ΤΕΤΥ 471

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

ΚΙΝΗΣΗ BROWN

Δές Κεφ. 1 Hunter

Μονοδιάστατος τυχαίος περίπατος.

Έστω σωματίδιο που κινείται σε μία διάσταση με ίσα βήματα μήκους l και κάθε βήμα μπορεί να γίνει προς τα δεξιά ή τα αριστερά με ίση πιθανότητα.

Μετά απο m_R βήματα δεξιά και m_L αριστερά έχει διανύσει απόσταση $x=(m_R-m_L)\times l$ προς τα δεξιά.

Ποια είναι η πιθανότητα το σωματίδιο να έχει διανύσει απόσταση x μετα απο χρόνο t άν κάνει ένα βήμα l κάθε τ. ($t \gg \tau$)

Είναι $m_L + m_R = \frac{t}{\tau} = m$ συνολικός αριθμός βημάτων

Το σύνολο των πιθανών θέσεων είναι 2^m

* Αλλά όλες αυτές δεν είναι διαφορετικές θέσεις αφού η ίδια θέση μπορεί να προκύψει απο διαφορετικές ακολουθίες κινήσεων.

Μια ακολουθία μπορεί να είναι:

...LRRLLRLRLLLRLLRRRLR...

* Αυτό που μετράει είναι ο συνολικός αριθμός των L και R.

Ο συνολικός αριθμός πιθανών ακολουθιών είναι $m!$ *(Όταν έχουμε γράμματα [illegible])

Αν έχουμε m_R βήματα στα δεξιά θα έχουμε και $m-m_R$ βήματα στα αριστερά.

Επίσης έχουμε m_R ίδια (R) και $(m-m_R)$ ίδια (L) γράμματα μπορούμε να έχουμε $m_R!$ τρόπους αλλαγής της ακολουθίας χωρίς να αλλάζει το αποτέλεσμα. Επίσης $(m-m_R)!$ τρόπους που επίσης δεν αλλάζουν το αποτέλεσμα.

* Αν έχουμε m διαφορετικά γράμματα.

Άρα η πιθανότητα ένα σφαιρίδιο να έχει πάει σε απόσταση x είναι:

$$P(x) = \frac{m!}{m_R!\,(m-m_R)!\;2^m}$$

όμως

$$m_R = \frac{1}{2}\left(m + \frac{x}{\ell}\right) \quad \text{άρα}$$

$$P(x) = \frac{m!}{\left[\frac{1}{2}(m+s)\right]!\left[\frac{1}{2}(m-s)\right]!\;2^m}$$

με $s = \dfrac{x}{\ell}$

για $m \to \infty$ $\quad \ln N! \simeq N\ln N - N$ (τύπος του Stirling)

$$\hookrightarrow \quad -\ln P = \frac{m+s}{2}\ln\left(1+\frac{s}{m}\right) + \frac{m-s}{2}\ln\left(1-\frac{s}{m}\right)$$

για $s/m < 1$ $\quad : \ln\left[1 \pm (s/m)\right] \simeq \pm \dfrac{s}{m} - \dfrac{s^2}{2m^2}$

$$\hookrightarrow \quad \ln P = -\frac{x^2}{2m\ell^2} \qquad \text{(Άσκηση)}$$

$$\Rightarrow \quad P = K'\exp\left[-x^2/2m\ell^2\right]$$

↳ διόρθ. λόγω προσέγγισης του τύπου Stirling.

Η πιθανότητα $P(x)$ το σφαίριο να βρίσκεται κάπου ανάμεσα στο $-\infty$ και το $+\infty$ είναι 1. Άρα

$$K' = \left[\int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(-\frac{x^2}{2m\ell^2}\right)dx\right]^{-1}$$

$$\Rightarrow \quad K' = (2\pi m\ell^2)^{-1/2} \qquad \text{(Άσκηση)}$$

Άρα έχουμε: ⟶

$$P(x,m) = \frac{1}{m^{1/2}\, l \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\left(\frac{x^2}{2ml^2}\right)\right]$$

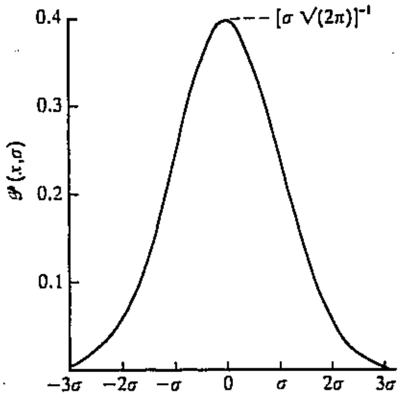


Fig. 1.5.1 The normal distribution curve. Note that although, theoretically, the distribution stretches to infinity in either direction, in practice it has become negligible after ± 3 standard deviations from the mean. The maximum value of the function is $[\sigma\sqrt{(2\pi)}]^{-1}$ and this is called the *precision* of the distribution.

Για $\bar{x} = 0$ και $\sigma = m^{1/2} l$ έχουμε την κανονική μορφή της κανονικής κατανομής (normal distribution)

$$P(x,\sigma) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{x-\bar{x}}{\sigma}\right)^2\right]$$

$(t/\tau) = m$

$\rightarrow$ $$\boxed{P(x,t) = \left(\frac{\tau}{2\pi l^2 t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2tl^2}\right)}$$

Πιθανότητα το σωματίδιο να φτάσει στο σημείο x αφού έχει κάνει τυχαίο περίπατο για χρόνο t.

* $P(x,t) = P(-x,t)$

Διάχυση κολλοειδών

Απουσία εξωτερικών πεδίων το χημικό δυναμικό μ_i ενός υλικού σε ισορροπία είναι σταθερό.
Αν έχουμε διακυμάνσεις τοπικές του μ_i (π.χ. διακυμάνσεις στην συγκέντρωση) τότε σωματίδια i θα διαχυθούν έτσι ώστε οι διακυμάνσεις να εξισορροπηθούν. *

Η "δύναμη" που ωθεί την διάχυση είναι:

$$F_d = -\frac{d\mu_i}{dx} \qquad \text{(μία διάσταση)}$$

Χημικό δυναμικό: $\mu_i \approx \underbrace{\mu_i^0}_{\text{σταθ.}} + RT\ln \underbrace{c_i}_{\text{συγκέντρωση } i}$

Έχουμε:

"Δύναμη" διάχυσης $$F_d = -\frac{d}{dx}\left[\mu_i^0 + RT\ln(c_i/\text{mol L}^{-1})\right] = -\frac{RT}{c_i}\frac{dc_i}{dx}$$

ανά μόριο:

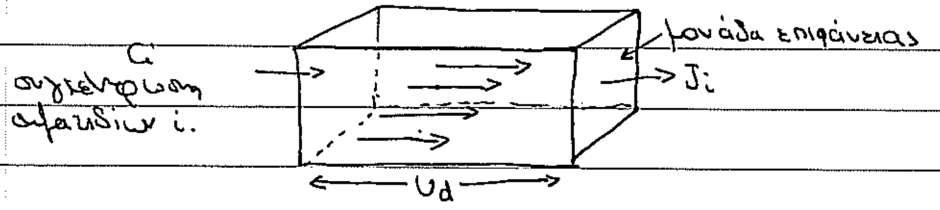
$$f_d = -\frac{k_B T}{c_i}\frac{dc_i}{dx}$$

Αντισταθμίζεται από την δύναμη τριβής (ιξώδες)

$$f_v = \underbrace{B}_{\text{συντελεστής τριβής}}\upsilon$$

$$f_d = B\underbrace{\upsilon_d}_{\text{τερματική ταχύτητα}}$$

Η ροή ανά επιφάνεια $J_i = \upsilon_d \cdot c_i$



* Συνολικά δεν υπάρχει δύναμη που ασκείται στα μόρια (κολλοειδή) αφού τα i κινούνται για να μεγιστοποιήσουν την εντροπία.

Πρώτος νόμος του Fick για τη διάχυση:

$$J_i = -D\frac{dc}{dx}$$

↳ συντελεστής διάχυσης (Diffusion coefficient)

Άρα $D = -J_i/(dc/dx) = -u_d c/(dc/dx) = \dfrac{-f_d c}{B(dc/dx)}$

$$\Rightarrow \quad D = \frac{k_B T}{B} \qquad \left(\text{αφού} \quad f_d = -\frac{k_B T}{c}\frac{dc}{dx}\right)$$

Εξίσωση Einstein για την διάχυση.

Ο συντελεστής τριβής B υπολογίζεται με βάση το σχήμα του σωματιδίου και χρησιμοποιώντας το ιξώδες του διαλύτη. Για σφαιρικό σωμάτιο ακτίνας R

$$\underbrace{B = 6\pi\eta R}_{\text{ιξώδες}} \qquad (\text{σχέση Stokes})$$

↳ $\boxed{D = \dfrac{k_B T}{6\pi\eta R}}$ Σχέση Stokes-Einstein

Χρονοεξαρτώμενη διάχυση

Ο 1ος νόμος του Fick μπορεί να χρησιμοποιηθεί μόνο $\frac{dc}{dx}$ ανεξάρτητο του χρόνου.

Συνήθως όμως έχουμε μεταβολή του dc/dx με τον χρόνο καθώς η διάχυση εξισορροπεί τις διακυμάνσεις της συγκέντρωσης.

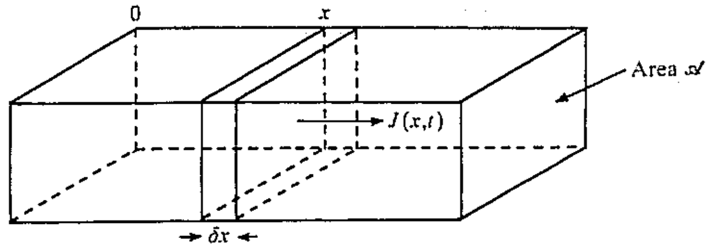


Fig. 1.5.3 Illustrating Fick's second law of diffusion as a consequence of matter conservation.

~~Αδομ~~ Ισχύει

$A\delta x\left[\frac{\partial c(x,t)}{\partial t}\right]\delta t$: το υλικό που έχει μαζευτεί στον όγκο μεταξύ x και x+dx σε χρόνο δt.

$= [A J_i(x,t) - A J_i(x+\delta x,t)]\delta t$

$$\Rightarrow \frac{\partial c(x,t)}{\partial t} = \frac{1}{\delta x}\left[J(x,t) - J(x+\delta x,t)\right] =$$

$$= \frac{1}{\delta x}\left[-D\left(\frac{\partial c(x,t)}{\partial x}\right)_x + D\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x+\delta x}\right] =$$

$$= \frac{D}{\delta x}\left[-\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x + \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_x + \delta x\left(\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}\right)\right] \Rightarrow$$

$$\boxed{\frac{\partial c}{\partial t} = D\frac{\partial^2 c}{\partial x^2}}$$

2ος νόμος διάχυσης του Fick

Έστω ότι όλα τα σωμάτια είναι περιορισμένα σε ένα λεπτό στρώμα που περιέχει c mol/L, στην αρχή του x (=0).

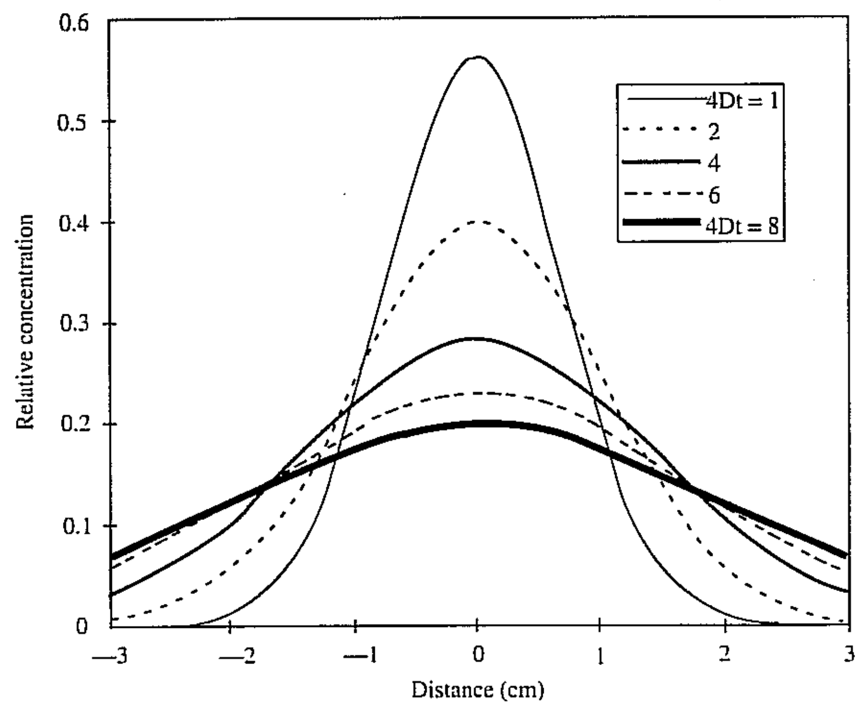


Fig. 1.5.4 Concentration profile at different times as a solute diffuses out in either direction at right angles to the plane at $x = 0$ according to eqn 1.5.23.

Αφήνουμε τα σωματίδια να διαχυθούν ελεύθερα και υπολογίζουμε την συγκέντρωση συναρτήσει του t και x.

↳ Λύση:

$$c(x,t) = c_0 \left(\frac{\tau}{2\pi \ell^2 t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{\tau x^2}{2\ell^2 t}\right)$$

όπου $\tau = \ell^2/2D$ ο χρόνος για κάθε βήμα

$$\hookrightarrow \quad c(x,t) = c_0 \left(\frac{1}{4\pi D t}\right)^{1/2} \exp\left(-\frac{x^2}{4Dt}\right)$$

Εξίσωση Einstein-Smoluchowski.

Η μέση απομάκρυνση $\langle x \rangle = 0$ για την διάχυση που περιγράψαμε παραπάνω. (Θυμηθείτε $\langle R_N \rangle = 0$ για ιδανική πολυμερική αλυσίδα)

Όμως $$\langle x^2 \rangle^{1/2} = \left(\frac{\int_{-\infty}^{+\infty} x^2 c(x,t)\, dx}{\int_{-\infty}^{+\infty} c(x,t)\, dx} \right)^{1/2} =$$

$$= \left(\frac{1}{C_0} \int_{-\infty}^{\infty} x^2 c(x,t)\, dx \right)^{1/2}$$

Αυτό είναι ουσιαστικά η τυπική απόκλιση σ της κανονικής κατανομής.

Άρα
$$\langle x^2 \rangle^{1/2} = (2Dt)^{1/2}$$ Εξίσωση Einstein-Smoluchowski

Χρησιμοποιήθηκε από τον Perrin για τον υπολογισμό του N_A.

↳ Υπολόγισε το D από μετρήσεις του $\langle x^2 \rangle^{1/2}$ →

→ $D = \frac{k_B T}{B} = \frac{k_B T}{6\pi \eta R}$ ⇒ Υπολόγισε το k_B ⇒ $N_A = R/k_B$

R: σταθ. αερίων ανά mole.

Για σφαιρικά σωματίδια με $R = 100\,nm$ σε νερό σε $T = 25^\circ C$ έχουμε:

$$D = \frac{1.38 \cdot 10^{-23} \cdot 298}{6\pi \cdot \underbrace{0.9 \cdot 10^{-3}}_{\eta \text{ σε Pa.s}} \cdot \underbrace{100 \cdot 10^{-9}}_{R \text{ σε m}}} = 2.4 \cdot 10^{-12}\, m^2/s =$$

$$= 2.4 \cdot 10^{-8}\, cm^2/s$$

Για μικρά μόρια $D \simeq 10^{-9}\, m^2/s$

ΣΤΟΙΧΕΙΑ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ ΔΙΑΣΠΟΡΩΝ

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ: ΚΙΝΗΣΗ BROWN, ΔΙΑΧΥΣΗ, ΚΑΘΙΖΗΣΗ.

Η εξίσωση που περιγράφει το πεδίο ροής σε ένα Νευτωνικό υγρό είναι η Navier-Stokes:

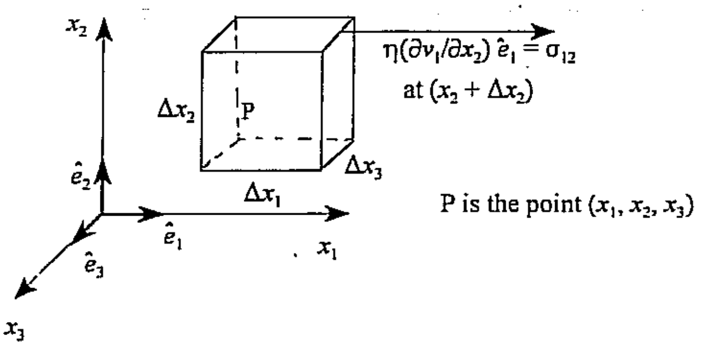


Fig. 4.6.1 Coordinate system for a uniform flow field.

Προκύπτει από τον 2ο νόμο του Νεύτωνα για ένα μικρό κυβικό χώρο υγρού.

Navier-Stokes: $$\boxed{\rho\left(\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} + \bar{v}\cdot\nabla\bar{v}\right) = \bar{F} - \nabla p + \eta\nabla^2\bar{v}}$$

όπου $\bar{v}$: διάνυσμα ταχύτητας υγρού.

ρ: πυκνότητα υγρού

∇p: → τοπική αλλαγή της πίεσης.

η: ιξώδες υγρού.

$\eta\nabla^2\bar{v}$: δυνάμεις ιξώδους (viscous forces)

$\bar{F}$: δυνάμεις που ασκούνται στα σωματίδια (αλληλεπιδράσεις)

↳ π.χ. βαρυτικές, ηλεκτροστατικές κλπ.

Για ασυμπίεστα υγρά $\bar{\nabla}\cdot\bar{v} = 0$

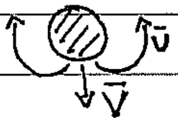
Από διατήρηση μάζας $\left(\frac{\partial \rho}{\partial t} + \bar{\nabla}\cdot(\rho\bar{v}) = 0\right)$

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ.

• ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ.

↳ Πρέπει να λυθεί η Navier-Stokes για το πεδίο ροής γύρω από ανεξάρτητα σωματίδια.

Επειδή η ροή αυτή συμβαίνει σε αρκετά μικρό χώρο (μικρή χωρική διάσταση) μπορούμε να αγνοήσουμε τις δυνάμεις αδράνειας.
Η μεταβολή της ταχύτητας του υγρού γύρω από μια σφαίρα με ακτίνα R θα είναι της τάξης $\bar{V}/R$ όπου $\bar{V}$ η ταχύτητα της σφαίρας



(Θεωρούμε ότι στην επιφάνεια της σφαίρας το υγρό δεν ολισθαίνει)

Άρα ο όρος αδράνειας $\rho\bar{v}\cdot\nabla\bar{v}$ είναι της τάξης $\rho(V^2/R)$

Επίσης ο όρος της δύναμης ιξώδους $\eta\nabla^2\bar{v}$ είναι $\approx \eta V/R^2$

Συνεπώς ο λόγος τους είναι:

$$|\rho\bar{v}\cdot\nabla\bar{v}| / |\eta\nabla^2\bar{v}| = \rho\frac{VR}{\eta} \quad : \text{Reynolds number}$$

↳ Για μακροσκοπικές ροές είναι πολύ μεγάλος.
π.χ. για ροή αέρα γύρω από μια μπάλα του τένις.

↳ Αλλά για μικροσκοπικές ροές (κολλοειδή σωματίδια) είναι μικρός. π.χ. $R = 0.5\mu m$, $\bar{v} = 10^{-6}\, m/s$, σε νερό σε $T = 20^\circ C$

$$Re = 5\cdot 10^{-7}$$

ΑΡΑ ΓΙΑ ΡΟΕΣ ΣΕ ΚΟΛΛΟΕΙΔΗ ΜΠΟΡΟΥΜΕ ΝΑ ΑΓΝΟΗΣΟΥΜΕ ΤΟΝ ΟΡΟ ΤΗΣ ΑΔΡΑΝΕΙΑΣ ΣΤΗΝ NAVIER-STOKES.

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

• ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

⇒ Άρα είναι $$\rho \frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = \bar{F} - \nabla p + \eta \nabla^2 \bar{v}$$

Αυτό είναι γραμμικό και άρα μπορούμε να διαχωρίσουμε διαφορετικά φαινόμενα όπως κίνηση Brown και καθίζηση. Ανεξάρτητες λύσεις το δύο φαινομένων μπορούν να αθροιστούν γραμμικά.

Καθίζηση απουσία κίνησης Brown:

Αν το σύστημα συντεταγμένων κινείται με το σφαιρίδιο : $\frac{\partial \bar{v}}{\partial t} = 0$

⇒

$$\underline{\eta \nabla^2 \bar{v} = \nabla p - \bar{F} \quad \text{και} \quad \bar{\nabla} \cdot \bar{v} = 0}$$

$\boxed{\text{Εξισώσεις Stokes}}$

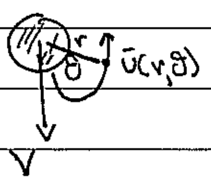
Για σφαιρίδιο που καθιζάνει $\bar{v}=0$ πάνω στην επιφάνεια του $R=r$ και $\bar{v} = -\bar{V}$ μακριά από το σφαιρίδιο.

Η ταχύτητα καθίζησης $\bar{V}$ υπολογίζεται από εξίσωση των δυνάμεων που ασκούνται στο σφαιρίδιο. Η τερματική ταχύτητα είναι:

$$U_t = \frac{2}{9} \frac{(\rho_s - \rho)}{\eta} g R^2 \Leftarrow \left(m_s g - m' g - f_v = m \frac{du}{dt} = 0 \right)$$

Η λύση των εξισώσεων Stokes για το πεδίο ροής γύρω από ένα σφαιρίδιο με ακτίνα R που καθιζάνει με ταχύτητα $\bar{V}$ $(=U_t)$ είναι:

$$\bar{v} = \left(-1 + \frac{3R}{r} - \frac{1}{2}\frac{R^3}{r^3}\right) \bar{V} \cos\theta \, \hat{r} + \left(1 - \frac{3R}{4r} - \frac{1}{4}\frac{R^3}{r^3}\right) \bar{V} \sin\theta \, \hat{\theta}$$



Για μεγάλες αποστάσεις

$$u \sim 1/r$$

⇒ αρκετά αργή πτώση ⇒ άρα η παραπάνω ισχύει για αρκετά αραιά διαλύματα.

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

• ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑΣ

Η δύναμη που ασκεί το υγρό στο σφαιρίδιο προκύπτει ολοκληρώνοντας τις δυνάμεις πάνω στην επιφάνεια του:
α) την δύναμη άνωσης, β) την δύναμη τριβής

Τελικά προκύπτει:

$$\bar{V} = \frac{2}{9}\frac{R^2}{\eta}\left(\frac{\rho_s}{\rho} - 1\right)\bar{F}$$

ρ_s: πυκνότητα σφαιριδίου
ρ: πυκνότητα διαλύτη.

$\bar{F}$: Συνολική δύναμη πάνω στο σφαιρίδιο. π.χ. βαρύτητας.

* Ανισότροπα κολλοειδή έχουν αρκετά πιο πολύπλοκη συμπεριφορά. Η καθίζηση εξαρτάται από τον προσανατολισμό του σφαιριδίου.

• ΚΑΘΙΖΗΣΗ ΣΕ ΠΥΚΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ.

• Οι υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις παίζουν σημαντικό ρόλο.
Η διαταραχή της ταχύτητας του υγρού λόγω της κίνησης ενός σφαιριδίου είναι σημαντική για $r \lesssim R$. Συνεπώς οι Υ.Α. θα είναι σημαντικές όταν οι αποστάσεις μεταξύ των σφαιριδίων είναι $\sim R$.
Για κλάσμα όγκου ϕ η πιθανότητα αλληλεπίδρασης (λόγω των Υ.Α.) τριών σφαιριδίων είναι σημαντικά μικρότερη ($\sim \phi^2$) από αυτή δύο σφαιριδίων ($\sim \phi$).
Η μέση ταχύτητα καθίζησης είναι:

$$\langle V \rangle = V_0 (1 + a\phi + \beta\phi^2 + \ldots)$$

V_0: ταχύτητα καθίζησης ενός απομονωμένου σφαιριδίου.

α, β: προκύπτουν από την λύση των εξισώσεων Stokes για δύο και τρία σφαιρίδια αντίστοιχα λαμβάνοντας υπόψη μας όλες τις πιθανές αποστάσεις και σχετικές θέσεις και διευθύνσεις.

Η λύση του προβλήματος είναι γενικά δύσκολη.
Για σφαίρες που δεν αλληλεπιδρούν μεταξύ τους και που η πιθανότητα να βρεθούν σε απόσταση r είναι σταθερή (ανεξάρτητη του r).

$\Downarrow$

$a = -6.55$

Batchelor 1972.

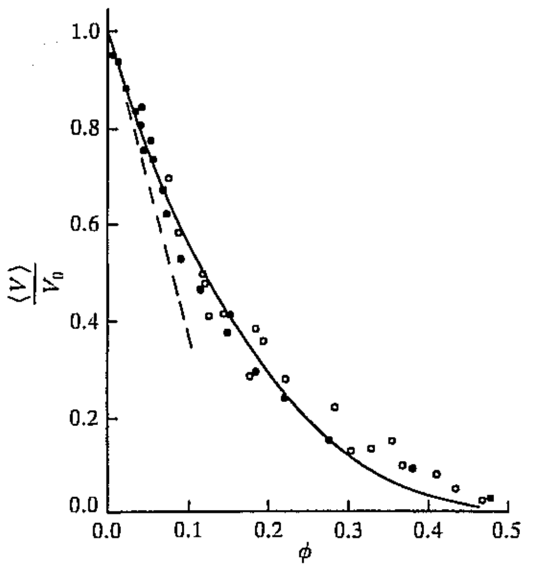


Fig. 4.8.1 The average sedimentation velocity $\langle V\rangle$ is a function of particle volume fraction. The points were obtained from measurements on latex suspensions and the curve represents eqn (4.8.8) with $k = 5.4$ and $p = 0.585$. (From Buscall *et al.* 1982, with permission).

Άρα $\langle V \rangle = V_0 (1 - 6.55\,\varphi)$

↳ Πειραματικά δεδομένα → καλή ακρίβεια για $\varphi < 0.05$!

⇒ Οι όροι με φ^2 και ... φ^ν είναι σημαντικοί.

↳ Μάλλον λόγω της αργής ($\sim 1/r$) πτώσης του πεδίου ροής γύρω από το σωματίδιο.

Ακριβέστερη έκφραση: $\langle V \rangle = V_0 \left[1 - \frac{\varphi}{p}\right]^{k_1 p}$ με $k_1 = 5.4$, $p = 0.585$

* Τα παραπάνω ισχύουν για περιοχή του διαλύματος όπου το σύστημα είναι μακροσκοπικά ομογενές: Δηλ. δεν υπάρχουν μεταβολές στο φ.

- ΔΙΑΧΥΣΗ ΕΞΑΙΤΙΑΣ ΧΩΡΙΚΩΝ ΑΝΟΜΟΙΟΓΕΝΕΙΩΝ ΤΗΣ ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΗΣ (GRADIENT DIFFUSION)

Όταν υπάρχει μεταβολή της συγκέντρωσης των σωματιδίων στον χώρο π.χ. λόγω της καθίζησης προκαλείται διάχυση από την περιοχή με ~~μικρότερη~~ συγκέντρωση προς την περιοχή μικρότερης συγκέντρωσης

* Έστω ότι το διάλυμα είναι σε ισορροπία υπό την επίδραση ενός εξωτερικού πεδίου (π.χ. βαρύτητας) που ασκεί μια δύναμη $f(x)$ μόνο στα σωματίδια κολλοειδούς.

↳ Η συγκέντρωση $c(x)$ σωματιδίων σε ισορροπία θα είναι μη ομογενής στον χώρο.

↳ Η ροή που θα προκαλεί η κίνηση Brown εξαιτίας της μη ομογενούς $c(x)$ εξισορροπείται την ροή που προκαλεί η καθίζηση.

Η ροή καθίζησης είναι:

$$c(x)\cdot\left[\frac{K(\phi)}{6\pi\eta R}\right]f$$

$\left(K(\phi)\cdot f = 6\pi\eta R U \Rightarrow K(\phi)/6\pi\eta R = U \right.$ για $f=1$: μέση ταχύτητα καθίζησης για διάλυμα με ϕ όπου ασκείται μοναδιαία δύναμη στα σωματίδια $\left.\right)$

$$\llcorner \; K(\phi) = \frac{\langle V \rangle}{V_0} = 1 - 6.55\phi$$

$V_0 = V_t = \frac{f_t}{6\pi\eta R}$, $f_t = f \Big| \Rightarrow K_\phi = \frac{\langle V \rangle}{V_0}$

Για τοπικά ομογενές διάλυμα η ροή λόγω των μακροσκοπικών μεταβολών στην συγκέντρωση $c(x)$ είναι:

$$J_B^{(x)} = -D^{(\phi)} \nabla c(x) \qquad (1^{ος} \text{ νόμος Fick με } D = D(\phi))$$

Άρα $\quad D(\phi)\,\nabla c = -c(x)\cdot\dfrac{K(\phi) f}{6\pi\eta R}$

Η συνολική δύναμη $-c(x)\cdot f$ που ασκείται σε ένα όγκο με αρκετά σωμάτια πρέπει να εξισορροπείται από επιφανειακές δυνάμεις στον όγκο αυτό.

Οι δυνάμεις αυτές έχουν την μορφή οσμωτικής πίεσης Π που δρά κάθετα στην επιφάνεια.

Απλ. $$-c(x)\cdot f = \nabla \Pi = \frac{d\Pi}{dc}\nabla c(x)$$

Άρα έχουμε:

$$D(\varphi) = \frac{K(\varphi)}{6\pi\eta R}\,\frac{d\Pi}{dc}$$

⇒ Ο συντελεστής συνεργατικής διάχυσης (gradient diffusion) μπορεί να υπολογιστεί απο τον συντελεστή καθίζησης $K(\varphi)$ και την μεταβολή της οσμωτικής πίεσης $d\Pi/dc$

- $\frac{d\Pi}{dc} = k_B T\,(1+8\varphi)$ προσεγγιστική σχέση για σχετικά μικρά φ.
- $K(\varphi) = 1-6.55\varphi$

↳ $D = \underbrace{D_0}_{=\frac{k_B T}{6\pi\eta R}}\,(1+1.45\varphi)$ Batchelor 1976

8-

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

• ΔΙΑΧΥΣΗ – ΚΙΝΗΣΗ BROWN.

• ΜΕΤΑΦΟΡΙΚΗ ΔΙΑΧΥΣΗ ΣΕ ΑΡΑΙΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ (translational diffusion)

Αυτοδιάχυση (Self-diffusion)

Μέση τετράγωνη απομάκρυνση:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$$

για μικρούς χρόνους $t \ll \tau_B$

$\bar{r}(t) - \bar{r}(0) = v_0 t$ — v_0: η ταχύτητα του αρχικού κολλοειδούς ανάμεσα σε διαδοχικές κρούσεις μορίων διαλύτη.

$\hookrightarrow \langle \Delta r^2(t) \rangle \simeq v_0^2 t^2$ για $t \ll \tau_B$

Για $\tau_B < t$ το κολλοειδές ακολουθεί μια τυχαία κίνηση (τυχαίο περίπατο) Brown υπό την επίδραση των θερμικών δυνάμεων (τυχαίων κρούσεων μορίων διαλύτη).

Για χρόνους $t \gg t_s$: ο μέσος χρόνος μεταξύ διαδοχικών κρούσεων μορίων διαλύτη ($t_s \simeq 10^{-13}$ s) το κολλοειδές έχει δεχθεί τόσες πολλές κρούσεις ώστε

$$\langle f(t) \rangle = 0$$

η δύναμη $f(t)$ είναι μια Γκαουσιανή συνάρτηση με

$$\langle f(t) \cdot f(t') \rangle = 6 B \delta(t - t')$$

το μέτρο της διακυμαινόμενης δύναμης $B = k_B T \gamma$ (σε θερμική ισορροπία)

↳ η σταθερά τριβής

Η εξίσωση κίνησης του Νεύτωνα για ένα κολλοειδές σωματίδιο που ακολουθεί κίνηση Brown, για $t \gg t_s$ είναι:

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = -\gamma \bar{v} + \bar{F}(t) \qquad \text{(εξίσωση Langevin)}$$

με $\bar{F}(t)$ μια τυχαιόμενη δύναμη
και $\gamma = 6\pi\eta R$

Η μέση ταχύτητα $\langle \bar{v} \rangle$ του κολλοειδούς είναι:

$$m \frac{d\langle \bar{v} \rangle}{dt} = -\gamma \langle \bar{v} \rangle \qquad (\text{αφού } \langle \bar{F} \rangle = 0)$$

$$\Rightarrow \quad \langle \bar{v} \rangle = V_0 \exp\left(-\frac{\gamma}{m} t\right) = V_0 \exp(-t/\tau_B)$$

όπου $\tau_B = \frac{m}{\gamma} = \frac{m}{6\pi\eta_0 R}$

για $t \gg \tau_B$ η μέση $\langle v \rangle$ πηγαίνει στο μηδέν.
και άρα τ_B είναι ο χρόνος που χρειάζεται για να "ξεχάσει" το σωματίδιο την αρχική του ταχύτητα V_0.

$\tau_B \approx 10^{-8} - 10^{-9}\,s \quad \gg \tau_s$
↳ για κολλοειδή.

Ορίζουμε $\quad \varphi_v(t) = \frac{1}{3} \langle \bar{v}(t) \cdot \bar{v}(0) \rangle = \frac{k_B T}{m} \exp\left(-\frac{t}{\tau_B}\right)$

συνάρτηση αυτοσυσχέτισης της ταχύτητας

με $\langle v^2(t) \rangle = \frac{3 k_B T}{m} = V_0^2$

Επειδή $\quad \bar{r}(t) - \bar{r}_0 = \int_{t_0}^{t} dt' \, \bar{v}(t') \quad$ έχουμε

$$\frac{1}{6} \langle \Delta r^2(t) \rangle = \int_0^t du \, (t-u) \, \varphi_v(u)$$

Άρα για αραιά διαλύματα

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 D_0 t \left[1 - \frac{\tau_B}{t}\left(1 - e^{-t/\tau_B}\right) \right] \longrightarrow$$

$$\longrightarrow \begin{cases} 6 \dfrac{k_B T}{2M} t^2 & \text{για } \tau_s \ll t \ll \tau_B \quad (\text{βαλλιστική κίνηση}) \\ 6 D_0 t & \text{για } t \gg \tau_B \quad (\text{διάχυση}) \end{cases}$$

Όμως η εξίσωση Langevin με $\langle f(t) f(0) \rangle \sim \delta(t)$ ισχύει όταν η αδράνεια του διαλύτη είναι πολύ μικρή.
Δεν λαμβάνει υπόψη της την επίδραση της κίνησης του διαλύτη στην κίνηση των σφαιριδίων για $t \approx \tau_B$.
Αυτές τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις (στο επίπεδο του ενός σφαιριδίου) μπορούμε να τις πάρουμε υπόψη μας με την καθυστερημένη εξίσωση Langevin:

$$m \frac{d\bar{v}}{dt} = - \int_{-\infty}^{t} du\, \gamma(t-u)\, \bar{v}(u) + \bar{f}(t)$$

και

$$\langle f(t) \cdot f(t') \rangle = 3 k_B T\, \gamma(t-t')$$

$\gamma(t)$ υπολογίζεται από υδροδυναμικές θεωρίες.

↳ δίνει:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle \approx 6 D_0 t \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \left(\frac{\tau_n}{t} \right)^{1/2} \right]$$

και $$\varphi_v(t) = \frac{1}{6} \frac{d^2}{dt^2} \langle \Delta r^2(t) \rangle \approx \frac{1}{9\sqrt{\pi}} \frac{k_B T}{M} \left(\frac{t}{\tau_n} \right)^{-3/2}$$

όπου $\tau_n = \dfrac{R^2 \rho_s}{\eta} = \dfrac{9}{2} \left(\dfrac{\rho_s}{\rho} \right) \tau_B$ ο χρόνος διάχυσης μιας διατμητικής διαταραχής σε απόσταση R.

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

• ΠΥΚΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 D_s t$$

↳ συντελεστής αυτοδιάχυσης (self-diffusion)

Σε αραιά διαλύματα

$$D_s = D_0 = \frac{k_B T}{6\pi\eta R} \qquad \text{(Stokes-Einstein)}$$

Σε πυκνά $D_s = D_s(\varphi)$ (συνάρτηση του κλάσματος όγκου φ)

↳ Για μικρές συγκεντρώσεις

$$D_s = D_0 (1 - 1.83\varphi) \qquad \text{(Batchelor, 1976)}$$

Εκτός από τις υδροδυναμικές αλληλεπιδράσεις που επηρεάζουν την δυναμική σε πυκνά διαλύματα γύρω από χρόνους $\tau_H \approx \tau_B$, υπάρχουν και οι άμεσες αλληλεπιδράσεις (εξαιρετέου όγκου, ηλεκτροστατικές, van der Waals) που επιδρούν στην δυναμική των σωματιδίων σε χρόνους $\tau_I \approx \frac{R^2}{D_0}$ ($\simeq 10^{-3}-10^{-4}$ s)

Η περιοχή $\tau_B \ll t \ll \tau_I$ αντιστοιχεί στην γρήγορη δυναμική (που μπορεί να μετρηθεί με δυναμική σκέδαση φωτός λέιζερ), ενός

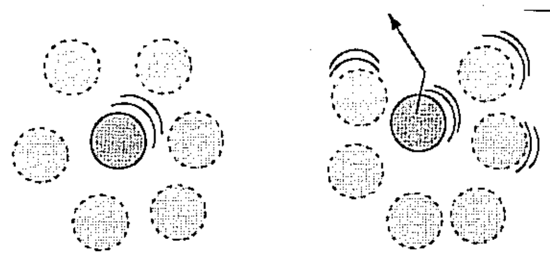


FIGURE 8.2. Schematic view of a particle cage around a colloidal sphere for short times $\tau_B \ll t \ll \tau_I$ (left), and long times $t \gg \tau_B$ (right).

σωματιδίου μέσα στον "κλωβό" (cage) όπου εγκλωβίζεται από τα γειτονικά σωματίδιά του.

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

• ΠΥΚΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Η αυτοδιάχυση (self-diffusion) σε μεγάλες συγκεντρώσεις κολλοειδών ($\phi > 0.4$ για σκληρές σφαίρες) αντιστοιχεί στην κίνηση ενός σωματιδίου μέσα στον "κλωβό" (cage), πριν νιώσει την αλληλεπίδραση των γειτόνων.

Η μέση ελεύθερη διαδρομή:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 D_s^s \, t \qquad \text{για} \qquad \tau_B \ll t \ll \tau_I$$

όπου D_s^s είναι ο συντελεστής αυτοδιάχυσης σε μικρούς χρόνους (short-time self diffusion coefficient).

Ο συντελεστής D_s^s είναι μικρότερος του D_0 λόγω της επίδρασης των υδροδυναμικών αλληλεπιδράσεων που εμποδίζουν την ελεύθερη κίνηση (καθυστερούν) του σωματιδίου σε μεγάλες συγκεντρώσεις.

Σε μεγαλύτερους χρόνους $t \gg \tau_I$ το σωματίδιο έχει υποστεί πολλές κρούσεις (αλληλεπιδράσεις) από γειτονικά σωματίδια και η διάχυση του εκτός του "κλωβού" λαμβάνει χώρα με συντελεστή διάχυσης: $0 \le D_s^\ell \le D_s^s \le D_0$

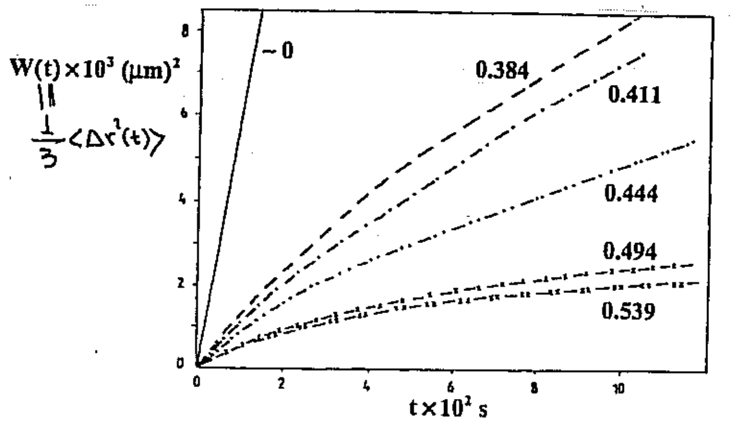


FIGURE 8.5. Mean-square displacement $W(t)$ of silica tracer spheres in an index-matched host suspension of PMMA spheres (of same size as the silica particles). The curves are labelled by volume fraction Φ. The last two volume fractions represent the co-existing fluid ($\Phi_{freez} \approx 0.494$) and crystalline ($\Phi_{melt} \approx 0.539$)

ΔΥΝΑΜΙΚΗ ΚΟΛΛΟΕΙΔΩΝ

• ΠΥΚΝΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ

Για $t \gg \tau_I$ έχουμε:

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = 6 D_I t$$

Καθώς πλησιάζουμε την συγκέντρωση υαλώδους μετάβασης ($\phi = 0.58$ για σκληρές σφαίρες) τα σωματίδια, προοδευτικά, παγιδεύονται όλο και περισσότερο από τους γείτονες τους με αποτέλεσμα τελικά για $\phi > 0.58$ η αργή, εκτός του "κλωβού" διάχυση να παύσει:

$$D_s^\ell \approx 0 \quad \text{για} \quad \phi > 0.58$$