03

Сравнение термодинамической модели коллоидных растворов с экспериментальными данными по седиментации

© И.Н. Черепанов

Пермский государственный национальный исследовательский университет, Пермь, Россия
E-mail: che-email@yandex.ru

Поступило в Редакцию 1 июля 2026 г.
В окончательной редакции 25 августа 2026 г.
Принято к публикации 31 августа 2026 г.

Полученные экспериментально равновесные профили концентрации коллоидных частиц сопоставляются с предсказаниями термодинамической модели. Для рассмотренных профилей модель при оптимальном значении параметра взаимодействия лучше согласуется с экспериментальными данными, чем приближение Карнагана–Старлинга.

Ключевые слова: коллоидная суспензия, седиментация, термодинамическая модель, равновесный профиль концентрации, модель твердых сфер.

DOI: 10.61011/PJTF.2027.01.64117.20828

Модель твердых сфер остается базовым приближением для коллоидных систем; ее возможности и ограничения обобщены в современном обзоре [1]. Термодинамическое описание седиментационно-диффузионного равновесия продолжает развиваться [2]. Экспериментальные профили седиментации могут отклоняться от предсказаний модели твердых сфер вследствие межчастичных взаимодействий, присутствия электролита и многокомпонентного состава среды [3–6].

Для описания диффузии взаимодействующих частиц, как правило, используется подход Бэтчелора [7], а эффект исключенного объема учитывается с помощью уравнения Карнагана–Старлинга [8,9]. В теории [10] энергия Гиббса разлагается по относительной численной концентрации n до членов второго порядка; эффективный вклад межчастичных взаимодействий характеризуется параметром p. Цель работы состоит в сопоставлении предсказаний модели [10] с экспериментальными профилями седиментации [3] и приближением Карнагана–Старлинга.

В приближении Карнагана–Старлинга уравнение равновесного распределения в поле силы тяжести имеет вид

$$\left[1+\frac{2\phi(4-\phi)}{(1-\phi)^4}\right]\frac{\partial\phi}{\partial z}+\frac{\phi}{l}=0. \qquad (1)$$

В термодинамической модели [10] равновесный профиль определяется уравнением

$$\frac{1+\phi(p-1)}{(1-\phi)^2}\frac{\partial\phi}{\partial z}+\frac{\phi}{l}(1-\phi)=0. \qquad (2)$$

Здесь ϕ — локальная объемная доля частиц, z — вертикальная координата, l — гравитационная длина седиментации, а p — параметр, характеризующий интегральный вклад межчастичных взаимодействий. В исходной модели $p=\beta/(\gamma T)$, где β — коэффициент квадратичного члена разложения энергии Гиббса, T — температура в энергетических единицах (постоянная Больцмана $k_{\mathrm{B}}=1$), а $\gamma=\upsilon_s/\upsilon_f$ — отношение объема частицы дисперсной фазы к объему молекулы дисперсионной среды. Оценку p через γ и предельную концентрацию можно получить по формуле

$$p=\frac{1-\phi_c}{\phi_c}\left(\ln\gamma-\ln\frac{\phi_c}{1-\phi_c}\right),\ \gamma=\frac{\pi d^3}{6}\frac{\rho_s}{M_s}N_A. \qquad (3)$$

В формуле (3) ϕ_c — предельная объемная концентрация дисперсной фазы; в расчетах принимается $\phi_c=0.60$, что соответствует случайной плотной упаковке твердых сфер.

В отличие от модели Карнагана–Старлинга, основанной на модели твердых сфер и не учитывающей состав среды и другие факторы, уравнение (2) учитывает эффективный вклад межчастичных взаимодействий через параметр p. Для частиц перфторалкоксиполимера (perfluoroalkoxy alkane, PFA) радиуса $R=73\,\mathrm{nm}$, использованных в работе [3], при плотности $\rho_p=2.14\,\mathrm{g/cm^3}$ и параметрах воды $\rho_s=1.0\cdot10^3\,\mathrm{kg/m^3}$ и $M_s=18\cdot10^{-3}\,\mathrm{kg/mol}$ формула (3) дает $\gamma\approx5.4\cdot10^7$ и $p\approx11.6$. Эта оценка относится к воде как к дисперсионной среде и не учитывает присутствие мочевины и NaCl.

В теории [10] энергия Гиббса разлагается по относительной численной концентрации частиц $n=N_p/N_s$ (N_p — число частиц примеси, N_s — число молекул растворителя), а не по объемной доле ϕ. При аддитивности объемов $n=\phi/[\gamma(1-\phi)]$, поэтому при $\gamma\approx5.4\cdot10^7$ и $\phi=0.4$ получаем $n\approx1.2\cdot10^{-8}$. Это обосновывает сохранение членов до второго порядка, хотя при больших ϕ вклад членов порядка n^3 и выше требует отдельной оценки.

В работе [3] исследовались равновесные седиментационные профили полимерных частиц PFA в воде. Для образцов a–g ($R=73\,\mathrm{nm}$, $l_g=0.0235\,\mathrm{cm}$) профили

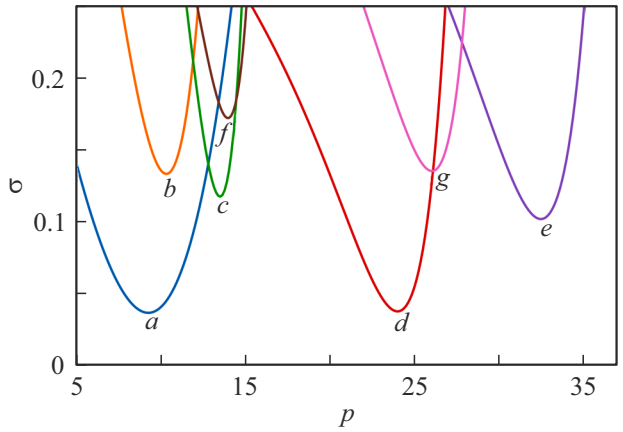


Рис. 1. Зависимость среднего квадрата относительного отклонения σ от параметра p для профилей образцов $a-g$ с рис. 3 из работы [3], рассчитанная по уравнению (2).

были оцифрованы по рис. 3 из работы [3] с помощью программы [11]; из-за скопления точек и логарифмического масштаба оси ординат их интерпретация при больших концентрациях ограничена.

Для количественного сравнения профилей образцов $a-g$ использован средний квадрат относительного отклонения σ:

$$\sigma = \frac{1}{h}\int_0^h \left(\frac{\phi_t(z)-\phi_e(z)}{\phi_e(z)}\right)^2 dz, \qquad (4)$$

где $\phi_t(z)$ и $\phi_e(z)$ — теоретический и экспериментальный профили объемной доли соответственно, h — высота области сравнения. Для каждого профиля параметр p варьировался при фиксированных экспериментальных значениях ϕ_0, h и l_g; оптимальным считалось значение, минимизирующее σ. Для приближения Карнагана–Старлинга использовались те же параметры профиля. Зависимость σ от p для образцов $a-g$ приведена на рис. 1.

Параметры профилей образцов $a-g$ и результаты оптимизации (σ_{opt} и σ_{CS} — значения σ для уравнения (2) при оптимальном p и для приближения Карнагана–Старлинга соответственно)

Образец	ϕ_0, %	h, cm	NaCl, mmol/l	p_{opt}	$\sigma_{opt}/\sigma_{\mathrm{CS}}$
a	1.0	1.0	50	10	0.53
b	1.0	4.0	50	10	0.52
c	4.5	3.0	20	14	0.26
d	4.5	3.0	0.2	24	0.10
e	10	1.7	0	32	0.18
f	9	3.0	50	14	0.45
g	9	3.0	0.2	25	0.27

Параметры образцов и результаты оптимизации приведены в таблице. Для всех образцов отношение $\sigma_{opt}/\sigma_{\mathrm{CS}}$ находится в диапазоне 0.10–0.53, т. е. используемая мера отклонения для уравнения (2) на 47–90 % меньше, чем для приближения Карнагана–Старлинга.

Описать все кривые единым набором параметров (p, l_g) не удается. Профили образуют две группы с малой (d, e, g) и большой (a, b, c, f) концентрацией соли.

На рис. 2 точки соответствуют экспериментальным данным [3], сплошные линии — решениям уравнения (2) при оптимальных p, пунктирные — приближению Карнагана–Старлинга.

Электролит может существенно влиять на эффективное межчастичное взаимодействие и должен учитываться при интерпретации параметра p.

Для рассмотренных профилей модель с параметром p лучше описывает эксперимент, чем приближение Карнагана–Старлинга. В отличие от последнего параметр p позволяет учесть влияние состава среды и межчастичных взаимодействий. Его значения имеют физический смысл, но для их точного расчета нужно отдельно установить зависимость от состава раствора

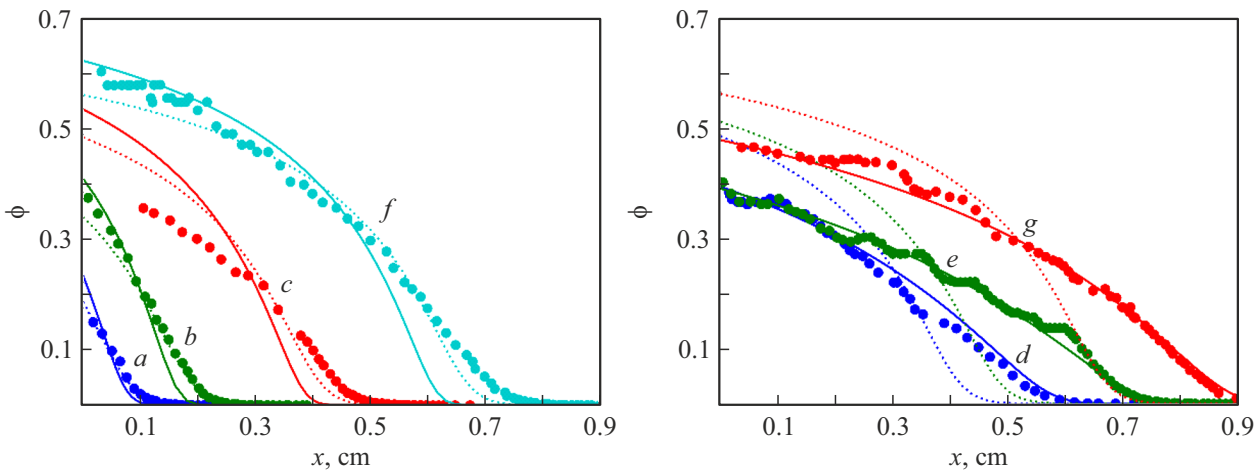


Рис. 2. Профили концентрации для образцов a, b, c, f (слева) и образцов d, e, g (справа).

и концентрации соли. Проверка модели на независимых экспериментальных данных других групп требует отдельного исследования.

Использование искусственного интеллекта

Генеративный искусственный интеллект ChatGPT (OpenAI) использовался для языковой и редакционной доработки русскоязычной и англоязычной версий текста рукописи. Для получения или обработки научных данных, расчетов, рисунков и результатов исследования искусственный интеллект не применялся.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-01-00491).

Конфликт интересов

Автор заявляет, что у него нет конфликта интересов.

Список литературы

[1] C.P. Royall, P. Charbonneau, M. Dijkstra, J. Russo, F. Smallenburg, T. Speck, C. Valeriani, Rev. Mod. Phys., **96** (4), 045003 (2024). DOI: 10.1103/RevModPhys.96.045003
[2] T. Eckert, M. Schmidt, D. de las Heras, J. Chem. Phys., **157** (23), 234901 (2022). DOI: 10.1063/5.0129916
[3] R. Piazza, T. Bellini, V. Degiorgio, Phys. Rev. Lett., **71**, 4267 (1993). DOI: 10.1103/PhysRevLett.71.4267
[4] Yu.L. Raikher, M.I. Shliomis, J. Magn. Magn. Mater., **122**, 93 (1993). DOI: 10.1016/0304-8853(93)91047-B
[5] A.F. Pshenichnikov, E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, J. Chem. Phys., **134** (18), 184508 (2011). DOI: 10.1063/1.3586806
[6] E.A. Elfimova, A.O. Ivanov, E.V. Lakhtina, A.F. Pshenichnikov, P.J. Camp, Soft Matter, **12** (18), 4103 (2016). DOI: 10.1039/C6SM00304D
[7] G.K. Batchelor, J. Fluid Mech., **74** (1), 1 (1976). DOI: 10.1017/S0022112076001663
[8] N.F. Carnahan, K.E. Starling, J. Chem. Phys., **51** (2), 635 (1969). DOI: 10.1063/1.1672048
[9] I.N. Cherepanov, P.V. Krauzin, J. Appl. Mech. Tech. Phys., **60** (6), 1005 (2019). DOI: 10.1134/S002189441906004X
[10] I.N. Cherepanov, P.V. Krauzin, Physica A, **540**, 123247 (2020). DOI: 10.1016/j.physa.2019.123247
[11] A. Rohatgi, *WebPlotDigitizer* [Электронный ресурс]. https://automeris.io/WebPlotDigitizer