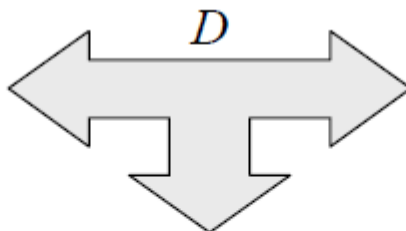
Для стационарной диффузии выполняется *1-й закон Фика*:

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

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

## **D – коэффициент диффузии**

*зависит от свойств диффундирующих частиц и среды*



*единица измерения – м<sup>2</sup>/сек.*

*Физический смысл:*

*D – количество вещества, переносимое через единицу площади в единицу времени при единичном градиенте концентрации*

### **Коэффициенты диффузии для различных частиц в воде**

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

## Второй закон Фика (для нестационарных процессов)

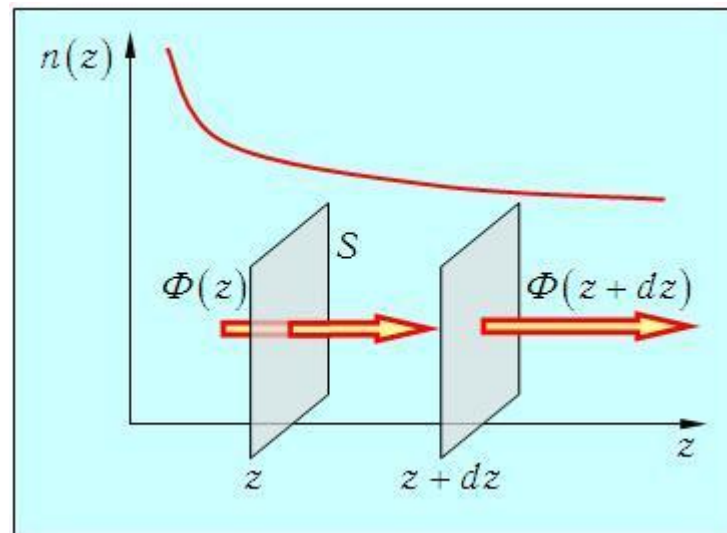
Скорость изменения плотности диффузионного потока пропорциональна скорости изменения градиента концентрации с тем же коэффициентом  $D$  и так же направлена в другую сторону.

$$\partial C / \partial t = D * \nabla^2 C$$

где:

$\partial C / \partial t$  – изменение концентрации вещества по времени

$\nabla^2 C$  – вторая производная концентрации вещества по координате



# Первый закон диффузии

## (для стационарных процессов)

**коэффициент диффузии** численно равен числу молекул диффундирующего вещества при условии, что градиент концентрации, время диффузии, а также величина площадь поверхности  $s$  равны единице.

**А. Эйнштейн** предложил для определения коэффициентов диффузии частиц произвольной формы использовать равенство, т.к. градиент концентрации меняется

$$D = kT/V$$

где  $k$  – константа Больцмана ( $1.38 \cdot 10^{-23}$  Дж/К);  $T$  – абсолютная температура;  $V$  – коэффициент трения частицы при ее движении в сплошной среде.

Для сферических частиц  
**уравнение Стокса**

$$V = 6\pi \cdot r \cdot \eta$$

где  $r$  – радиус диффундирующей частицы;  $\eta$  – динамическая вязкость среды.

**Уравнение Стокса– Эйнштейна**

$$D = kT/(6\pi \cdot \eta \cdot r)$$

## Задача

Оцените коэффициент диффузии некоторого вещества в ацетоне, этиленгликоле и глицерине, зная коэффициенты диффузии и вязкость этого вещества в пиридине, Предполагается, что молекулы диффундирующего вещества не взаимодействуют с растворителем.

## Решение

уравнение Стокса–Эйнштейна

$$D = kT / (6\pi \cdot \eta \cdot r)$$

$$r = kT / 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D$$

$$D_1 / D_2 = \eta_2 / \eta_1$$

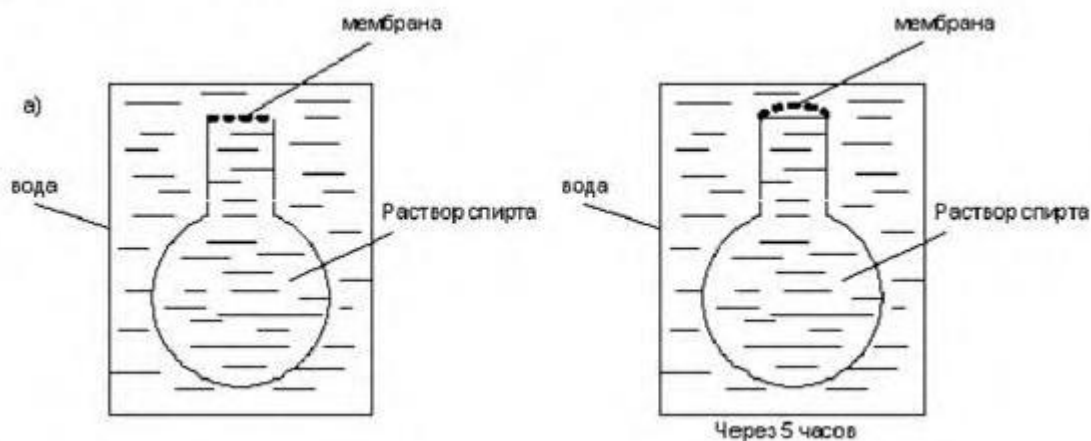
	Коэффициент диффузии $D$ (20°C), $\text{см}^2/\text{с}$	Вязкость $\eta$ , сП
пиридин	$1 \cdot 10^{-5}$	0,95
ацетон	?	0,33
глицерин	?	1500
этиленгликоль	?	16,9

$$D_{\text{ац}} = 2,9 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}; D_{\text{эт}} = 5,6 \cdot 10^{-7} \text{ см}^2/\text{с}; D_{\text{гл}} = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}.$$



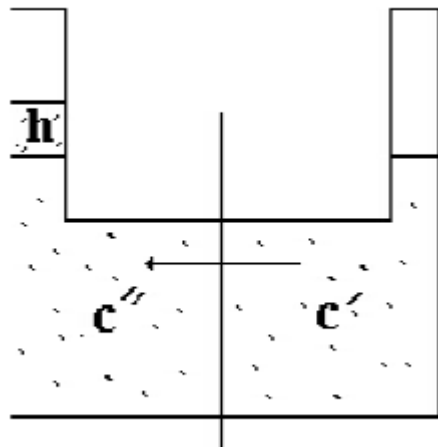
## Осмоз. История открытия

1748 г Жан-Антуан Нолле изучал причины вскипания жидкостей. Для этого он взял колбу. Заполнил ее этиловым спиртом и плотно закрыл горло мембраной из свиного пузыря. Колбу поместил в большую емкость с водой. Через 5 часов Нолле увидел, что объем жидкости в колбе увеличился, а мембрана растянулась и стала выпуклой. Он проткнул пузырь иголкой и из колбы ударила струя спирта. Нолле несколько раз проводил данный эксперимент. И каждый раз получал один и тот же результат. Нолле объяснил этот результат тем, что вода проходила через пузырь, а спирт – нет.



## Осмотическое давление.

**Осмоз** – это односторонняя диффузия молекул растворителя или дисперсионной среды.



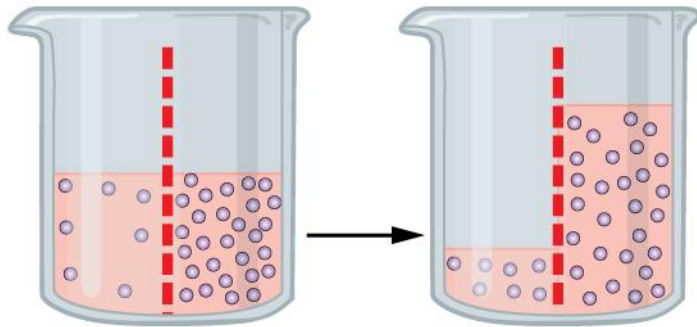
Если  $c'' > c'$ , то химический потенциал растворителя в правой емкости будет больше, чем в левой, и растворитель будет переходить справа налево и будет повышаться гидростатическое давление, под которым находится этот раствор в левой части сосуда. На некоторой высоте  $h$  подъем раствора прекращается и создается избыточное давление  $\pi$ , называемое осмотическим.

**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).

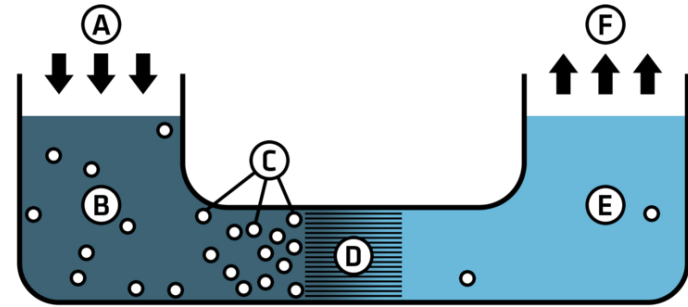
Если приложить к раствору давление большее, чем  $\pi$ , то перенос пойдет в обратном направлении – **обратный осмос**.

## ОСМОС



спонтанное чистое перемещение или диффузию молекул растворителя через селективно проницаемую мембрану из области с высоким потенциалом воды (область с более низкой концентрацией растворенного вещества) в область с низким потенциалом воды (область с более высокой концентрацией растворенного вещества).

## обратный осмос

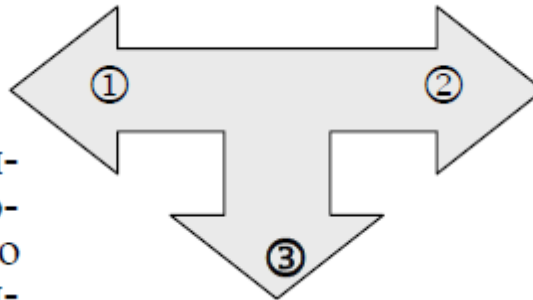


процесс, в котором при определённом давлении растворитель (обычно вода) проходит через полупроницаемую мембрану из более концентрированного в менее концентрированный раствор, то есть в обратном для осмоса направлении.

## Особенности осмотического давления в коллоидных системах

**Мало по величине**

(так как частицы достаточно велики, то при одинаковой массовой доле число частиц в коллоидной системе меньше, чем в истинном растворе  $\Rightarrow \pi$  меньше)



**Зависит от присутствия электролитов**

**Не постоянно**

(по причине процессов агрегации  $\leftrightarrow$  дезагрегации)

*Для истинных растворов*

$$\pi = cRT,$$

$c$  – концентрация, моль/л

*Для коллоидных систем*

$$\pi = \nu k_B T,$$

$\nu$  – частичная концентрация,

т. е. число частиц в единице объема.

Осмоз – термодинамический параметр

Природа осмоса носит диффузионный характер

Осмотическое давление относится к группе свойств растворов, называемых *коллигативными*

**Коллигативные свойства растворов** — это свойства растворов, обусловленные только самопроизвольным движением молекул, то есть они определяются не химическим составом, а числом кинетических единиц — молекул в единице объёма или массы

## Осмотическое давление. закон Вант-Гоффа

$$\pi_{\text{к}} = \frac{m_{\text{к}}}{M_{\text{к}}} RT \text{ – осмотическое давление коллоидной системы,}$$

Для коллоидных систем осмотическое давление не превышает 10 Па; для истинных растворов при  $c = 10^2$  моль/м<sup>3</sup> оно достигает 10<sup>5</sup> Па.

# Изотонический коэффициент

Для истинных растворов

$$\pi = i \cdot C \cdot R \cdot T$$

$C$  – концентрация вещества, моль/л

$i$  – **изотонический** коэффициент (коэффициент Вант-Гоффа).

Изотонический коэффициент  $i$  связан со степенью диссоциации электролита  $\alpha$  следующим соотношением:

$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1)$$

где  $n$  – число ионов, на которые при диссоциации распадается одна молекула (формульная единица) электролита,  $\alpha$  – степень диссоциации молекулы.

**Задача** Рассчитать изотонический коэффициент Вант-Гоффа для  $\text{AlCl}_3$ , если «кажущаяся» степень диссоциации  $\alpha_k = 80\%$

**Решение.**

Напишем уравнение диссоциации  $\text{AlCl}_3$

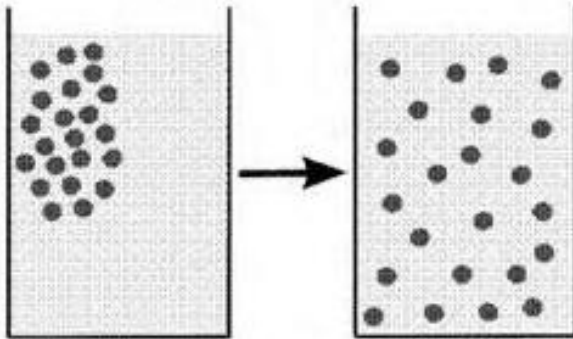


В растворе сильного электролита изотонический коэффициент рассчитывается по формуле

$$i = 1 + \alpha \cdot (n - 1) = 1 + 0.8(4 - 1) = 3.4$$

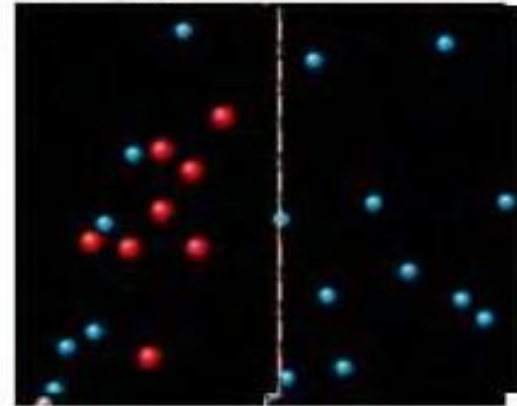
# Сравнение диффузии и осмоса

## Диффузия



В соответствии с великим вторым законом термодинамики в изолированных системах все самопроизвольные процессы идут в сторону увеличения энтропии, т.е. в сторону беспорядка. стакан чая, в котором сахар лежит на дне, – это «неправильная» ситуация, здесь есть определенная упорядоченность. Поэтому начнется диффузия сахара, и рано или поздно весь чай станет равномерно сладким.

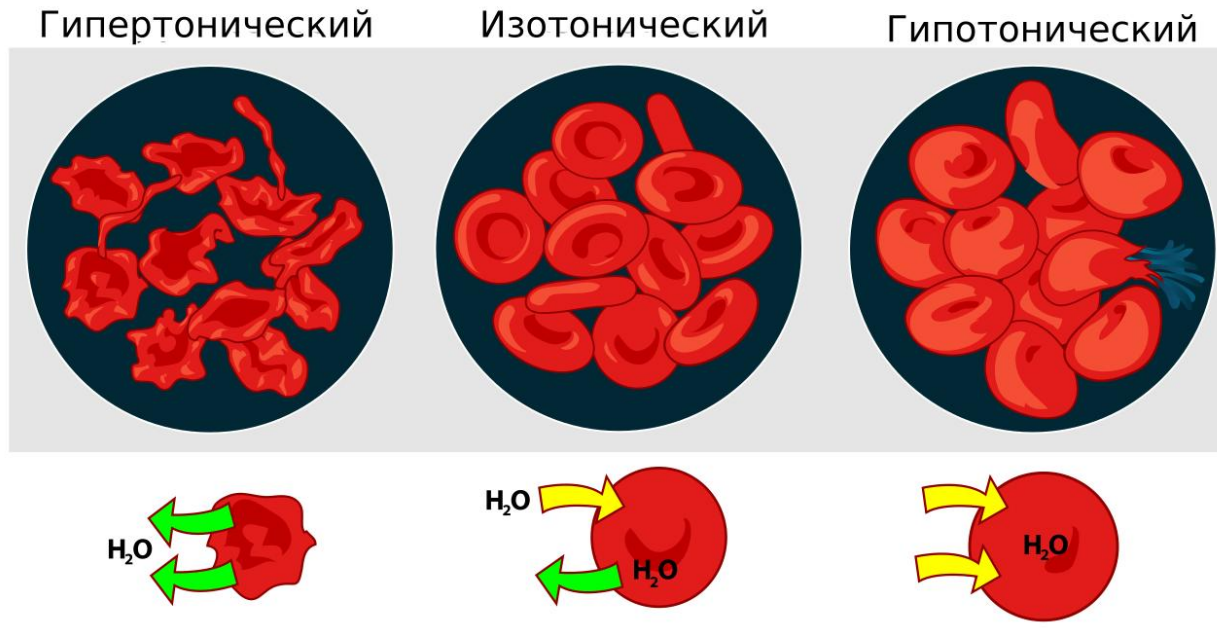
## Осмоз



Осмоз через полупроницаемую мембрану. Частицы растворителя (синие) способны пересекать мембрану, а частицы растворенного вещества (красные) – нет. Полупроницаемость мембраны может быть следствием существования в ней пор, дырочек определенного размера или/и различной растворимостью частиц раствора в теле мембраны.

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»

### эритроциты, красные кровяные клетки, содержащие гемоглобин



Осмотическое давление, которое зависит от содержания в растворе белков, называется *онкотическим* (0,03—0,04 атм). При длительном голодании, болезни почек концентрация белков в крови уменьшается, онкотическое давление в крови снижается и возникают *онкотические отёки*: вода переходит из сосудов в ткани, где  $\pi_{ОНК}$  больше. При гнойных процессах  $\pi_{ОНК}$  в очаге воспаления возрастает в 2—3 раза, так как увеличивается число частиц из-за разрушения белков.

Раствор	Осмотическое давление	Состав
Изотонические растворы	$\pi_{плазмы} \approx 7,7$ атм	0,9 % NaCl - физиологический раствор, 5 % раствор <u>ГЛЮКОЗЫ</u> )
Гипертонический раствор для очистки ран от гноя		10 % <u>NaCl</u>
для удаления аллергических отёков		10 % <u>CaCl<sub>2</sub></u> , 20 % <u>ГЛЮКОЗА</u>
в качестве слабительных лекарств		<u>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O</u> , <u>MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O</u>



Известно, что у морских водорослей концентрация органических веществ (сахаров, спиртов и аминокислот) в цитоплазме клеток существенно выше, чем у пресноводных водорослей. Как можно объяснить такое биохимическое отличие морских водорослей от пресноводных??

### Ответ

- 1) в морской воде концентрация солей выше, чем в пресной воде (осмотическое давление в морской воде выше);
- 2) вода стремится выйти из клеток водорослей во внешнюю среду (осмос направлен в сторону гипертонического раствора)
- 3) чтобы компенсировать осмотическое давление среды (предотвратить отток воды), морские водоросли накапливают органические вещества (осмотически активные вещества)
- 4) при расходовании таких веществ нарушился бы гомеостаз (осмотический баланс)



Зимой дороги могут посыпаться реагентами-противообледенителями на основе хлорида натрия, хлорида кальция и других солей. К каким изменениям в водоемах и почве это приводит?

### Ответ

- 1) растворение солей в почве и водоёмах формирует гипертонический раствор (раствор с концентрацией солей выше, чем в клетке);
- 2) из засоленной почвы растениям тяжелее поглощать воду (в засоленной почве растения теряют тургор);
- 3) засоление водоемов приводит к нарушению водно-солевого обмена организмов.

**Обратный осмос** — это технология очистки воды, при использовании которой жидкость под давлением проходит через синтетическую мембрану, задерживающую примерно 99% загрязняющих веществ, солей и примесей.

Обратный осмос считается одним из самых эффективных способов подготовки воды. Причем не только в бытовых условиях (для питья) и в промышленности, но и для решения более глобальной задачи — [опреснения и очистки воды](#) в регионах, где есть проблемы с питьевой водой.

Правильно работающая система задерживает примеси с молекулярной массой больше 150. В результате получается вода, которая не требует кипячения и очистки другими способами.

Обратный осмос эффективен при очистке поверхностных и грунтовых вод, а еще соленой воды не только в бытовых, но и в промышленных масштабах. Эту технологию используют в фармацевтической промышленности, при производстве продуктов питания и напитков и во многих других сферах.



## Промышленная установка обратного осмоса

### Плюсы

- Готовая, универсальная система. Специальные программы вычисляют, какие загрязнения и примеси нужно убрать из воды, подбираются фильтры.
- Установка подключается и готова к работе.
- Эксплуатационные затраты ниже, чем на фильтрах натрий-катионирования. Для работы осмоса требуется антискалант, а при ионном обмене – соли для регенерации.
- Промышленные обратноосмотические установки убирают из воды около 99 % загрязнений и примесей. Это один из самых эффективных способов очистки.



### Минусы

- ✓ Купить промышленную систему обратного осмоса будет дороже, чем ионообменные фильтры.
- ✓ Расход воды: 20–50 % в виде концентрата сливается в дренаж. Если нужно получить 4 куба пермеата, то еще примерно 2–4 куба уйдет в канализацию.
- ✓ Для обслуживания обратного осмоса требуются квалифицированные кадры, либо договор со специализированной организацией.

Перед обратным осмосом для растворения солей применяется ингибитор осадкообразования - антискалант.

# ВЯЗКОСТЬ СВОБОДНОДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

**Вязкость** – внутреннее трение, возникающее между слоями подвижной среды (жидкой или газообразной), движущимися ламинарно с разными скоростями.

- свойство текучих тел (жидкостей и газов) оказывать сопротивление перемещению одной их части относительно другой;

Причиной возникновения вязкости является, с одной стороны, хаотическое молекулярно-кинетическое движение, а с другой – силы притяжения между молекулами, расположенными на поверхности движущихся слоев.

# Понятие динамической и кинематической вязкости

динамическая вязкость	кинематическая вязкость	Условная вязкость
$\eta$ - динамическая вязкость, Па*с	$\nu$ – кинематическая вязкость, м <sup>2</sup> /с $\rho$ – плотность жидкости, кг/м <sup>3</sup> . $\nu = \eta/\rho$	величина, измеряемая временем истечения заданного объёма раствора через вертикальную трубку (определённого диаметра).

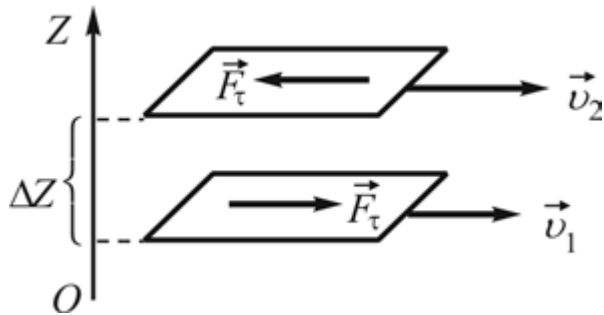
Динамическая и кинематическая вязкости зависят от температуры рабочей среды. Причем для газов и жидкостей эта зависимость различна. Это связано с различием во взаимодействии молекул.

➤ У жидкостей при повышении температуры динамическая вязкость  $\eta$  сильно уменьшается

➤ У газов при повышении температуры динамическая вязкость  $\eta$  увеличивается

Величину, обратную коэффициенту абсолютной вязкости жидкости, называют **текучестью**

## Движение вязкой жидкости



При движении реальной жидкости между ее слоями возникают силы внутреннего трения, или силы вязкости. Со стороны слоя, движущегося более быстро, за счет сил межмолекулярного сцепления действует ускоряющая сила, а со стороны слоя, движущегося более медленно, на более быстрый слой действует замедляющая сила. Эти силы направлены по касательной к поверхности слоев и называются силами внутреннего трения

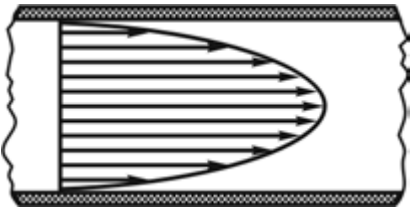
Пусть два слоя жидкости, которые находятся на расстоянии  $\Delta Z$  друг от друга, движутся со скоростями  $v_1$  и  $v_2$ . Обозначим  $v_1 - v_2 = \Delta v$ . Отношение  $\Delta v / \Delta Z$  характеризует, как быстро изменяется скорость от слоя к слою в направлении, перпендикулярном скорости движения слоев, и называется *градиентом скорости*. Как показал Ньютон, **сила внутреннего трения пропорциональна градиенту скорости и площади соприкасающихся слоев текущей**

$$F = \eta (\Delta v / \Delta Z) S$$

## Движение вязкой жидкости Формула Ньютона

$$F = \eta (\Delta v / \Delta Z) S$$

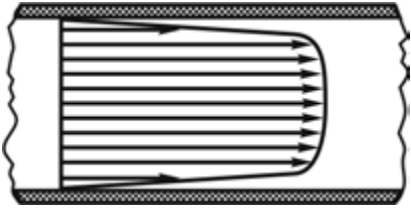
где  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости. Как следует из формулы, коэффициент динамической вязкости численно равен силе вязкости, возникающей между двумя слоями жидкости единичной площади при градиенте скорости равном единице. Коэффициент динамической вязкости зависит от температуры: в жидкостях с повышением температуры уменьшается, в газах – увеличивается. Это говорит о разном механизме возникновения сил внутреннего трения в жидкостях и газах.



Течение жидкости называется **ламинарным (слоистым)**, если выделенный вдоль потока слой скользит относительно соседних, не перемешиваясь с ними. Ламинарное течение стационарно

Течение жидкости называется **турбулентным (вихревым)**, если в потоке происходит перемешивание частиц жидкости. Турбулентное течение нестационарно.

## Движение вязкой жидкости



При достаточно больших скоростях и определенных размерах трубы движение жидкости становится неустойчивым, **ламинарное** течение жидкости переходит в **турбулентное**.

**Вихрь** – это совокупность частиц жидкости или газа, которые совершают быстрое вращательное движение относительно мгновенной оси вращения. Английский физик Рейнольдс (1842–1912), исследуя характер течения жидкостей по трубам, установил, что переход от ламинарного течения к турбулентному определяется безразмерным числом, которое получило название **числа Рейнольдса**:

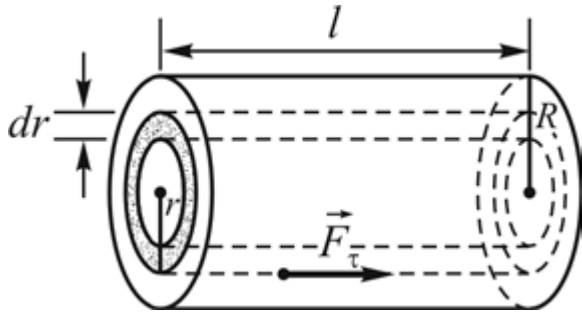
$$Re = \frac{\rho v l}{\eta},$$

где  $\rho$  – плотность жидкости,  $v$  – средняя скорость потока по сечению трубы,  $\eta$  – коэффициент динамической вязкости,  $l$  – характерный размер сечения потока (при течении в длинных цилиндрических трубах равно диаметру).

При возрастании числа Рейнольдса течение жидкости из ламинарного переходит в турбулентное. Значения скорости и числа Рейнольдса, при которых это происходит, получили название критических.

Принято считать, что в прямых круглых трубах критическое число  $Re$  равно 2 300. При значениях  $Re < 2\,300$  режим движения жидкостей и газов ламинарный, течение при  $2\,300 < Re < 10\,000$  называется неустойчивым турбулентным, при  $Re > 10\,000$  – развитым турбулентным.

## Распределение скоростей по радиусу трубы постоянного сечения при ламинарном стационарном течении формула Пуазейля



Рассмотрим ламинарное течение вязкой жидкости по горизонтальной цилиндрической трубе радиусом  $R$

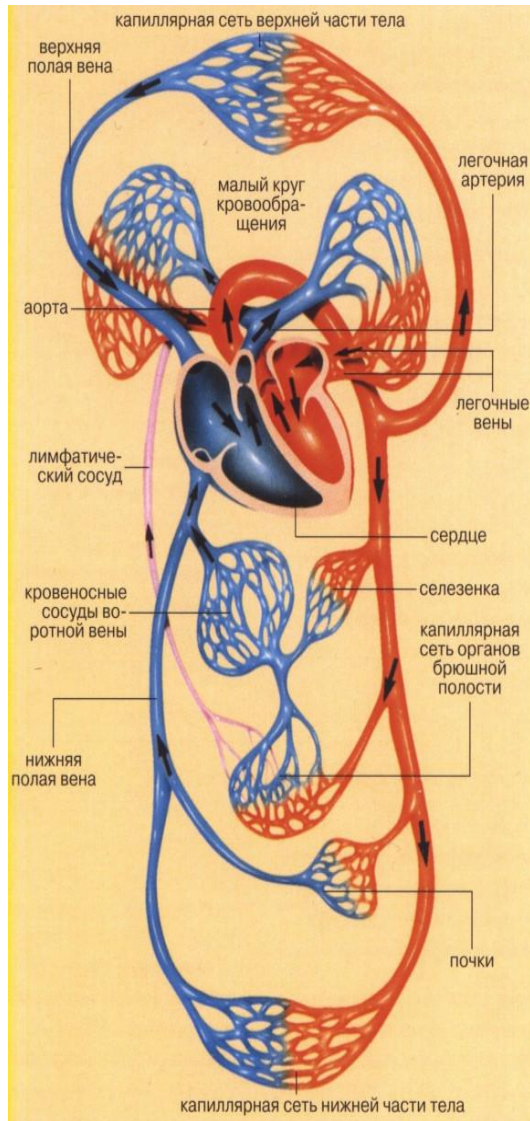
Объем жидкости  $V$ , протекающей по трубе длиной за время  $t$  при разности давлений на ее концах определяется формулой:

$$V = \frac{\pi R^4}{8\eta l} \Delta p t$$

$R$  и  $l$  – радиус и длина капилляра, в котором наблюдается течение жидкости;  $v$  – скорость истечения жидкости;  $\Delta p$  – разница давлений на концах трубки.

Согласно уравнению расход вязкой несжимаемой жидкости при ламинарном течении в прямой круглой трубе длиной  $l$  определяется перепадом давления на концах трубы и зависит от вязкости жидкости и радиуса (диаметра) трубы в четвертой степени.

## Гемодинамическое сопротивление сосудистой системы



➤ Протекая по трубке, жидкость преодолевает сопротивление, которое возникает вследствие внутреннего трения частиц жидкости между собой и о стенку трубки. Это трение будет тем больше, чем больше вязкость жидкости, чем уже ее диаметр и чем больше скорость течения.

➤ Кровеносные сосуды оказывают значительное сопротивление току крови, и сердцу приходится большую часть своей работы тратить на преодоление этого сопротивления.

➤ Основное сопротивление сосудистой системы сосредоточено в той ее части, где происходит разветвление артериальных стволов на мельчайшие сосуды. Однако максимальное сопротивление представляют самые мельчайшие артериолы, т.к. они имеют малый диаметр, значительную протяженность и скорость течения крови в них выше. Кроме того, артериолы способны к спазмированию



Седиментационный метод в гравитационном поле применим для анализа микрогетерогенных (суспензии) и некоторых грубодисперсных (эмульсии) систем, наиболее распространенных в нефтегазовом деле.

Схема движения частицы в среде при ламинарном режиме (слева) и турбулентном (справа)

# Условная вязкость

**Условная вязкость** — величина, измеряемая временем истечения заданного объёма раствора через вертикальную трубку (определённого диаметра).

## ВИСКОЗИМЕТРИЯ

(от лат. viscosus — клейкий, вязкий и греч. metred — измеряю) совокупность методов измерения вязкости жидкостей и газов.

Уравнение Марка-Куна-Хаувинка

$$[\eta] = K \cdot M^a;$$

Где  $[\eta]$  — характеристическая вязкость полимерной цепи с молекулярной массой,  $K$  и  $a$  — константы, величина которых зависит от природы полимера и растворителя и температуры

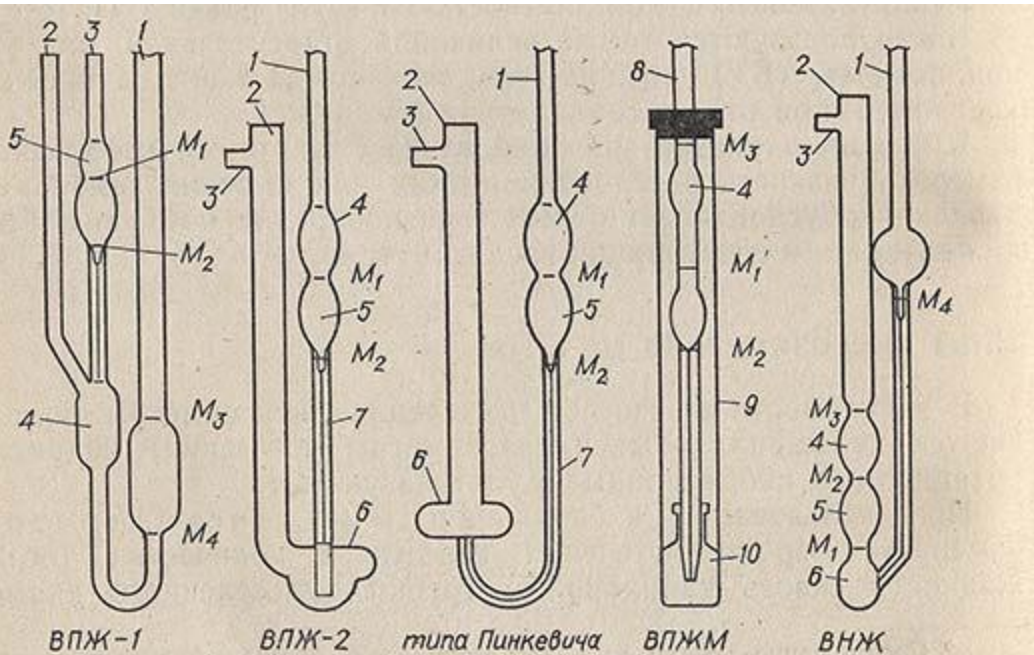


Рис. 204. Вискозиметры стеклянные капиллярные:  
1, 2 — колена прибора; 3 — отводная трубка; 4-6 — расширения (резервуары); 7 — капилляр;  
8 — пипетка; 9 — пробирка-муфта; 10 — приемник; M — метки.

## Характеристики среды, производные от коэффициента вязкости

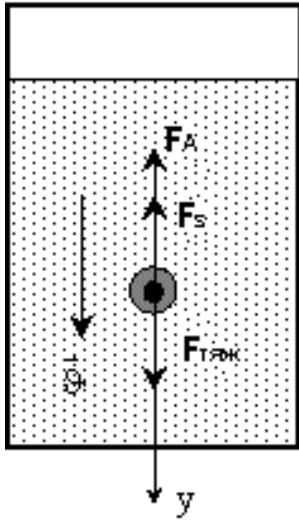
Тип вязкости	Обозначение, единицы измерения	Формула-определение	Примечание
Динамическая	$\eta$ , $\text{Па} \cdot \text{с} = \text{Н} \cdot \text{с} \cdot \text{м}^{-2}$	$F = \eta s \frac{du}{dx}$	Коэффициент вязкости
Кинематическая	$\nu$ , $\text{Ст} = \text{см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$	$\nu = \eta / \rho$ ,	Ст – стокс; $\rho$ – плотность
Относительная	$\eta_{\text{отн}}$ (безразмерная)	$\eta_{\text{отн}} = \eta / \eta_0$	$\eta_0$ – вязкость эталона
Удельная	$\eta_{\text{уд}}$	$\eta_{\text{уд}} = \eta_{\text{отн}} - 1 =$ $= (\eta - \eta_0) / \eta_0$	
Характеристическая	$[\eta]$	$[\eta] = \lim \frac{\eta_{\text{уд}}}{c}$	Если $c \rightarrow 0$
Текучесть	$\varphi$ , $\text{Па}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$	$\varphi = 1/\eta$	

## Примеры сред с известной вязкостью

Тип вязкости	Среда	Пример		Уравнение
		Вещество	$\eta$ , сП	
Ньютонов- ская	Низкомоле- кулярная жидкость	Вода	1,003	Ньютона: $F = \eta s \frac{du}{dx}$ (3.9)
		Этанол	1,2	
Неньютонов- ская	Газ	Азот	0,0175	—
		Кислород	0,02	
Аномальная, если между частицами дисперсной фазы возни- кают связи	Растворы ВМС, свободно- дисперсные системы	Мыла	$10 \dots 10^{14}$	Марка: $[\eta] = KM^\alpha$ ; $0,5 < \alpha < 1$ Эйнштейна: $\eta = \eta_0(1 + k\phi)$ Бингама: $P = \theta + \eta(du / dx)$
		Эмульсии	$1 \dots 10^7$	
		Масла	$10 \dots 10^{14}$	
		Сиропы	$10^6$	

# СЕДИМЕНТАЦИЯ

## Факторы, определяющие движение частицы дисперсной фазы



1. **Сила тяжести  $F_g$**  (гравитации, сила направлена вниз).

$$F_g = mg = V_{ч} \cdot g \cdot \rho$$

где  $V_{ч}$  – объем частицы;  $g$  – ускорение свободного падения;  $\rho$  – плотность вещества дисперсной фазы.

2. **Силы Архимеда  $F_A$**  (сила направлены вверх):

$$F_A = V_{ч} \cdot g \cdot \rho_0$$

где  $\rho_0$  – плотность вещества дисперсионной среды

3. **Сила трения**, возникающая при перемещении частицы в вязкой диффузионной среде.

В случае сферических частиц

$$F_{тр} = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u$$

где  $u$  – скорость оседания частиц дисперсной фазы.

## Факторы, определяющие движение частицы дисперсной фазы

4. Силы, вызывающие броуновское движение частиц и способствующие их равномерному распределению по всему объему дисперсной системы. Аналитического выражения для описания этих сил не существует.

В зависимости от преобладания сил гравитации или сил Архимеда частица будет стремиться всплыть или седиментировать. Суммарное действие этих сил описывается следующим уравнением:

$$F_{\Sigma} = V_{\text{ч}} \cdot g (\rho - \rho_0).$$

Для сферических частиц

$$F_{\Sigma} = \frac{4}{3} \pi \cdot r^3 \cdot g (\rho - \rho_0)$$

Если  $F_{\Sigma} = F_{\text{тр}}$  тогда  
скорость седиментации

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

$$F_{\text{тр}} = 6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot u$$

Из уравнения можно получить формулу для расчёта радиуса частиц дисперсной фазы:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2 \cdot (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{сред}}) \cdot g}}$$

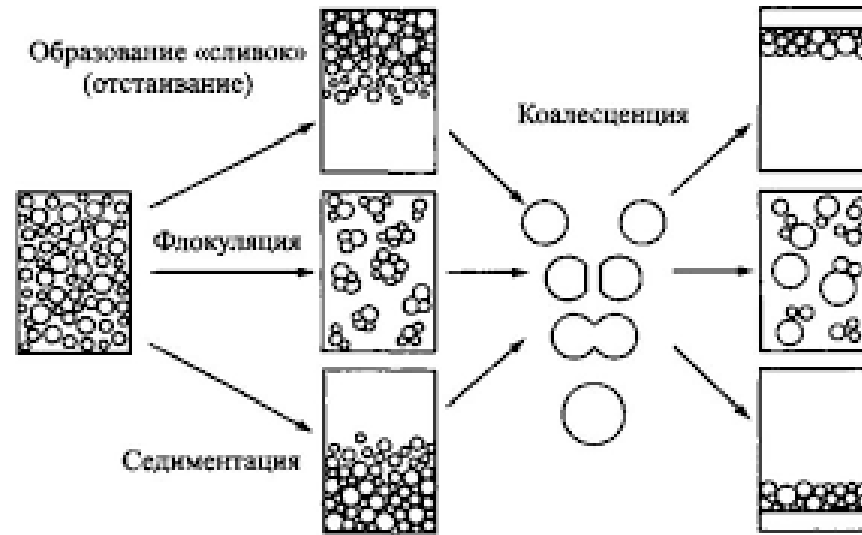
## расчёт радиуса частиц дисперсной фазы:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2 \cdot (\rho_{\text{част}} - \rho_{\text{сред}}) \cdot g}}$$

Формула справедлива при выполнении следующих условий:

- исследуемая система должна быть агрегативно устойчивой и частицы в ней не должны подвергаться агрегированию;
- во избежание влияния соседних частиц на оседание отдельной частицы дисперсная система должна быть достаточно разбавлена, с концентрацией дисперсной фазы не выше 0,5–1 % массовых;
- частицы должны двигаться независимо друг от друга, в противном случае нельзя пренебречь изменением скорости движения частиц в результате их столкновения;
- частицы имеют сферическую форму.
- частицы движутся равномерно при ламинарном режиме с постоянной скоростью;
- трение является внутренним для дисперсионной среды (граница движения частицы относительно среды находится внутри дисперсионной среды), то есть между частицей и средой существует значительное межфазное взаимодействие.

# Влияние плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды на седиментацию



	Изменения в системе	Пример
$\rho > \rho_0$	осаждение дисперсной фазы	Водная суспензия $\text{CaCO}_3$
$\rho < \rho_0$	дисперсная фаза всплывает	Водно-масляные эмульсии

# СЕДИМЕНТАЦИЯ

Способность к седиментации часто выражают через **константу седиментации**, величина которой определяется как отношение скорости оседания к ускорению свободного падения  $g$ :

$$S_{\text{сед}} = U/g$$

Величина, обратная константе седиментации, является мерой кинетической устойчивости дисперсной системы:

Для сферических частиц

$$S_{\text{сед}} = 2 r^2 (\rho - \rho_0)/(9 \eta)$$

Единицей *константы седиментации* является сведберг ( $1 \text{ Сб} = 10^{-13} \text{ с}$ ) или просто секунда.

## Константа седиментации

**Константа седиментации**, как и скорость оседания, **зависит** от

- размеров частиц
- плотности частиц
- плотности среды
- температуры.

$$S_{\text{сед}} = 2 r^2 (\rho - \rho_0) / (9 \eta)$$

## Стандартное значение константы седиментации

принято приводить к стандартному растворителю, имеющему вязкость и плотность воды при 20 °С

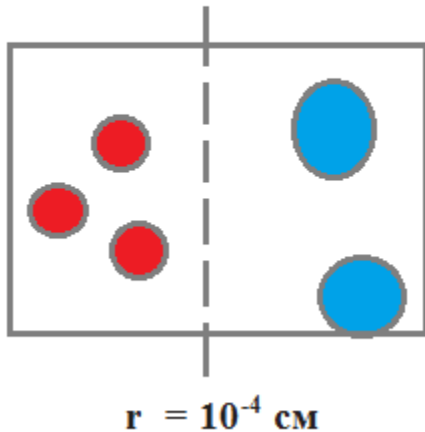
$$S_{\text{сед}}(20, B) = S_{\text{сед}}(\text{эксп}) \cdot \frac{1 - \overline{V} \cdot \rho(20, B)}{1 - \overline{V} \cdot \rho(T)} \cdot \frac{\eta(T)}{\eta(20)} \cdot \frac{\eta}{\eta_0}$$

где  $S_{\text{сед}}(20, B)$  – стандартное значение константы седиментации; – удельный парциальный объем  $\overline{V}$  ;  $\rho(20, B)$  и  $\rho(T)$  – плотности воды при 20 °С и растворителя, соответственно;  $\eta / \eta_0$  – отношение вязкостей растворителя и воды;  $\eta(T) / \eta(20)$  – отношение вязкости воды при температуре  $T$  к ее вязкости при 20 °С

## Устойчивость системы к оседанию

При седиментационном равновесии действие гравитационных сил полностью компенсируется силами диффузии

$$\rho - \rho_0 = 1, \eta = 10^{-2} \text{ П, } u = 1 \text{ см/ч}$$



Устойчивость системы к оседанию называют кинетической, или седиментационной. Мерой устойчивости служит гипсометрическая высота. Гипсометрическая высота – это такая высота от некоторого уровня, при подъеме на которую концентрация коллоидных частиц уменьшается в два раза. Для монодисперсных систем

### Уравнение Лапласа-Пиррена

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = \frac{V_{\text{ч}} \cdot g \cdot (\rho - \rho_0) \cdot h}{kT}$$

Для монодисперсных систем

где  $h$  – гипсометрическая высота;  $v_0$  и  $v_h$  – частичные концентрации дисперсной фазы на исходном уровне и на высоте  $h$ , соответственно;  $V_{\text{ч}}$  – объем отдельной коллоидной частицы.

## Гипсометрическая высота

высота, на уровне которой концентрация дисперсной фазы меняется в  $e$  раз

$$h_e = \frac{kT}{V_{\text{ч}} \cdot g \cdot (\rho - \rho_0)}$$

## Седиментация в центробежном поле.

Частицы, которые медленно седиментируют в гравитационном поле (размер частиц  $5 \cdot 10^{-8}$ – $1 \cdot 10^{-6}$  м), можно заставить оседать под действием центробежной силы в ультрацентрифуге.

Диффузионно-седиментационное (или просто седиментационное) равновесие устанавливается при равенстве диффузионного и седиментационного потоков, например, в золях ( $10^{-9} < r < 10^{-7}$  м), суспензиях, эмульсиях ( $10^{-7} < r < 10^{-5}$  м), и приводит к распределению частиц по высоте в соответствии с их размерами.

## Седиментация в центробежном поле. Определение радиуса частиц методом скоростного ультрацентрифугирования

$$\ln \frac{x}{x_0} = \frac{2}{9} \omega^2 r^2 \frac{\Delta \rho}{\eta} t$$

**Уравнение Сведберга** позволяет определить радиус частицы при центрифугировании

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

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \sqrt{\frac{c_0}{c_1}}}{2(\rho - \rho_0) \cdot \omega^2 \cdot \tau}}$$

$$\omega = 2 \pi n/60$$

n – число оборотов в минуту

где  $x_0$  и  $x$  – начальное расстояние частицы от центра вращения и конечное соответственно,  $c_0$ ,  $c_1$  – концентрация золя в процентах ко времени  $\tau_0$  и  $\tau$ .

$\omega$  - угловая скорость вращения

## Дисперсионный анализ

**Дисперсионный анализ (ДА)** – это совокупность методов измерения размеров частиц.

Процедура ДА различается для высоко- и грубодисперсных систем.

Для характеристики дисперсности высокодисперсных систем достаточно определить  $r_{cp}$  (значение среднего радиуса частиц), например, методами диффузии, осмоса, диффузионно-седиментационного равновесия.

Для характеристики грубодисперсных систем необходимо охарактеризовать фракционный состав образца и получить кривую распределения частиц по размерам

## методы дисперсионного анализа

<p>Методы измерения параметров отдельных частиц (размеров, массы и т. д.), например, с помощью оптического микроскопа, с последующей статистической обработкой результатов большого числа измерений (микроскопический анализ).</p>	<p>Методы, основанные на механическом разделении дисперсной системы на несколько классов по крупности частиц, например, ситовый анализ. Ситовый анализ осуществляют просеиванием проб материала через набор стандартных сит с отверстиями, размер которых последовательно уменьшается сверху вниз. В результате материал разделяется на фракции, в каждой из которых частицы незначительно различаются размерами.</p>	<p>Методы, основанные на изучении свойств ансамбля частиц. Это адсорбционные методы, используемые для определения удельной поверхности, седиментационный анализ и др</p>
--	---	--

# Экспериментальные методы определения размеров частиц в зависимости от диапазона измеряемых частиц

Название метода дисперсионного анализа	Диапазон измеряемых частиц	Примечания
Ситовой анализ	> 50 мкм	
Мокрый ситовой анализ	> 5 мкм	
Седиментационный анализ в гравитационном поле	1–100 мкм	
Седиментационный анализ в центробежном поле	0,1–10 мкм 5–100 нм	до $10^3$ об./мин. > $10^5$ об./мин.
Оптическая микроскопия	1–100 мкм	
Электронная просвечивающая микроскопия	5 нм – 5 мкм	
Электронная сканирующая микроскопия	5 нм – 5 мкм	
Методы светорассеяния	5–100 нм	
Кондуктометрия	0,2–800 мкм	применяется Счетчик Коултера

