

Лекция 13. СЕДИМЕНТАЦИЯ И ДИФФУЗИЯ В ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМАХ

Законы диффузии

Рассмотрим движение броуновской частицы. Примем, что за некоторый интервал времени τ частица смещается на расстояние l в случайно выбранном направлении. Обозначим через \vec{l}_i единичный вектор, в направлении которого смещается частица на i -м шаге. Тогда, если положение частицы в начальный момент времени было \mathbf{r}_0 , то через N шагов частица будет

находиться в точке

$$\vec{\mathbf{r}} = \vec{\mathbf{r}}_0 + \sum_{i=1}^N \vec{l}_i \quad (1)$$

Квадрат смещения частицы за N шагов равен

$$\Delta \mathbf{r}_N^2 = (\vec{\mathbf{r}} - \vec{\mathbf{r}}_0)^2 = \left(\sum_{i=1}^N \vec{l}_i \right)^2 = \sum_{i=1}^N l^2 + \sum_{i,k=1; i \neq k}^N (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_k). \quad (2)$$

Для первого слагаемого получаем $\sum_{i=1}^N l^2 = Nl^2$. Далее, поскольку векторы \vec{l}_i

ориентированы в пространстве случайным образом, то второе слагаемое в (2) в среднем равно нулю: $\langle (\vec{l}_i \cdot \vec{l}_j) \rangle = |\vec{l}_i| |\vec{l}_j| \langle \cos \theta_{ij} \rangle = 0$.

Отсюда мы получаем для среднего квадрата смещения формулу

$$\Delta \mathbf{r}_N^2 = Nl^2. \quad (3)$$

Вводя коэффициент диффузии $D = \frac{l^2}{6\tau}$, приходим к выражению

$$\Delta \mathbf{r}^2 = 6Dt, \quad (4)$$

где мы ввели время $t = \tau N$ и опустили индекс N у вектора смещения $\Delta \mathbf{r}$. Для одномерного движения по координате x эта формула принимает вид

$$\Delta x^2 = 2Dt. \quad (4a)$$

Соотношения (4) и (4a) представляют *формулу Эйнштейна* для среднего квадрата смещения броуновской частицы.

Если мы имеем дело с ансамблем частиц с концентрацией n , то их поведение описывается двумя уравнениями Фика. *Первое уравнение Фика* говорит, что плотность потока частиц пропорциональна коэффициенту диффузии и градиенту концентрации

$$\mathbf{j} = -D \text{grad } n = -D \left(\frac{\partial n}{\partial x} \mathbf{i} + \frac{\partial n}{\partial y} \mathbf{j} + \frac{\partial n}{\partial z} \mathbf{k} \right), \quad (5)$$

Если концентрация изменяется только по одному направлению, то

$$j = -D \frac{dn}{dx}. \quad (5a)$$

Второй закон Фика описывает изменение во времени концентрации диффундирующих частиц

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -\operatorname{div}(\mathbf{j}) = \operatorname{div}(D \operatorname{grad} n) = D\Delta n = D\left(\frac{\partial^2 n}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 n}{\partial z^2}\right), \quad (6)$$

$$\frac{\partial n}{\partial t} = -D \frac{\partial^2 n}{\partial x^2}.$$

Связь между коэффициентом диффузии и подвижностью B

Пусть частица находится в некотором потенциале внешних сил $U(x)$

На частицу действует сила

$$F = -\frac{dU(x)}{dx}. \quad (7)$$

Под действием силы частицы двигаются со скоростью

$$u = BF. \quad (8)$$

Соответствующая плотность потока частиц

$$j_f = un = nBF = -nB \frac{dU(x)}{dx}. \quad (9)$$

Поле концентрации частиц, находящихся во внешнем потенциале, дается распределением Больцмана

$$n(x) = n_0 \exp(-U(x)/k_B T). \quad (10)$$

Это – неоднородное распределение, с ним связан поток частиц

$$j_d = -D \frac{dn}{dx} = -D \frac{d}{dx} [n_0 \exp(-U(x)/k_B T)] = \quad (11)$$

$$Dn_0 \exp(-U(x)/k_B T) \frac{d}{dx} \frac{U(x)}{k_B T} = \frac{Dn_0}{k_B T} \exp(-U(x)/k_B T) \frac{d}{dx} U(x).$$

Примем, что достигнуто равновесное состояние. Тогда

$$j_f = -j_d, \quad (12)$$

или

$$nB \frac{dU(x)}{dx} = \frac{D}{k_B T} n_0 \exp(-U(x)/k_B T) \frac{dU(x)}{dx} = \frac{D}{k_B T} n \frac{dU(x)}{dx}.$$

Отсюда получаем соотношение Эйнштейна

$$B = \frac{D}{k_B T}. \quad (13)$$

Для сферических частиц (закон Стокса)

$$B = \frac{1}{6\pi\eta r}. \quad (14)$$

Отсюда (соотношение Стокса-Эйнштейна)

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}. \quad (15)$$

Важно: D от массы частиц не зависит.

Седиментационно-диффузионное равновесие

Если частицы находятся в поле сил гравитации то на них действует сила

$$F = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_p - \rho_l) g. \quad (16)$$

Скорость оседания при этом равна

$$u_s = \frac{F}{6\pi\eta r} = \frac{2r^2(\rho_p - \rho_l)g}{9\eta}. \quad (17)$$

В случае мелких частиц седиментация может быть скомпенсирована броуновской диффузией. Тогда распределение частиц в поле сил гравитации следует распределению Больцмана (*барометрическая формула*)

$$n(x) = n_0 \exp\left[-\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_p - \rho_l)gx / k_B T\right]. \quad (18)$$

Из этой формулы можно найти высоту, на которой концентрация частиц изменяется в e раз.

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\rho_p - \rho_l)gH_e / k_B T = 1, \quad H_e = \frac{3k_B T}{4\pi r^3 g(\rho_p - \rho_l)}. \quad (19)$$

Формула (18) была проверена **Перреном**, который нашел постоянную Больцмана k_B , а затем и число Авогадро N_A по газовой постоянной $k_B N_A = R$.

Для частиц золота (плотность 7.1 г/см^3) размером 1 нм в воде $H_e \approx 3 \text{ м}$. Для частиц кремния (2.3 г/см^3) размером 0.5 мкм $H_e \approx 0,1 \text{ мм}$.

Методы дисперсионного анализа

Важную характеристику представляет распределение частиц по размерам. Плотность функции распределения $f(r)$ характеризует долю частиц ΔN , размер которых лежит в интервале от r до $r+\Delta r$. Функция распределения определяет все характеристики дисперсий. Например, средний размер частиц дается выражением

$$\bar{r} = \int_0^{\infty} r f(r) dr, \quad . \quad (20)$$

Условие нормировки плотности распределения $\int_0^{\infty} f(r) dr = 1$.

Помимо плотности распределения вводят и функцию распределения $Q(R)$ через соотношение:

$$Q(r) = \int_0^r f(r) dr . \quad (21)$$

$Q(r)$ – доля частиц с размером меньше r . $Q(r)|_{r \rightarrow \infty} \rightarrow 1$.

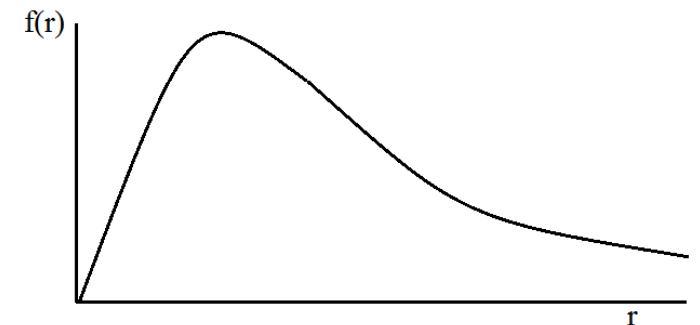
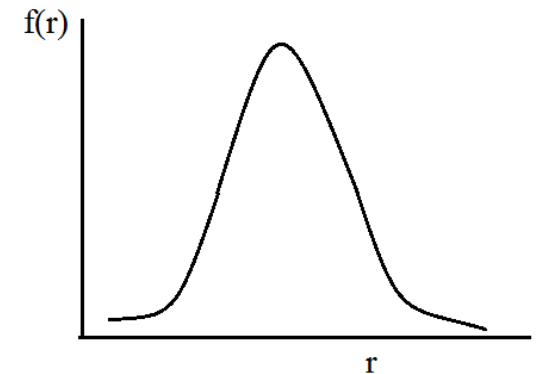
$$f(r) = \frac{dQ(r)}{dr}.$$

Наиболее распространенные распределения: нормальное

$$f(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\Delta} \exp\left(-\frac{(r - \bar{r})^2}{2\Delta^2}\right),$$

логарифмически нормальное

$$f(r) = \frac{1}{r\sqrt{2\pi \ln \Delta}} \exp\left(-\frac{(\ln r - \ln \bar{r})^2}{2 \ln^2 \Delta}\right).$$



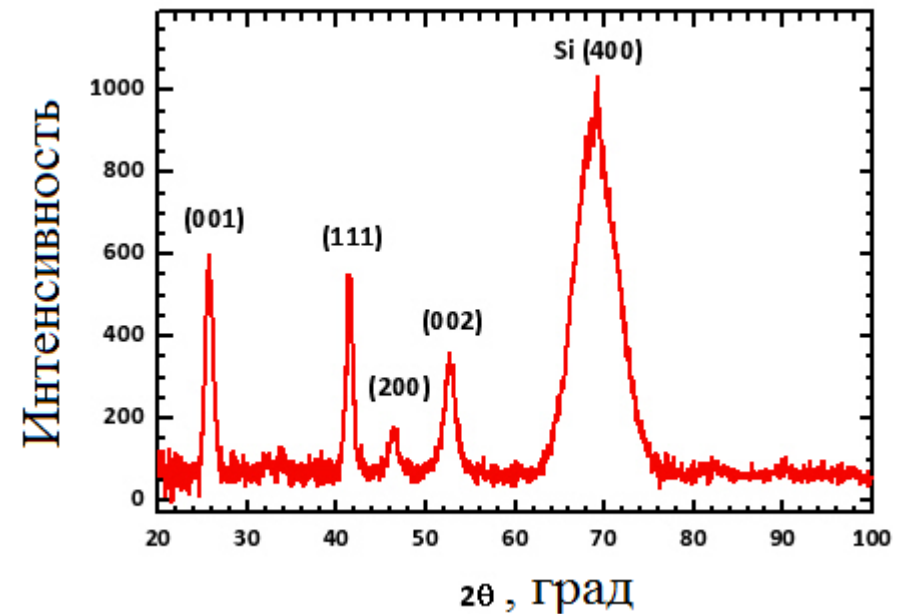
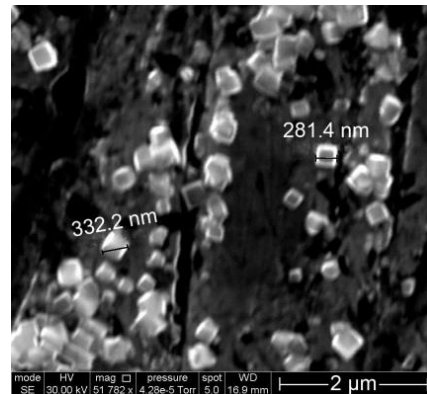
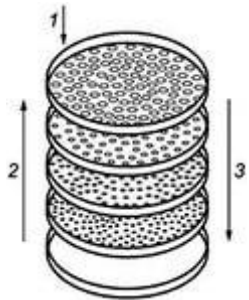
Экспериментальные методы

1. Ситовой метод. Меш – число отверстий на квадратный дюйм в сите.

Ситовой метод применим для частиц размером более 30 мкм.

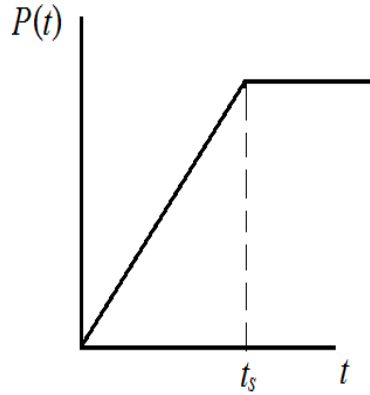
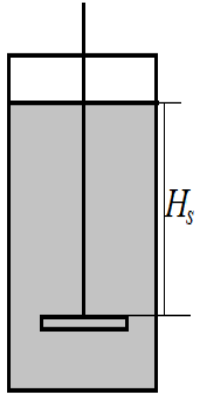
2. Электронная (сканирующая и просвечивающая) и оптическая микроскопия.

3. Рентгеноструктурный анализ. $2r_p \approx \frac{\lambda}{\Delta\theta}$ (формула Шерера, $\Delta\theta$ ширина рефлекса в рад)



Седиментационный анализ

Важно: Применим для частиц, размер которых достаточно большой и броуновская диффузия не сказывается на седиментации частиц. Нарастание веса осадка



$$\frac{dP}{dt} = \frac{P}{t} = n(\rho_p - \rho_l) \frac{4\pi r^3}{3} g u_p S_p = n m_p(r) u_p g S_p \quad (22)$$

S_p - площадь чашечки, $m_p(r)$ - масса частицы размером r ,

u_p - скорость ее седиментации $u_p = \frac{1}{6\pi\eta r} F_p = \frac{1}{6\pi\eta r} m_p g = \frac{2r^2}{9\eta} (\rho_p - \rho_l) g$,

(23)

Постоянное нарастание скорости имеет место до момента времени

$$t_s = \frac{H_s}{u_p} = \frac{9\eta H_s}{2r^2 (\rho_p - \rho_l) g}, \quad r(t_s) = \sqrt{\frac{9\eta H_s}{2t_s (\rho_p - \rho_l) g}}. \quad (24)$$

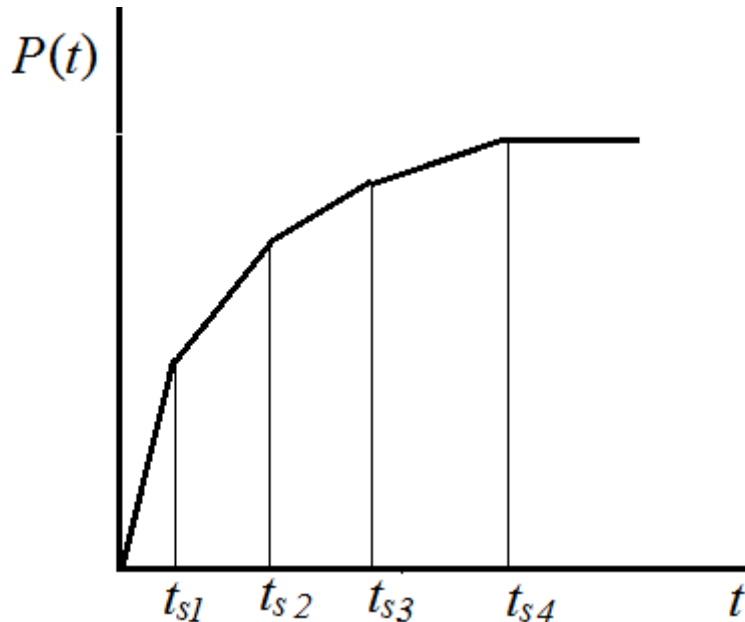
Этому времени отвечает полное оседание частиц размером $r(t_s)$.

$$\text{Отсюда вес осадка на чашечке } P_{\max} = n(\rho_p - \rho_l) \frac{4\pi r^3}{3} g s_p H_s. \quad (25)$$

$$\text{В любой другой момент времени доля осадка составляет величину } \frac{P(t)}{P_{\max}} = \frac{t}{t_s}. \quad (26)$$

При $t > t_s$ осадок не накапливается и на кривой появляется излом.

Пусть имеются несколько фракций, тогда, очевидно, имеем ломанную линию.

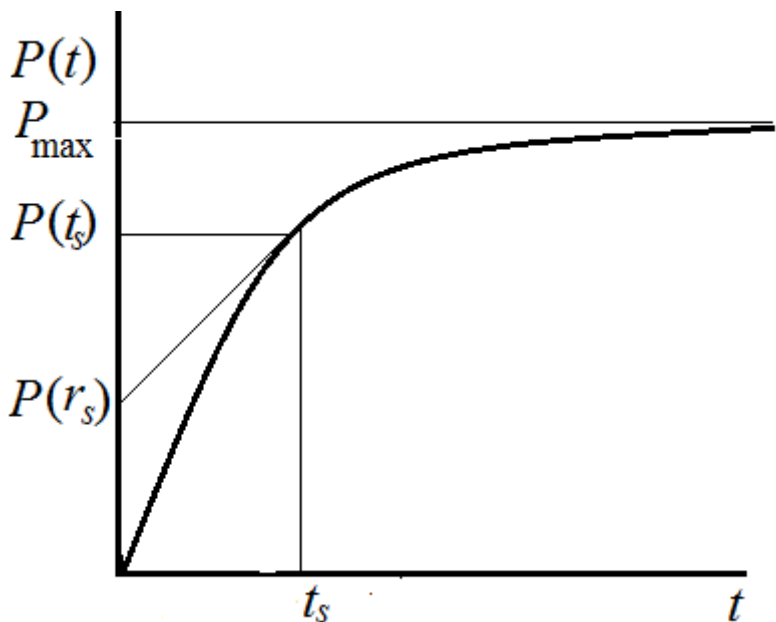


Точки излома позволяют определить размер частиц, которые заканчивают седиментацию при $t = t_{si}$

$$r(t_{si}) = \sqrt{\frac{9\eta H_s}{2t_{si}(\rho_p - \rho_l)g}}. \quad (27)$$

Важно: до времени t_{s1} оседают все фракции и идет линейное нарастание веса, затем, после t_{s1} , также линейно нарастает вес за счет оседания более мелких фракций. То есть, если фракции не осели полностью, то их *седиментация обеспечивает линейное нарастание веса*. Если изломы появляются, тогда какая-либо фракция полностью осела.

Пусть теперь имеется распределение частиц по размерам, характеризуемое плотностью



вероятности $f(r)$, нормированной на единицу

$\int_0^{\infty} f(r)dr = 1$. Тогда (см. рис.) можно считать, что вес

в момент времени t_s складывается из двух частей.

Первая – это вес полностью осевших фракций $P(r_s)$, вторая – вес оседающей фракции, который нарастал линейно со временем, как было показано выше. Он

равен $t \frac{dP}{dt} \Big|_{t=t_s}$. Вес полностью осевших фракций

$$P(r_s) = s_p n H_s \int_{r_s}^{\infty} m_p(r) g f(r) dr = s_p n g H_s \int_{r_s}^{\infty} \frac{4\pi r^3}{3} (\rho_p - \rho_l) f(r) dr \quad (28)$$

Если мы введем интегральную функцию распределения для массы частиц

$$m_p(r)f(r) = \frac{dQ_m}{dr}, \quad Q_m(r) = \int_0^r m_p(r)f(r), \quad \int_0^\infty m_p(r)f(r) = Q_m(\infty) = M_p, \quad (29)$$

$$\text{То} \quad P(r_s) = s_p ngH_s (M_p - Q_m(r_s)), \quad (30)$$

поскольку $M_p - Q_m(r_s)$ - «масса», приходящаяся на осевшую фракцию.

$$\text{Заметим, что} \quad s_p ngH_s M_p = P_{\max}. \quad (31)$$

Это позволяет написать соотношение

$$P(t) - t \frac{dP}{dt} = P(r_s) = P_{\max} - s_p ngH_s Q_m(r_s) = P_{\max} - \frac{P_{\max}}{M_p} Q_m(r_s). \quad (32)$$

То есть $Q_m(r_s) = \frac{M_p}{P_{\max}} \{P_{\max} - [P(t) - t \frac{dP}{dt}]\}$. Отсюда ясна схема определения

функции распределения по массам (рисунок). Мы по графику определяем $Q_m(r_s)$, а затем

находим плотность распределения массы $m_p(r)f(r) = \frac{dQ_m}{dr}$ (графически), а затем и $f(r)$.