

## Лекция 5. Молекулярно-кинетические свойства коллоидных систем

**Молекулярно-кинетическими** называются те свойства, которые связаны с хаотическим тепловым движением частиц, образующими те или иные системы, т.е. проявляются в кинетическом движении частиц.

### 1. Броуновское движение в коллоидных системах. Среднее квадратичное смещение, уравнение Эйнштейна

Согласно молекулярно-кинетической теории всякий газ представляет собой собрание отдельных молекул, находящихся в хаотическом движении. Среднее расстояние между молекулами газа значительно превосходит средние размеры молекул и они находятся в хаотическом движении. В твердом состоянии молекулы колеблются вокруг узлов кристаллической решетки. В жидком состоянии есть только ближний порядок, но отсутствует дальний порядок. Молекулы совершают как колебательное движение, так и поступательное. В коллоидных растворах и в микрогетерогенных системах с размером частиц  $10^{-6}$  м частицы участвуют в тепловом движении. Оно называется броуновским в честь английского ботаника Р. Броуна, обнаружившего его (1827 г.) при наблюдении под микроскопом водной суспензии водной пыльцы. Позднее исследования броуновского движения проводились Р. Зигмонди, Жан Перреном, Т. Сведбергом. Теория теплового движения была развита А. Эйнштейном и М. Смолуховским.

**Броуновское движение является следствием хаотического движения молекул жидкости.** Частицы дисперсной системы двигаются в результате огромного числа ударов молекул среды, поэтому они меняют часто положение. **Интенсивность** броуновского движения тем больше, чем меньше скомпенсированы удары, которые получает одновременно частица со стороны молекул дисперсионной среды. Она возрастает с увеличением температуры, с уменьшением размера частиц и с уменьшением вязкости среды. Для частиц больше 1-3 мкм броуновское движение прекращается. Коллоидная частица за 1 сек. изменяет направление движения  $10^{20}$  раз. Эйнштейн и Смолуховский для количественного выражения броуновского движения частиц ввели представление о *среднем сдвиге частиц - смещении*  $\Delta x$  – это среднее расстояние, на которое смещается частица (рис. 1).



Рис. 1 - Схема броуновского движения частицы дисперсной системы

В связи со сложным движением частиц оно характеризуется среднеквадратичным смещением ( $\bar{\Delta}$ ), равным среднеквадратичному значению проекций отдельных смещений ( $\Delta_1^2$ ,  $\Delta_2^2$ ,  $\Delta_3^2$ , ...) частицы:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots}{n}} \quad (1)$$

**Величина среднеквадратичного смещения ( $\bar{\Delta}$ ) не зависит от природы частиц, а зависит прямо пропорционально от температуры и времени и обратно пропорционально от радиуса частиц и вязкости среды.**

Эйнштейн показал, что среднее значение квадрата смещения за промежутки времени  $t$  можно найти из уравнения:

Для поступательного броуновского движения:

$$\frac{\Delta x^2}{t} = \frac{RT}{3\pi N_A \eta r} \quad (2)$$

где  $R$  - универсальная газовая постоянная;  $T$  - абсолютная температура;  $N_A$  - число Авогадро;  $\eta$  - вязкость среды;  $r$  - радиус взвешенных частиц.

Вращательное броуновское движение характеризуется средним квадратом угла вращения за определенное время  $t$ :

$$\frac{\Delta \alpha^2}{t} = \frac{RT}{4\pi N_A \eta r^3} \quad (3)$$

Энергия вращения близка энергии поступательного движения. Жан Перрен по этим формулам вычислил значение  $N_A = 6,5 \cdot 10^{23}$ , что доказывает, что закономерности молекулярно-кинетического движение коллоидных частиц и движение молекул в растворе одинаковы.

## 2. Диффузия коллоидных частиц, уравнение Эйнштейна-Смолуховского

**Диффузия** - самопроизвольно протекающий в системе процесс выравнивания концентраций молекул, ионов или коллоидных частиц под влиянием их хаотического теплового движения.

В термодинамическом отношении процесс диффузии идёт с увеличением энтропии и является самопроизвольным. Явление диффузии необратимо и протекает до полного выравнивания концентраций. **Скорость диффузии** при постоянных температуре и вязкости среды ( $t = \text{const}$  и  $\eta = \text{const}$ ) **зависит только от величины и формы частиц.**

Медленность диффузии является признаком, отличающим коллоидные системы от истинных растворов низкомолекулярных веществ.

Перенос массы в результате диффузии **формально сходен** с законом переноса тепла и электричества. Воспользовавшись этой аналогией, Фик сформулировал (1855г.) первый закон диффузии:

**I закон Фика** - стационарная диффузия:

$$dm = -D \frac{dc}{dx} S dt \quad (4)$$

где  $m$  - количество продиффундировавшего вещества (моль);  $D$  - коэффициент диффузии, зависит от свойств диффундирующих частиц и среды ( $\text{м}^2/\text{с}$ );  $dc/dx$  - градиент концентрации (моль/л);  $S$  - площадь, через которую идет диффузия; «-» так как диффузионный поток проходит в направлении меньших концентраций.

**Диффузионный поток:**

$$\frac{1}{S} \left( \frac{dm}{dt} \right) = -D \frac{dc}{dx} = i_d \quad (5)$$

где  $i_d$  - диффузионный поток, характеризует количество вещества, переносимое в результате диффузии за единицу времени через сечение, равное единице площади.

Принимая  $dc/dx = 1$ , и  $S=1$ ,  $\phi=1$ , тогда получим

$$D = -m,$$

т.е. коэффициент диффузии ( $D$ ) численно равен количеству вещества продиффундировавшего через единицу площади за единицу времени, при градиенте концентрации равном единице.

**Связь коэффициента диффузии с размером частиц дисперсной фазы** была установлена Эйнштейном в 1908 году.

**Уравнение Эйнштейна для коэффициента диффузии:**

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

А. Эйнштейн, изучая броуновское движение, установил связь коэффициента диффузии  $D$  со средним сдвигом:

**Закон Эйнштейна-Смолуховского**

$$-D \frac{dc}{dx} = -\frac{\bar{\Delta}^2}{2} \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

Подставляя значение  $D$  из уравнения Эйнштейна, получим **уравнение Эйнштейна - Смолуховского:**

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi r\eta}} \quad (8)$$

Это дает возможность экспериментально установить коэффициент диффузии по методу сдвига.

**Рассматривая силы трения, действующую со стороны растворителя на диффузию молекул растворенного вещества,** Эйнштейн предложил:

$$D = \frac{kT}{f} \quad (9),$$

где  $f$  - коэффициент трения для растворённых молекул (Нс/м);  $k$  - постоянная Больцмана.

С другой стороны, частица со стороны растворителя испытывает силу трения или сопротивление (**закон Стокса**), равное

$$F = 6\pi\eta r ,$$

где  $\eta$  - вязкость растворителя,  $r$  - радиус частицы.

Отсюда получим - **уравнение Эйнштейна-Стокса** для сферических частиц:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad \text{или} \quad D = \frac{RT}{N_A} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \quad (10)$$

Это уравнение - одно из основных уравнений коллоидной химии, позволяющее определить размер частиц:

$$r = \frac{kT}{6\pi\eta D} \quad (11),$$

Отсюда **молярная масса вещества**:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \gamma N \quad (12)$$

где  $\gamma$ - плотность дисперсной фазы,  $N$  - количество частиц.

Уравнение Эйнштейна - Стокса выражает физический смысл коэффициента диффузии. Величина  $kT$  - мера тепловой или кинетической энергии молекулы,  $\eta$  - мера вязкого сопротивления диффузии. Отношение  $kT$  к  $\eta$  определяет **насколько легко частица диффундирует**. Из уравнения Эйнштейна - Стокса следует, что  $D$  обратно пропорционально радиусу,

$$D \approx \frac{1}{r} \Delta x^{-2} \approx \frac{1}{\sqrt{r}} \quad (13)$$

### 3. Осмотическое давление лиозолей, его особенности

Осмотическое давление для истинных растворов подчиняется закону Вант-Гоффа:

$$\pi = cRT, \quad (14)$$

где  $c$  - концентрация растворенного вещества, моль/л.

Закон Вант-Гоффа справедлив и для лиозолей, но для них он записывается через частичную или счетную концентрацию  $v$  (число частиц в единиц объема золя):

$$\pi = v kT, \text{ где } v = c N_A \quad (15)$$

Для коллоидных растворов осмотическое давление имеет **очень малую величину**.

Осмотическое давление коллоидных растворов зависит от размера частиц.

Это легко показать на примере двух растворов с равной массовой концентрацией части (с) сферической формы ( $c = 4/3 \pi r^3 v d_n$ ):

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{c_1 / \frac{4}{3} \pi r_1^3 d_1}{c_2 / \frac{4}{3} \pi r_2^3 d_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (16)$$

**Практически осмотическое давление измеряют для ВМС, для определения их молекулярных масс.**

#### 4. Седиментационная устойчивость дисперсных систем

**Седиментация** - это свободное оседание частиц в вязкой среде под действием гравитационного поля.

Для сферических частиц при их падении сила трения  $F_{тр}$  в жидкости равна:  $F_{тр} = 6 \pi \eta r U$ , где  $r$  - радиус частиц,  $\eta$  - вязкость среды,  $U$  - скорость оседания частиц.

Эффективный вес этих частиц будет равен  $G = \pi r^3 (d - c)g$ , где  $d$  - плотность частиц дисперсной фазы,  $c$  - плотность среды,  $g$  - ускорение силы тяжести.

Постоянная скорость оседания достигается при равенстве силы трения и эффективного веса, тогда

$$6\pi \cdot \eta U = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \rho)g \quad (17)$$

Из этого уравнения скорость оседания равна

$$U = \frac{2 r^2 (d - \rho)g}{9 \eta} \quad (18)$$

## Формула 18- математическое выражение закона Стокса.

Закон Стокса был сформулирован в 1880 г. Из него следует два условия поведения частиц:

- - если частица легче жидкости (например, эмульсия масла в воде), тогда  $d-c < 0$ ,  $\Rightarrow U < 0$  - условие всплывания частиц;
- - если  $d-c > 0$ ,  $\Rightarrow U > 0$  - условие оседания частиц.

Таблица 1 - Зависимость скорости оседания на один сантиметр от радиуса частиц.

Диаметр частицы	Время оседания
200 мкм	0,05 с
2 мкм	500 с
20 нм	58 дней

Процессы седиментации противостоит диффузия частиц. Процесс диффузии проявляется сильнее с уменьшением радиуса частицы (табл. 1). Поэтому если процесс агрегации частиц не происходит, то только размер частиц определяет, будет ли седиментация.

Способность дисперсной системы сохранять равномерное распределение частиц по всему объему называется **седиментационная или кинетическая устойчивость**.

**Сравнение** диффузионного и седиментационного потоков в системах привело Лапласа к выводу гипсометрического закона:

$$i_{\delta} = -D \frac{dc}{dx} \frac{i_c}{i_{\delta}} = -\frac{mg}{f} \frac{c}{D \frac{dc}{dx}} = -\frac{V(d-\rho)g}{kT} \frac{c}{\frac{dc}{dx}} \quad (19)$$

где  $V$  - объём частицы,  $d$  - плотность дисперсной фазы,  $\rho$  - плотность дисперсионной среды.

Если  $i_c/i_{\delta} \gg 1$ , то на кинетическую устойчивость влияет только седиментация;

если  $i_c/i_{\delta} \ll 1$  - только диффузия;

если  $i_c/i_d > 1$ ,  $\Rightarrow i_c > i_d$  - необходимо учитывать оба процесса, устанавливается определенное распределение дисперсной фазы по высоте;

если  $i_c = i_d$  - наступает диффузионно - седиментационное равновесие, т.к. оно наступает при определенном градиенте концентрации, то в системе должно устанавливаться соответствующее распределение дисперсной фазы по высоте.

Закон распределение дисперсной фазы по высоте носит название **гипсометрического закона Лапласа-Перрена** (от лат. *hypsos* - высота

$$\frac{c_0}{c_h} = e^{\frac{mgh}{kT}} \ln \frac{c_0}{c_h} = \frac{N_A \frac{4}{3} \pi r^3 (d - \rho) gh}{RT}$$

(20)

Гипсометрический закон выполняется только для монодисперсных частиц. Значение высоты  $h$  резко падает с увеличением массы и размеров частиц.

$$\frac{vRT}{N} \ln \frac{p_0}{p_h} = \frac{Mgh}{RT} \quad (21)$$

Т.к. давление  $p$  пропорционально концентрации, то это уравнение превращается в - **барометрический закон Лапласа**, где  $M$  – молярная масса.

Если частица имеет коллоидные размеры 1-10 нм, путь, проходящий за счет броуновского движения намного больше, чем за счет силы тяжести.  $i_d > i_c$  - система седиментационно устойчива и подчиняется гипсометрическому закону Лапласа - Перрена.

## Это интересно!!!

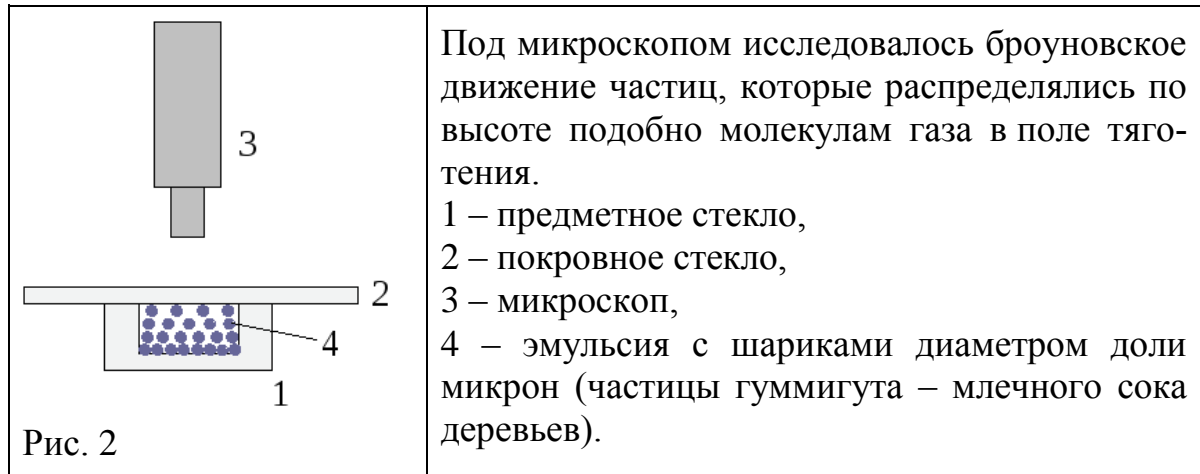
### Определение числа Авогадро из опыта Перрена (1870–1942 гг.)

Французский физик Перрен предположил, что на “газ” броуновских частиц может быть распространён барометрический закон. Перрен приготовил эмульсию из некоторой смолы (гуммигут - млечный сок деревьев, растущих в Ост. Индии и Цейлоне). Броуновскими частицами были шарики из этой смолы размерами (0,2 и 0,5) мкм, причем отделялись (отфильтровывались) частицы с одинаковыми размерами. Эмульсия помещалась в кювету, которая наблюдалась в микроскоп. Глубина поля зрения порядка



одного микрона. Подсчитывалось число частиц на этой высоте. Подсчитывалось число частиц на высотах  $h_1$  и  $h_2$ .

Перрен воспользовался распределением Больцмана для экспериментального определения числа Авогадро.



Микроскоп наводился на верхний слой эмульсии. Делали через микроскоп мгновенную фотографию, подсчитывали число броуновских частиц на фотографии. Далее тубус микроскопа опускали на 0,01 мм, снова фотографировали и подсчитывали число броуновских частиц на фотографии. Оказалось, что на дне сосуда броуновских частиц больше, на поверхности эмульсии меньше, а в целом распределение броуновских частиц по высоте соответствует распределению Больцмана. Так как шарики гуммигута находятся в жидкости (эмульсии), то потенциальная энергия их с учетом выталкивающей силы Архимеда можно записать  $U = (m_0 - m_{ж})gh$ , где  $m_0$  – масса шарика,  $m_{ж}$  – масса объёма жидкости, вытесненной шариком. Тогда распределение Больцмана

можно записать  $n = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})gh}{kT}}$ .

Если  $n_1$  и  $n_2$  – измеренные концентрации частиц на высотах  $h_1$  и  $h_2$ , то

$$n_1 = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})gh_1}{kT}}; n_2 = n_0 e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})gh_2}{kT}}, \text{ а } \frac{n_1}{n_2} = e^{-\frac{(m_0 - m_{ж})g(h_1 - h_2)}{kT}}$$

Тогда можно определить  $k = \frac{(m_0 - m_{ж})g(h_2 - h_1)}{T \ln \frac{n_1}{n_2}}$  и  $\ln \frac{n_1}{n_2} = \frac{(m_0 - m_{ж})g(h_2 - h_1)}{kT}$ .

Величину

$$m_0 - m_{ж} = (\rho_0 - \rho_{ж})V = \rho_0 V \frac{\rho_0 - \rho_{ж}}{\rho_0} = m_0 \frac{\rho_0 - \rho_{ж}}{\rho_0},$$

где  $\rho_0$  и  $\rho_{ж}$  – плотности материала шариков и эмульсии.

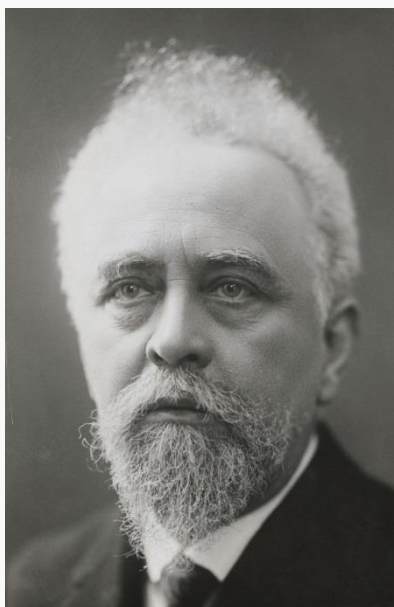
Определив экспериментально постоянную Больцмана  $k$  Перрен получил из

зависимости  $R = kN_A \Rightarrow N_A = \frac{R}{k}$  значение числа Авогадро  $N_A = 6,8 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}$ .

Точное значение:

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \frac{1}{\text{моль}}.$$

Таким образом, значение, полученное Перреном, находится в согласии с другими полученными значениями, следовательно к броуновским частицам можно применить распределение Больцмана.



**Жан Батист Перрэн** (фр. *Jean Baptiste Perrin*; 30 сентября 1870, Лилль, Франция — 17 апреля 1942, Нью-Йорк, США) — французский физик, лауреат Нобелевской премии по физике 1926 года «за работу по дискретной природе материи и в особенности за открытие седиментационного равновесия». Перрен определил значение числа Авогадро несколькими методами. Кроме того, он объяснил источник солнечной энергии — термоядерные реакции с участием водорода.

[http://cozyhomestead.ru/Zhivotnie\\_100157.html](http://cozyhomestead.ru/Zhivotnie_100157.html)

<https://studfile.net/preview/4242245/page:35/>

## 5. Мембранное равновесие Доннана

**Мембранным равновесием** (*Доннана равновесие*) называют равновесие, устанавливающееся в системе растворов, разделенных мембраной, непроницаемой хотя бы для одного вида присутствующих в системе ионов.

Мембранное равновесие необходимо учитывать при рассмотрении проницаемости мембран, при измерении осмотического давления растворов высокомолекулярных веществ. Измерения осмотического давления **растворов ВМС полиэлектролитов** могут быть связаны с ошибками, вызванными присутствием электролитов. Во избежание ошибок необходимо вводить поправки на мембранное равновесие.

Задерживаемый мембраной ион называется **недиализируемым**. Присутствие такого иона приводит к неравномерному распределению ионов по обе стороны мембраны при равновесном состоянии системы.

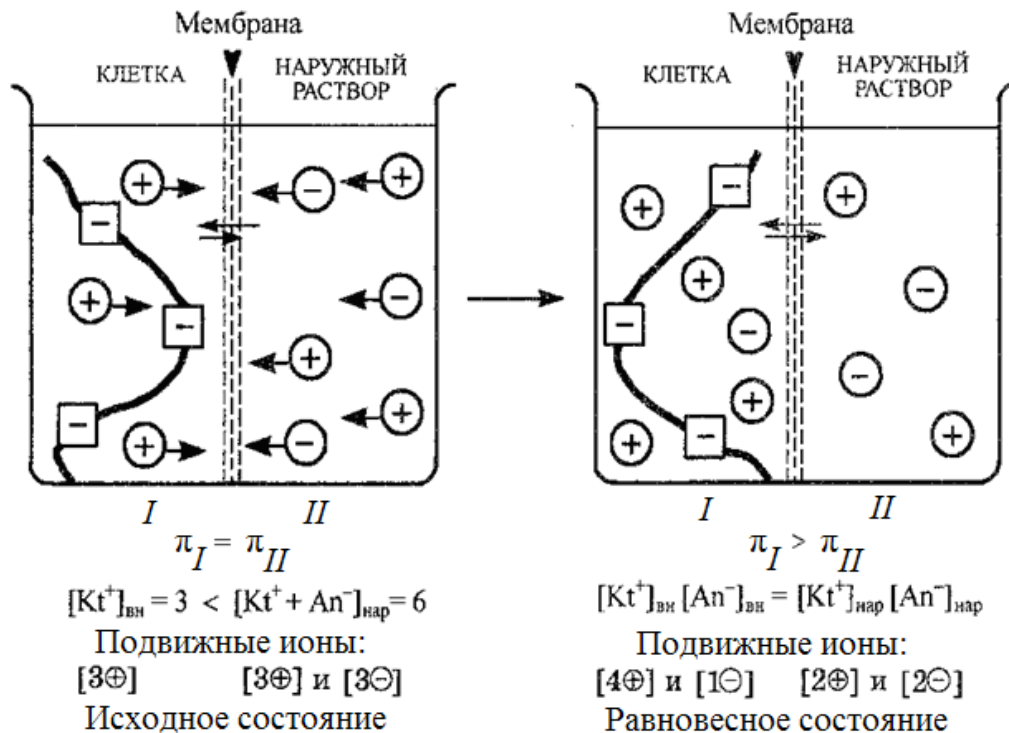
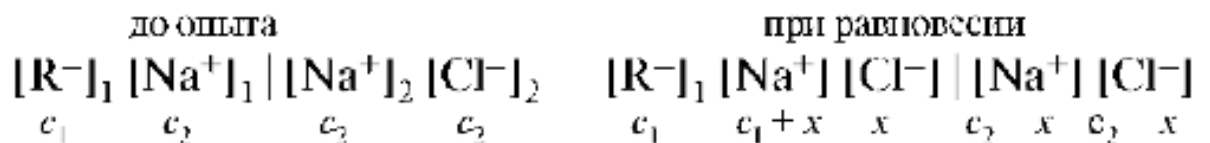


Рис. 3 – Схема эффекта Доннана

Пусть слева от мембраны находится белок в виде соли  $RNa$ , где  $R^-$  - анион, имеющий коллоидные размеры и не проходящий через мембрану. Справа находится раствор  $NaCl$ , для ионов которого мембрана проницаема:



При равновесии произведение концентраций диффундирующих ионов по обе стороны мембраны должно быть одинаковым (недиализуемые ионы в расчет не принимаются). Тогда:  $(c_1 + x)x = (c_2 - x)^2$ .

При  $c_1 = 0$   $x = \frac{1}{2}c_2$  концентрация NaCl в равновесных растворах одинакова. При  $c_1 \gg c_2$  значение  $x$  очень мало, т.е. NaCl практически не переходит через мембрану, и осмотическое давление определяется только полиэлектролитом. При  $c_1 \ll c_2$  электролит NaCl равномерно распределяется по обе стороны мембраны. Осмотическое давление определяется в этом случае только ионами низкомолекулярного электролита NaCl и составляет половину от осмотического давления полиэлектролита.

При промежуточных соотношениях концентраций в измеряемые значения осмотического давления необходимо вводить поправку, учитывающую мембранное равновесие.

Эффект Доннана обуславливает распределение электролитов в тканях организма и является причиной возникновения биопотенциалов.



*F. Donnan*

**Фредерик Джордж Доннан** (англ. *Frederick George Donnan*; 1870—1956) — английский физикохимик. Основные работы посвящены изучению растворов и коллоидных систем. В 1911 году создал теорию мембранного равновесия (Доннана равновесие), экспериментально проверил адсорбционное уравнение Джозайя Гиббса. Соавтор эффекта Гиббса — Доннана.

## Расчетные задачи

### 1. Обучающие задания

**Основные понятия и определения:**

**\*\*\* Мера раздробленности вещества или степень дисперсности:**

$$\Delta = \frac{1}{a}, \text{ м}^3,$$

где  $a$  – размер частицы:  $d$  - диаметр для шарообразной,  $l$  - ребро куба для кубической.

**\*\*\* Удельная поверхность  $S(\text{уд.}) = S/V \approx s/v, \text{ м}^3$ ,**

где  $S$  и  $V$  – суммарные поверхность и объем дисперсной фазы;  $s$  и  $v$  - поверхность и объем одной частицы.

**\*\*\* Число коллоидных частиц в заданном объеме золя:**

$$v = m(\text{вещества}) / m(\text{коллоидной частицы}).$$

**\*\*\* Количество вещества коллоидных частиц:  $n_d = v/N_A$ .**

**\*\*\* Частичная (счетная) молярная концентрация золя:  $c_d = n_d / V(\text{золя})$ .**

**\*\*\* Средняя молярная масса коллоидной частицы:**

$$M_d = m(\text{коллоидной частицы}) \times N_A, \text{ г/ моль}$$

**Основные константы:**

**Постоянная Авогадро  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ моль}^{-1}$**

**Универсальная газовая постоянная  $R = 8,314 \text{ Дж/ К моль}$  (система СИ)  
или  $R = 62,36 \text{ л (мм рт. ст.)/К моль}$**

**$1 \text{ а.е.м.} = 1,66 \times 10^{-24} \text{ г}$**

**Постоянная Больцмана  $k = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ Дж/К}$**

**1. Диффузия – самопроизвольный процесс выравнивания концентрации по всему объему раствора за счет броуновского движения.**

Уравнение Эйнштейна позволяет связать коэффициент диффузии  $D$  с величиной среднего сдвига:

$$\Delta \bar{X}^2 = 2Dt \quad (1)$$

Уравнение Эйнштейна – Смолуховского связывает величину среднего сдвига с вязкостью  $\eta$  и формой частиц:

$$\frac{\Delta \bar{X}^2}{t} = \frac{RT}{3\pi \eta r N_A} \quad (2)$$

Объединив уравнения (1) и (2), для частиц сферической формы получим:

$$D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi r \eta} \quad (3)$$

**Пример 1.** Оцените коэффициент диффузии сферической частицы радиусом  $1,5 \times 10^{-9}$  м в воде при  $300^\circ\text{K}$ .

**Решение.**

Воспользуемся уравнением (3).  $R/N_A = k$  – постоянная Больцмана;  $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-3}$  Н с/м<sup>2</sup>.

$$D = \frac{1,38 \times 10^{-23} \times 300}{6 \times 3,14 \times 10^{-3} \times 1,5 \times 10^{-9}} = 1,46 \times 10^{-10} \left[ \frac{\text{M}^2}{\text{C}} \right]$$

**Пользуясь уравнением (3) можно экспериментально определить радиус частицы по известным значениям вязкости и коэффициента диффузии.**

## 2. Седиментационно – диффузионное равновесие коллоидных частиц

Для шарообразных частиц с радиусом  $r$  при их падении в жидкости с вязкостью  $\eta$  сила трения рассчитывается по формуле:

$$F = 6\pi \times r \times \eta \times U \quad (4),$$

где  $U$  – скорость оседания частицы.

Эффективный вес  $G$  этих частиц:

$$G = \frac{4}{3} \pi \times r^3 (\rho - \rho_0) \times g \quad (5),$$

где  $\rho$  – плотность частиц,  $\rho_0$  – плотность среды,  $g$  – ускорение силы тяжести.

Постоянная скорость оседания достигается при  $G = F$ :

$$6\pi \times r \times \eta \times U = \frac{4}{3} \pi \times r^3 (\rho - \rho_0) \times g$$

$$U = \frac{2}{9} \frac{r^2 (\rho - \rho_0) \times g}{\eta} \quad (6)$$

Если средой является вода, вязкость которой  $\eta(\text{H}_2\text{O}) = 1 \times 10^{-3}$  Н с/м<sup>2</sup>, а плотность  $\rho = 1000$  кг/м<sup>3</sup>, по формуле (6) легко рассчитать радиус оседающей частицы:

$$r = 6,78 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{U \times \eta}{(\rho - \rho_0)}} \quad (7)$$

Зная высоту столба жидкости  $H$  и время осаждения  $\tau$ , можно рассчитать скорость:  $U = \frac{H}{\tau}$ . При  $(\rho - \rho_0) < 0$  происходит всплытие частиц, при  $(\rho - \rho_0) > 0$  – оседание.

### 3. Осмос в коллоидных системах

*Для двух дисперсных систем с одинаковым растворителем при постоянной температуре величина осмотического давления растворов зависит от величины дисперсности их частичек. Величина осмотического давления в золях является функцией частичной концентрации:  $\pi = c_d RT$ .*

Так как  $c_d = \frac{n_d}{V}$ ,  $n_d = \frac{v}{N_A}$ , а число частиц в заданном объеме золя

$v = m(\text{вещества})/m(\text{коллоидной частицы})$ , необходимо рассчитать массу коллоидной частицы. Допустим, частицы имеют шарообразную форму, тогда объем частицы составит  $v = 4/3\pi r^3$ , а масса будет равна  $m = 4/3\pi r^3 \rho$ . Осмотические давления растворов с дисперсностями  $\Delta_2 > \Delta_1$  будут пропорциональны кубам дисперсностей:

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{n_1}{n_2} = \frac{r_2^3}{r_1^3} = \frac{\Delta_1^3}{\Delta_2^3}.$$

***Итак, чем выше дисперсность золя, тем выше его осмотическое давление!***

***Пример 2.*** Найти частичную молярную концентрацию 0,1% золя золота, если частички имеют кубическую форму с ребром, равным  $10^{-6}$  см, а плотность золота равна 20 г/см.

***Решение.***

Объем частицы золя золота  $v = l^3 = (10^{-6})^3 = 10^{-18}$  см<sup>3</sup>. Масса коллоидной частицы:  $m = v \rho = 10^{-18} \cdot 20 = 2 \cdot 10^{-17}$  г. По условию задачи в 100 г раствора содержится 0,1 г золота. Приняв плотность 0,1% раствора примерно равной плотности растворителя – воды, будем считать, что в 1 л раствора содержится примерно 1 г золота. Тогда частичная молярная концентрация будет равна:

$$c_d = \frac{1}{2 \times 10^{-17} \times 6,02 \times 10^{23}} \approx 10^{-7} \text{ моль частиц/л.}$$

***Осмотическое давление в коллоидных растворах примерно на 7 порядков ниже, чем в истинных!***

### 4. Распределение частиц по высоте столба жидкости подчиняется гипсометрическому (барометрическому) закону Лапласа:

$$\ln \frac{c_1}{c_2} = \frac{mg(h_2 - h_1)N_A(\rho - \rho_0)}{RT\rho}$$

$$h = \frac{RT \ln \frac{c_1}{c_2}}{Mg}$$

## 2. Контролирующие задания

1. Вычислите эффективный радиус частиц суспензии глины в воде, если известно, что средняя скорость их оседания  $4 \times 10^{-5}$  м/с, плотность глины  $2 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>, вязкость воды  $10^{-3}$  Н с/м<sup>2</sup>, плотность воды  $1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.
2. Средний эффективный радиус частиц водной суспензии арсената кальция  $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2$   $10^{-5}$  м. Вычислите скорость оседания частиц суспензии, зная, что  $\rho(\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2) = 3 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>; вязкость воды  $10^{-3}$  Н с/м<sup>2</sup>, плотность воды  $1 \times 10^3$  кг/м<sup>3</sup>.
3. Золь амилозы содержит 5 г растворенного вещества в 1 л раствора, осмотическое давление 0,15 мм рт. ст. при 27<sup>0</sup>С. Найдите молекулярную массу амилозы.
4. Молекулярная масса некоторого ВМС 600 000 а.е.м. а) чему равна масса 1 моль этого вещества? б) Чему равна молярность раствора, если весовая концентрация равна 6 г/л? в) Чему равно осмотическое давление такого раствора при температуре опыта?
5. Золь золота массовой концентрации 1 г/л содержит частицы золота диаметром 6 нм, плотность золота 19,3 г/см<sup>3</sup>. Вычислить: а) число коллоидных частиц в 2 л золя; б) молярную концентрацию золя; в) осмотическое давление в мм рт. ст.
6. Коллоидный раствор содержит 7,2 г/л сульфида мышьяка (Ш). Средний диаметр частиц 20 нм, плотность сульфида мышьяка 2,8 г/см<sup>3</sup>. Вычислить: а) объем единичной коллоидной частицы и ее массу; б) число частиц золя в 1 л и его молярность; в) осмотическое давление в мм рт. ст.; г) массу числа Авогадро мицелл золя указанной дисперсности.