Chap 2. Kinetic Properties of Colloid

$$\text{micromolecules}\ \xrightarrow[\text{state}]{\text{dynamic}}\ \text{Brownian motion} \longrightarrow \text{Diffusion}$$

입자, 분자 state microscopic microscopic

• Sedimentation Rate (침강속도)

m : 입자의 질량

v : 단위 질량당 부피

ρ : 용액의 밀도

ρ_2 : 입자의 밀도

입자 1개에 대하여 force balance

중력-부력=Drag force(입자가 움직이는 마찰력)

$\frac{4}{3}\pi a^3\rho_2 g - \frac{4}{3}\pi a^3\rho g = 6\pi\eta a\frac{dx}{dt}$ (by stoke's law)

$\therefore \frac{dx}{dt} = V = \frac{2a^2(\rho_2-\rho)g}{9\eta}$ 입자의 density↑, 크기↑ 빨리 떨어진다

- stoke's law의 유도에 도입된 가정

① 입자의 모양이 spherical particle

② 입자의 이동속도(velocity) is very low ⇒ laminar flow

$$Re = \frac{dV\rho 2}{\eta} < 2.0$$

③ dilute solution ⇒ no interaction between particle

④ no end effect (용기와 입자가 no interaction)

• Brownian motion

thermal energy = $\frac{3}{2}kT$

x축으로의 kinetic E는 $\frac{1}{2}kT$ (각각의 축방향으로 $\frac{1}{2}kT$씩)

입자가 t시간 동나 이동한 거리

x축으로 $x=(2Dt)^{1/2}$ D : 입자(분자)의 확산계수, t : 이동시간(by Bose-Einstein eq.)

모든 입자의 x방향으로 움직인 거리의 총합

fluid phase 내에 분산된 colloid입자의 확산계수

Df=kT f : friction coeff.

$$D = \frac{kT}{f} = \frac{kT}{6\pi\eta a} = \frac{RT}{6\pi\eta a N_A}$$

$x = [\frac{RTt}{3\pi\eta a N_A}]^{1/2}$ ⇒ Avogardo Number계산

Table2.1 입자반경(a)	x in 1hr
10Å	1.23mm
100Å	0.39mm
1000Å	0.123mm
10000Å	0.039mm

고농도 지역에서 저농도지역으로 이동하는 입자들의 속도는 매우 느리다

• Translational diffusion

Diffusion은 고농도 지역에서 저농도지역으로의 분자(입자)의 이동

⇒ Brownian motion에 기인

[rate of mass in]-[rate of mass out]=[rate of mass accumulation]

$-DA\dfrac{dc}{dx} - 0 = \dfrac{dm}{dt}$ $\quad\quad$ $dm=-DA\dfrac{dc}{dx}dt$

※ moment transfer

$\tau=-\mu\dfrac{dVy}{dx}$ $\quad$ $q=-k\dfrac{\partial Vy}{\partial x}$ $\quad$ $J=-D\dfrac{\partial c}{\partial x}$

(-)의 의미 : 이동이 고농도에서 저농도 (농도 구배의 역방향으로 이동 설명)

$\tau=-\mu\dfrac{dVy}{dx}=-\mu\dfrac{Vy2-Vy1}{X2-X1}<0$

$\tau=-\mu\dfrac{dVy}{dx}=-\mu\dfrac{Vy2-Vy1}{X2-X1}>0$

$\dfrac{dc}{dt}=D\dfrac{d^2c}{dx^2}$

- Brownian displacement Eq. 유도

$x=(2Dt)^{1/2}$

$$m=\frac{C1x}{2}-\frac{C2x}{2}=\frac{(C1-C2)x}{2}=\frac{(C1-C2)\ x^2}{2x}$$

if x is small (in a short time period)

$\dfrac{C1-C2}{x}=-\dfrac{dc}{dx}$

$\therefore m=-\dfrac{1}{2}\dfrac{dc}{dx}x^2=-D\dfrac{dc}{dx}t$ $\quad\quad$ $\therefore x=(2Dt)^{1/2}$ 시간 t동안에 이동한 입자 or 분자들의 평균거리(x방향으로)

- Diffusion Eq. (Df=kT)

한입자의 chemical potential 변화량 = 입자가 이동하면서 한일

$\mu_1-\mu_2=w$ $\quad$ $G=f(\mu)$

$d\mu=kTd\ln C=f\dfrac{dc}{dt}dx$

$\dfrac{dC}{dt}=\dfrac{kT}{f}\dfrac{d\ln C}{dx}=\dfrac{kT}{fC}\dfrac{dC}{dx}$

$-\dfrac{dm}{dt}=AC\dfrac{dx}{dt}=DA\dfrac{dC}{dx}$ $\quad$ (eq.2-8)

$C\dfrac{dx}{dt}=D\dfrac{dC}{dx}=D\dfrac{fC}{kT}\dfrac{dx}{dt}$

$\therefore\dfrac{Df}{kT}=1$

• Measurement of diffusion coeff.
Franz diffusion cell
의약품 : 국부마취제
의약품 용액의 microstructure
porous plug method

$$\frac{dm}{dt} = -\frac{AD(C1-C2)}{l}$$

$$\frac{dx}{dL} = \frac{2a^2(\rho_2-\rho)g}{9\eta}$$

mm 단위인 경우
The Ultracentrifuge
Table 2.2
Sedimentation velocity by gravity ⇒ very slow
apply centrifugal force ⇒ very fast
원심력 : $m(1-\rho v)w^2x$ ρv:부력(입자운동 반대방향)
입자에 대한 force balance at equilibrium ($\sum F = 0$)

$$m(1-\rho v)w^2x = f\frac{dx}{dt}$$

원심력-부력=마찰력

$$V = \frac{dx}{dt} = \frac{Dm(1-v\rho)w^2x}{kT}\frac{N_A}{N_A} \qquad \because f = \frac{kT}{D}$$

m:입자하나의 질량 $m \times N_A = M$

$$= \frac{Dm(1-v\rho)w^2x}{RT}$$ 아보가드로 수를 양변에 곱하면

$$M = \frac{RT}{D(1-v\rho)}\frac{1}{w^2x}\frac{dx}{dt}$$

S(sedimentation constant) = $\frac{1}{w^2x}\frac{dx}{dt}$ =constant

변수분리후 적분 $\int_{t1}^{t2} Sdt = \int_{x1}^{x2}\frac{1}{w^2x}\frac{dx}{dt}$

$$S(t_2-t_1) = \frac{1}{w^2}\ln\frac{x2}{x1} \qquad \therefore S = \frac{1}{w^2(t2-t1)}\ln\frac{x2}{x1}$$

입자 분자량 $\therefore M = \frac{RT\ln(x2/x1)}{D(1-v\rho)(t2-t1)w^2}$

Sedimentation Equilibrium
: 침강이랑 diffusion이랑 같아지는 점
at centrifuged field

$$-D\frac{dc}{dx} = -C\frac{dx}{dt}$$ (diffusion Rate=Sedimentaton Rate)

$$\frac{dx}{dt} = \frac{DM(1-v\rho)w^2x}{RT}$$

$$\int_{C1}^{C2} \frac{dC}{C} = \int_{X1}^{X2} \frac{M(1-v\rho)\ w^2 x}{RT} dx$$

$$\ln \frac{C2}{C1} = \frac{M(1-v\rho)\ w^2}{RT}\ \frac{1}{2}(x_2^2 - x_1^2)$$

$$\therefore M = \frac{2RT\ln(C2/C1)}{(1-v\rho)(x2^2 - x1^2)\ w^2}$$

- Osmotic pressure (삼투압)

: membrane 의 양 side에서 solute의 chemical potential이 같아지려는 경향으로 solvent이동 $\mu=f(T,P,C.....)$

H_2O의 chemical potential은 거의 같다. 고분자의 농도차이에 따라 물이 이동하여 고분자의 chemical potential을 맞춤

semipermeable membrane : solvent통과/solute통과 안됨

-Donnan membrance

initial state ⇒equilibrium condition

※Electrochemical Eng.

⇒Boundary condition 중에서 가장 중요한 조건 : electroneutrality

(+ion수=-ion수, Na^+ x만큼 이동하면 Cl^-도 x만큼 이동)

equilibrium

rate of diffusion from (1) to (2) = k(a+x)x

rate of diffusion from (2) to (1) = $k(b-x)^2$

$(a+x)x=(b-x)^2$