

Дәріс 1

Коллоидтық химияның анықтамасы, негізгі мәселелері мен бағыттары. Дисперстік жүйелердің жіктелуі

Дәрістің жоспары:

Кіріспе

Коллоидтық химияның пайда болуы және дамуы

Дисперстік (коллоидтық) жүйелердің жіктелуі, ерешеліктері

Дәрістің мақсаты: Коллоидтық химияның негізгі мәселелері мен бағыттары түсіндіру. Коллоидтық химияның дамуын баяндау, анықтамасын беру. Дисперстік жүйелердің жіктелуін түсіндіру.

Коллоидтық химия алғашқы кезде физикалық химияның бір тарауы ғана болатын. Ол физикалық химия сияқты физика мен химияның аралық облысын зерттеді. XX-ғасырдың бастапқы кезіне дейін коллоидтық химия негізінен алғанда тек жоғарғы дисперстік жүйелердің қасиеттері мен коллоидтық ерітінділерді даярлау тәсілдерін зерттеді. Бертін келе коллоидтық жүйелер мен коллоидты – химиялық үдерістердің зор мәніне байланысты, оның үстіне теория мен практикалық мәліметтердің көбеюіне байланысты коллоидтық химия жеке ғылыми пән болып қалыптасты. Қазіргі кезде коллоидтық химияның өзіне тән зерттеу әдістерінің тек химия үшін емес басқа да биология, геология, медицина, топырақ зерттеу т.б. ғылымдар үшін маңызы зор. Атап айтқанда олар: ультрамикроскоптық, электрондық микроскоптық, ультрацентрифугалық, электрофорездік, нефелометрлік, вискозиметрлік, осмометрлік және т.б. әдістер.

Қазіргі кезде коллоидтық жүйелер мен коллоидты-химиялық үдерістердің және олардың зерттеу тәсілдерінің қолданбайтын халық шаруашылығының салаларын атап айту қиынға соғады. Міне, осы айтқанның бәрі коллоидтық химияның жеке ғылым болуына әсерін тигізді.

Заттың коллоидтық күйі (коллоидтық жүйе) – заттың бөлшектері жеке молекула емес, молекулалардың біріккен түрі – агрегаттардан тұратындығы көптеген ізденістердің нәтижесінде дәлелденді. Осыны біле отырып, заттың коллоидтық күйінің (коллоидтық жүйенің) жәй ерітінділерден ерекшелігін түсіндіруге болады.

Коллоидтық бөлшек бірнеше молекулалардан тұратын болғандықтан оларға фазалардың термодинамикалық қасиеттерін қолдануға болады, ал осы коллоидтық бөлшектерді диспергілеп (ұнтақтап, ұсақтап) тұрған орта басқа фаза түзеді. Осыдан тұжырымдайтынымыз кез келген коллоидтық ерітінді – *гетерогендік жүйе*, яғни көп фазалық, ең қарпайым күйінде – қос фазалық жүйе. Бұл-олардың бір фазалы болып келетін шын ерітінділерден айырмашылығының бірі. Коллоидтық ерітінді гетерогендік жүйе болғандықтан

оның түзілуі үшін бір фазадағы заттың екінші фазадағы затта ерімеуі керек, иә өте нашар еруі керек. Тек осы жағдайда ғана заттар арасында шектелген бөлінген бет пайда болады. Осыған байланысты коллоидтық ерітінді ең кемі екі, иә көп құрамдасты(компонентті) жүйе болады. Осы жоғарғы айтылғандардан коллоидтық жүйе деп бір дененің (*дисперстік фаза*) басқа бір денеде (*дисперсиялық ортада*) диспергіленген (ұнтақталған, ұсақталған, майдаланған) күйін айтамыз.

Заттың коллоидтық күйінің негізгі ерекшеліктері

Заттың коллоидтық күйінің негізгі ерекшеліктерінің бірін біз жоғарыда айтып өттік. Ол - коллоидтық күйінің жүйенің *гетерогенділігі*, яғни екі иә одан да көп фазадан тұратындығы. Мұндағы фазалардың бірі өте ұсақ бөлшектерден (*дисперстік фаза*) тұрса, екіншісі сол бөлшектерді ұсақтаушы орта – дисперстеуші ортадан тұруы. Енді сол дисперстік фазаның шамасын (өлшемін) көрсететін-*дисперстілік* деген ұғымға тоқталайық. Кез келген дисперстік жүйеде иә бөлшектердің көлденең қимасының ұзындығын a , (егер бөлшек шар тәрізді болса диаметрі d , егер бөлшек куб сияқты болса, кубтың қабырғасы-1), иә оған кері шаманы $D=1/a$ қарастыруға болады.

Бұнда D -ні әдетте *дисперстілік* деп айтады. Ол сол бөлшектердің меншікті бетінің ауданына пропорционалды шама, яғни бөлшектің шамасы кеміген сайын дисперстілік пен меншікті беттің ауданы өседі де, керісінше бөлшектің шамасы өскен сайын кейінгі шамалар кемиді.

Дөрекі дисперстік жүйенің молекулалы – дисперстік жүйеге көшуі үзіліссіз болғанымен микрогетерогендік жүйе мен коллоидтық жүйенің жағдайлары өздерінше ерекше. Меншікті беттерінің үлкендігіне (көптігіне) байланысты оларда адсорбция, жалпы беттік құбылыстар күшті болады. Ол жөнінде курстың лайықты тарауларында толығырақ танысамыз.

Коллоидтың жүйелердің тағы бір ерекшелігі-олардың *агрегаттық тұрақсыздығы*. Оның себебін термодинамикалық және кинетикалық тұрғыдан түсіндіруге болады. Коллоидтық жүйелердің меншікті беттері үлкен болғандықтан оған лайық еркін беттік энергиялары да артық болады. Ал артық еркін беттік энергиясы болатын жүйелер әрқашанда тұрақсыз, олар сол энергияны азайтуға тырысады. Осыған байланысты коагуляцияланады (тұнбаға түседі). Коллоидтық тұрғыдан қарағанда коллоидтық жүйенің тұрақтылығы, тұрақсыздығы жүйедегі дисперстік фазаның бөлшектерінің арасындағы күштерге байланысты. Ол күштер: тарту күштері, басқаша айтқанда бөлшектерді жақындататын атракциондық күштер және коагуляцияға кедергі болатынын-тебукүштері. Коллоидтық жүйенің тұрақты, и тұрақсыз болуы осы күштердің қатынасына байланысты.

Коллоидтық ерітінділерде шын ерітінділерге қарағанда диффузия өте жай жүреді. Коллоидтық ерітінділердің осмостық қысымы да өте аз, сондықтан көп жағдайда оны байқауда қиынға соғады.

Коллоидтық жүйелерді шын ерітінділер мен дөрекі дисперстік микрогетерогендік жүйелермен салыстыра отырып, олардың ерекшелігін мынадай кестемен көрсетуге болады. Коллоидтық жүйелер дисперстілік шамасы жағынан микрогетерогендік жүйелермен шын ерітінділердің аралығында болғандықтан, кейбір қасиеттері микрогетерогендік жүйелерге, ал кейбір қасиеттері шын ерітінділерге ұқсас екенін байқауға болады

Коллоидтық және дисперстік жүйелердің жіктелуі

Білімнің қай саласында болса да күрделі құбылыстар мен объектілерді қарастырған кезде жеңілдету және кейбір заңдылықтарды табу үшін олардың әр түрлі белгілермен жіктелуін білеміз. Сол мақсатпен дисперстік жүйелерді де жіктеген жөн. Әр кезде коллоидтық және дисперстік жүйелерді әр түрлі принциптермен жіктеледі. Бірақ та дисперстік жүйелердің осы уақытқа дейін (бірыңғай) біртұтас жіктелуі жоқ. Оның себебі дисперстік жүйелерді жіктеу кезінде олардың барлық қасиеттерін қарастырмай, тек кебіреулеріне ғана тоқталады. Төменде сол әр түрлі принципке негізделген дисперстік жүйелердің жіктелуіне қысқаша тоқталайық.

Дисперстілік көрсеткіші немесе дисперстік бөлшектердің өлшемі бойынша жіктеу

Дисперстілік бойынша алғаш Зидентопф пен Зигмонди микроскоп көрінетін бөлшектерді *микрондар*, ал көрінбейтіндерді *ультрамикрондар* деп атауды ұсынды. Ультрамикрондардың өзін *субмикрондар* және *амикрондар* деп екіге бөлді. Субмикрондарға ультрамикроскоп көмегімен байқалатын, яғни өлшемі $5 \div 200$ нм болатын бөлшектерді, ал амикрондарға ультрамикроскоппен байқалмайтын бөлшектерді жатқызды.

Соңғы кездерде бұл терминдерді қолданылмайды деуге болады.

Дисперстік фаза бөлшектерінің өлшемі (көлденең қимасы) 10^{-3} см-ден жоғары болса, немесе дисперстілігі 10^3 см⁻¹-ден аз болса, ондай дисперстік жүйелерді *макрогетерогендік жүйелер* (дөрекі дисперстік жүйелер) деп атайды. Егер бөлшектердің дисперстілігі 10^3 - 10^5 см⁻¹ аралығында болса, онда оларды *микрогетерогендік жүйелер* деп атайды. Егер дисперстік фаза бөлшектерінің шамасы 10^{-5} - 10^{-7} см немесе дисперстілігі 10^5 - 10^7 см⁻¹ аралығында болса оларды *ультрамикрогетерогендік* (немесе коллоидтық) *жүйелер* деп атайды. Дисперстік фаза бөлшектері атом, молекула, иондардың өлшеміндегі дәрежеде, яғни $D > 10^7$ см⁻¹ болса оларды *молекулалық-иондық дисперленген немесе гомогендік жүйелер* деп атайды.

Макрогетерогендік жүйелердегі бөлшектерді қарапайым көзбен, ал микрогетерогендік жүйелерді микроскоппен көруге болатын болса, ал ультрамикрогетерогендік (коллоидтық) жүйелердің бөлшектерін тек ультрамикроскоп арқылы байқауға болады.

Дисперстілік дәрежесі коллоидтық бөлшектерге сәйкес келетін жүйелерді коллоидтық химияда *кірнелер* (зольдер) деп атайды. Дисперсиялық орта газ болған жағдайда оларды-аэро*кірнелер* деп атайды, егер сұйықтық болса лио*кірнелер* деп атайды. (Грекше лиос – сұйықтық) сұйықтықтың табиғаттына байланысты *лиокирнелер* – гидрокірне, алкокірне, этерокірне, бензокірнелер болып бөлінеді (оларға сәйкес дисперсиялық орта – су, спирт, эфир, бензол). Егер коллоидтық жүйенің дисперсиялық ортасы органикалық сұйықтық болса, онда оларды *органокірнелер* деп жалпы атай береді. Дисперстік фаза қатты, ал дисперсиялық ортасы сұйық болып келген микрогетерогендік жүйелерді *жүзгіндер* (*суспензиялар*) деп атайды.

Во. Оствальдтің осы классификациясын Зигмонди дисперсиялық ортаның агрегаттық күйіне байланысты үш-ақ топқа бөлді. Сұйық, газ және қатты ортадан тұратын жүйелер. Бұларды қысқаша *лиокирнелер*, *аэрокирнелер* және *солидо* (*иә криокирнелер*) деп те атайды.

Дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның әрекеттесу сипаты немесе дисперстік жүйелердің термодинамикалық тұрақтылығы бойынша жіктеу

Бұл жіктеу дисперсиялық орта сұйықтық болғанда ғана қолданылады. Жәйлап сұйықтықты (ұшырған) кептірген кезде қалған құрғақ қалдықтың таза дисперсиялық ортада еру ерімеуіне байланысты Зигмонди коллоидтық жүйелерді жүйелерді 2 топқа бөлді. Құрғақ қалдық дисперсиялық ортада өздіген еріп диспергіленбесе оны *қайтымсыз* деп, ал егер құрғақ қалдық дисперсиялық ортада алдымен ісініп, кейіннен өздігінен еріп кетсе, оны *қайтымды жүйелер* деп атады. Қайтымсыз жүйелерге металдардың кірнелері, AgI гидрокірнесі т.б. жатады, ал қайтымды жүйелерге желатиннің судағы, каучуктің бензолдағы ерітінділері жатады. Фрейндлих ойы бойынша коллоидтық жүйенің қайтымды, иә қайтымсыз болуы сол жүйені түзетін дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның әрекеттесу қабілеттіліктеріне байланысты. Қайтымды жүйенің дисперстік фазасы молекулалық түрде дисперсиялық ортамен әрекеттеседі, сондықтанда онда ериді. Осыған байланысы бұндай коллоидтық жүйені Фрейндлих *лиофильдік коллоидтық жүйе* деп атады (грекше *лиос* – сұйық, *фило* – ұнатамын).

Леофильдік жүйелер – термодинамикалық тұрақты жүйелер. Олар өз бетімен түзіледі, түзілу кезінде жүйенің еркін (Гиббс) энергиясы азаяды, яғни . Мұндай жүйелерге бетті-активтік заттардың мицеллярлық ерітінділері, үлкен

молекулалық қосылыстардың ерітінділері және бентонит сазбалшықтарының жүзгіндері жатады. Оларға агрегаттық тұрақтылық тән болады.

Қайтымсыз коллоидтық жүйенің дисперстік фазасы ортамен әрекеттеспегендіктен онда ерімейді. Оларды Фрейндлих *лиофобтық жүйелер* деп атады (*фобо* – ұнатпайтын). Леофобтық жүйелер – термодинамикалық тұрақсыз жүйелер. Олар ұзақ өмір сүре алмайды. Оларға жүзгіндер, майғындар, көбіктер және т.б. жатады. Леофобтық жүйелерді тұрақтандыру үшін оларға *тұрақтандырғыштар (стабилизаторлар)* қосады. Мысалы тұрақтандырғыш ролін электролиттер, бетті-активтік заттар, үлкен молекулалық қосылыстар және т.б. заттар атқарады. Егер дисперсиялық орта су болатын болса, онда аталған жүйелер жоғарғы терминдерге сәйкес *гидрофильдік* және *гидрофобтық коллоидтық жүйелер* деп аталынады. Зигмонди мен Фрейндлих үлкен молекулалық заттардың ерітінділерін де коллоид деп қарастырған болатын. Сондықтан бұл жіктеу тек коллоидтық жүйе емес, коллоидтық жүйеге сәйкес келетін ҮМҚ, яғни полимерлердің ерітінділерін де қамтиды.

Дисперстік фаза бөлшектерінің өзара әрекеттесу сипаты немесе дисперстік фазаның кинетикалық қасиеті бойынша жіктеу

Бұл жіктеу бойынша дисперстік жүйелер *дербес (бос) дисперстік* және *байланысқан дисперстік жүйелер* болып екіге бөлінеді. Дербес дисперстік жүйелерге бөлшектер арасында байланыс болмайтын, броун қозғалысы, иә салмақ күші бойынша дисперстік ортада тәуелсіз қозғалатын құрылымсыз жүйелер жатады. Бұндай жүйелер қозғау күшіне кедергі жасамайды, аққыштық т.б. сұйыққа тән қасиеттер көрсетеді. Оларға мысалы, лиокірнелер өте сұйылтылған жүзгіндер мен майғындар, аэрокірнелер жатады.

Байланысқан дисперстік жүйелерде бөлшектер өзара молекулалық күштер бойынша байланысқан. Олар дисперсиялық ортада өздеріне тән кеңістік тор/құрылым/ түзеді. Сол себептен олардың жылжуы қиынға соғып, олар тек тербелісті қозғалыста болады. Бұларға концентрлі жүзгіндер мен майғындар жатады. Олар жартылай қатты дененің қасиеттеріндей қасиет көрсетеді. Бірақ оларды дисперсиялық ортасы қатты дене боп келетін жүйелермен шатыстырмау керек. Бұл соңғы жағдайда бөлшектер бір біріне салыстырмалы түрде қозғалмайды, бірақ бұның себебі дисперсиялық ортаның тұтқырлығының өте жоғары болуына байланысты. Бұл соңғы жіктеу тек коллоидтық немесе дисперстік жүйелерге ғана емес ҮМҚ ерітінділеріне де қолданылады.

Қорытынды:

Коллоидтық химия – дисперстік жүйелер мен олардың қасиеттерін зерттейтін маңызды сала. Оның қалыптасуы мен дамуы ғылым мен техниканың әртүрлі салаларында кеңінен қолданылуымен тығыз байланысты. Коллоидтық

жүйелер макро- және микродүниенің шекарасында орналасып, ерекше қасиеттерге ие: олар тұрақсыздыққа бейім, беткі құбылыстарға сезімтал және ерекше оптикалық, механикалық, электрлік сипаттамалармен ерекшеленеді. Дисперстік жүйелердің жіктелуі – олардың құрылымы мен қасиеттерін дұрыс түсіну үшін негіз болып табылады. Осылайша, бұл дәрісте алынған білімдер болашақта биотехнология, фармацевтика, тағам және химия өнеркәсібі секілді салаларда практикалық тұрғыдан қолдануға мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Дисперстік бөлшектерді ерекше топқа бөлу себептерін көрсетіңіз.
2. Коллоидтық химияның дамуындағы негізгі кезеңдерін атаңыз.
3. «Дисперсті жүйе» ұғымына анықтама беріңіз.
4. Дисперсті жүйелерді бірнеше топтарға жіктеңіз.
5. Қазіргі заманғы коллоидтық химияның негізгі зерттеу бағыттарын атаңыз.

Дәріс 2

Дисперсті жүйелердің молекулалық-кинетикалық қасиеттері.

Седиментациялық диффузиялық тепе теңдік

Дәрістің жоспары:

Броундық қозғалыс сипаттамасы
Осмос. Осмостық қысым ерекшеліктері
Диффузия. Диффузия жылдамдығы. Фик заңы
Седиментация. Седиментациялық диффузиялық тепе теңдік.

Дәрістің мақсаты: дисперстік жүйелердегі бөлшектердің қозғалыс түрлерін түсіндіру, атап айтқанда Броундық қозғалыстың физикалық негіздерін, осмос және осмостық қысым құбылыстарының мәнін, диффузия процесінің сипаттамасын және Фик заңын меңгеру. Сонымен қатар, седиментация құбылысы мен седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдік туралы түсінік беру арқылы студенттердің коллоидтық жүйелердің кинетикалық қасиеттері жөніндегі білімдерін тереңдету.

Дисперстік фаза бөлшектерінің үздіксіз, ретсіз қозғалысы – қоршаған орта молекулаларының жылулық қозғалысының нәтижесі.

Дисперстік фаза бөлшектерінің үздіксіз, ретсіз қозғалысының табиғаты – молекулалалық-кинетикалық құбылыс.

Мұндай үздіксіз, ретсіз қозғалысты – броундық қозғалыс деп атайды.

Диффузия дегеніміз – концентрациясы жоғары аймақтан концентрациясы төмен аймаққа заттардың (иондар, атомдар, молекулалар, жоғары дисперсті бөлшектер сонымен қатар нанобөлшектер де) өздігінен ауысу үдерісі.

Диффузияның броундық қозғалыстан айырмашылығы ол тек газ бен сұйықтарға ғана емес, сонымен қатар қатты денелерге де тән.

Диффузия жылдамдығы Фик заңымен анықталады:

$$\frac{dm}{dt} = -DS \frac{dn}{dx}$$

мұндағы dm/dt – x бағытында диффузияланатын заттың массасы; S – көлденең қима ауданы; D – диффузия коэффициенті; dn/dx – бөлшектік концентрацияның градиенті.

Стокс заңын қолдана отырып, Эйнштейн теориясы бойынша, бөлшектің диффузиялану коэффициентін анықтауға болады:

$$D = \frac{RT}{6N\pi\eta r}$$

мұндағы N - Авогадро саны; R – универсал газ тұрақтысы; π –тұрақты (3,14...); T – температура; r – бөлшектің радиусы; η – ортаның тұтқырлығы.

Бөлшектердің үлкен массасы мен өлшемдеріне байланысты коллоидтық ерітінділерде диффузия баяу жүреді. Коллоидтық бөлшек $D \approx 10^{-7} \div 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ болады

Нанобөлшектер үшін диффузия коэффициенті диффузия жүріп жатқан ортаға тәуелді.

Сұйықтарда диффузия коэффициенті түріне қарай әр түрлі болады. Диффузия коэффициенті жоғары болған сайын диффузия эффективті болады.

Осмос.

Осмос-өздігінен жүретін процесс: (1) еріткіштің (дисперстік орта) (2) мембрана арқылы (3) ерітінді жағына (дисперстік жүйе) өздігінен өтетін немесе сұйытылған ерітінді концентрлі ерітіндіге өздігінен өтетін процесс. Осмос нәтижесінде $-(\pi)$ қысым, яғни осмос қысымы пайда болады.

$$\pi = \nu \cdot \frac{RT}{N_A} = \nu kT$$

Коллоидты ерітінділер үшін:

Седиментация.

Седиментация - дисперсиялық ортадағы ауырлық күшінің әсерінен дисперстік бөлшектердің шөгуі. Седиментацияның негізгі көрсеткіші – жеке дисперстік бөлшектің шөгу жылдамдығы (ν).

Қатты бөлшектердің седиментациясы. Радиусы r қатты сфералық бөлшектің шөгу жылдамдығын анықтайық.

Қозғалтқыш күш (f_s) дисперстік фаза (ρ_d) мен дисперсиялық ортаның (ρ_0) тығыздықтар айырымынан $\Delta\rho = \rho_d - \rho_0$ пайда болады:

Бөлшек тұрақты v жылдамдықпен қозғалса, қозғалтқыш күш (f_s) пен үйкеліс күші (f_v) бір-бірін теңестіреді: $f_s = f_v$. Осы жағдайда радиусы r болатын бөлшектің седиментация жылдамдығын есептейді:

$$v = \frac{2}{9} \frac{\Delta\rho g r^2}{\eta}$$

Дисперсті жүйелердің
седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдігі

Монодисперсті жүйедегі седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдіктің пайда болуын қарастырайық. Мұндай дисперсті жүйе ретінде тығыздығы ρ_d және радиусы r қатты сфералық бөлшектері бар суспензияны алайық. Суспензиядағы бөлшектердің концентрациясын v_0 деп қабылдайық.

Араластыру тоқтатылғанда, седиментация процесі басталып, бөлшектердің тепе-теңдікті таралуы бұзылады.

$$\ln \frac{v_0}{v} = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho_d - \rho_0) g x / (k_B T)$$

Перрен-Больцманның седиментациялық -диффузиялық тепе-теңдігі

Шөгу (седиментациялық) жылдамдықты өлшеу арқылы бөлшектердің шамасын (радиусын) табуға болады. Осыған негізделген тәсілді *седиментациялық талдау* дейді. Шөгетін бөлшектерге екі түрлі күш әсер етеді.

Қорытынды:

Броундық қозғалыс — дисперстік ортадағы ұсақ бөлшектердің хаосты, үздіксіз және ретсіз қозғалысы. Бұл қозғалыс бөлшектердің температурасына және өлшеміне тәуелді.

Осмос — еріткіш молекулаларының жартылай өткізгіш қабық арқылы төмен концентрациялы ерітіндіден жоғары концентрациялы ерітіндіге қарай өтуі. Осмостық қысым — осмостық тепе-теңдікті орнату үшін қажет қысым. Ол ерітінді концентрациясына, температураға және еріген заттың табиғатына байланысты болады.

Диффузия — молекулалардың концентрация айырмашылығына байланысты өздігінен бір жерден екінші жерге ауысуы. Оның жылдамдығы

молекула өлшеміне, температураға және орта тұтқырлығына байланысты. Фик заңы бойынша, зат ағыны концентрация градиентіне тура пропорционал.

Седиментация — дисперстік бөлшектердің ауырлық күші әсерінен тұнбаға түсуі. Бұл процесс бөлшек массасы, ортаның тұтқырлығы және гравитациялық күшке тәуелді. Седиментациялық-диффузиялық тепе-теңдік — ауырлық әсерінен төменге қарай шөгу және жоғарыға қарай диффузия нәтижесінде орнайтын тепе-теңдік күй. Бұл тепе-теңдік жүйенің тұрақтылығын сипаттайды

Пысықтау сұрақтары:

1. Броундық қозғалыс дисперсті жүйелерде қалай байқалады және оның себебі неде?
2. Дисперсті жүйелерде осмостық қысым қандай ерекшеліктермен сипатталады?
3. Дисперсті жүйелердегі диффузиялық құбылыстың басқа ортадағы диффузиядан айырмашылығы неде?
4. Седиментация процесі қалай жүреді?
5. Дисперсті жүйелерде седиментациялық және диффузиялық тепе-теңдік қалай орнайды?

Дәріс 3

Беттік керілу, анықтау әдістері. Сұйықтықтардың беттік керілуіне әсер ететін факторлар

Дәрістің жоспары:

Беттік керілу ұғымы, маңызы
Беттік керілудің теориялық негізі
Беттік керілуге әсер ететін факторлар

Дәрістің мақсаты:

туденттерге беттік керілу құбылысы туралы терең теориялық білім беру, оның физикалық-химиялық мәнін түсіндіру. Беттік керілудің табиғатын сипаттайтын негізгі заңдылықтар мен теориялық негіздерді қарастыру. Беттік керілуге әсер ететін ішкі және сыртқы факторларды талдау. Сонымен қатар, беттік керілудің практикалық маңызын түсіндіріп, оны әртүрлі салада (мысалы, фармацевтика, тамақ өнеркәсібі, косметология, ауыл шаруашылығы) қолданудың мысалдарын келтіру.

Беттік керілу коллоидтық-химиялық қасиеттердің ең маңыздыларына жатады. Беттік керілу — дисперсті жүйелерді құрайтын әртүрлі фазалардың арасындағы бөлу бетінің негізгі термодинамикалық сипаттамасы. Қарапайым

жағдайды – сұйықтық пен газ шекарасындағы беттік керілуді қарастырып, беттік керілудің физикалық мәнін анықтайық. Беттік керілудің екі физикалық мәні бар – энергиялық (термодинамикалық) және күштік (механикалық).

Сонымен, беттік керілуді жұмыс (энергия) ретінде де және күш ретінде де қарастыруға болады екен. Бірінші жағдайда оның өлшем бірлігі ӨЖ (СИ) жүйесі бойынша Дж/м², ал СГС жүйесі бойынша –эрг/см². Ал күш ретінде қарастырғанда оның өлшем бірлігі ӨЖ (СИ) жүйесі бойынша н/м, ал СГС жүйесі бойынша дин/см және осы өлшем бірліктердің арасындағы қатынастар былай болады.

Сұйықтықтардың беттік керілуіне әсер ететін факторлар

Қазіргі заманда қысымдар мен температуралардың кең аралығында беттік керілуді жоғары дәлдікпен өлшеуге мүмкіндік туғызатын бірнеше әдіс бар. Көптеген тәжірибелік нәтижелер бойынша, беттік керілуге заттың химиялық табиғаты, температура, шектесетін фазалардың табиғаты, қоспалар, беттің заряды, сұйық беттің қисықтығы әсер етеді.

Заттың химиялық табиғаты. Сұйытылған инертті газдардың беттік керілуі төмен. Су мен органикалық сұйықтықтардың беттік керілуі 20-100 мДж/м² аралығында жатыр. Балқу температуралары жоғары металдар беттік керілудің ең үлкен мәндеріне ие (~10³ мДж/м²). Алмас (берік және балқымайтын зат) үшін $\sigma > 10^4$ мДж/м² болады.

Көптеген заттар үшін (сұйық металдар) балқу температурасының маңайында беттік керілу балқу жылуына пропорционал болады. Кейбір сұйықтықтардың газбен шекарасындағы беттік керілулері 3-кестеде (298 К) келтірілген.

Температура. Барлық жеке (бір компонентті) сұйықтықтардың газбен шекарасындағы беттік керілу температураның артуымен кемиді, яғни қатынасы орындалып, көптеген бір компонентті сұйықтықтар үшін $\sigma = f(T)$ тәуелділіктері сызықты күйге сәйкес болады.

$$\frac{d\sigma}{dT} < 0$$

Ерітінділер (әсіресе, беттік-активті заттардың ерітінділері) үшін беттік керілудің температуралық тәуелділігі күрделіленеді. $\sigma=f(T)$ сызықты тәуелділігін $\sigma=0$ мәніне дейін экстраполяцияласақ, осы заттың критикалық температурасын T_c (Менделеев бойынша) анықтауға болады. Бұл температурада сұйық-газ екі фазалық жүйе жойылып, бір фазалық жүйеге айналады, яғни $T \geq T_c$ болғанда, фазалардың бөлу беті жоғалады.

$\sigma=f(T)$ тәуелділігі сызықты күйде болғанда, $\alpha=d\sigma/dT$ туындысы осы зат үшін тұрақты болып, оны сұйықтық *беттік керілуінің температуралық коэффициенті* деп атайды.

Көптеген заттар үшін беттік керілудің температуралық коэффициенттері $(-0,1)\div(-0,2)$ мДж/(м²·К) аралығында жатыр. Беттік керілудің температуралық тәуелділіктерін сипаттау үшін бірнеше эмпирикалық теңдеулер ұсынылған:

Қоспалардың әсері. Көптеген жағдайда беттік керілу қоспаларға сезімтал. Сондықтан беттік керілудің өлшеулерін заттың тазалығын анықтайтын сезімтал тест-әдістер ретінде қолдануға болады. Сонымен қатар, беттік құбылыстарды зерттегенде, заттардың химиялық тазалығы жоғары болуға тиісті.

Беттің заряды. Беттік керілудің беттің электрлік зарядына (ρ_s , Кл/м²) тәуелділігін *электрkapиллярлық эффектiсi* деп атайды. Атлас зарядтардың тебілуі беттің ауданын ұлғайту үшін жұмсалған жұмысты азайтады. Сондықтан беттік зарядтың артуымен беттік керілу азаяды. Бұл байланысты *Липпман теңдеуі* көрсетеді:

$$-d\sigma/d\phi = \rho_s,$$

мұндағы ϕ – беттің электрлік потенциалы.

Бетте заряд болмаса, беттік керілу өзінің максимал мәніне жетіп; мұндай жағдайды *нольдік заряд нүктесі* деп атайды. Липпман теңдеуі бойынша, беттік керілу айтарлықтай азаюы мүмкін.

Сұйық беттің қисықтығы. Үлкен объектілерге қарағанда радиустары наноөлшемді тамшылар мен газды көпіршіктердің беттік керілулері төмен болады.

Сұйықтықтар беттік керілуінің молекулалық табиғаты

Беттік керілудің пайда болуы заттың жұқа беттік қабат пен көлімдік фазадағы құрылымы мен қасиеттерінің айырмашылығына байланысты. Мұндай айырмашылықтар молекулалық деңгейде жатыр. Беттік молекулалардың (атомдар, иондар) жақын «көршілерінің» саны көлемге қарағанда едәуір аз, яғни беттегі бөлшектердің координациялық саны көлемдік координациялық саннан аз болады: $Z_s < Z_r$. Қазіргі заманғы эксперименттік тәсілдер сұйықтықтың беттік қабатының құрылымы көлемдік фазаның құрылымынан өзгеше болатынын дәлелдейді.

Координациялық сандардың айырымы мен заттың молекулааралық байланыстар энергиясы неғұрлым үлкен болса, беттік керілу де соғұрлым жоғары болады. Молекулааралық әрекеттесулер күшті болса, бетті ұлғайту үшін жұмсалатын жұмыс, яғни беттік керілу де үлкен болады.

Қорытынды:

Беттік керілу — сұйықтықтың беткі қабатындағы молекулалар арасында болатын тартылыс күштері нәтижесінде пайда болатын құбылыс. Ол сұйықтың беткі қабатының серпімділігін сипаттайды. Бұл құбылыс биологияда, медицинада, техника мен өнеркәсіпте маңызды рөл атқарады.

Механикалық тұрғыдан — бұл беттегі молекулалардың ішке қарай тартылу күштері; Термодинамикалық тұрғыдан — бұл бірлік бет ауданын ұлғайту үшін қажет еркін энергия.

Беттік керілу — энергиямен байланысты физикалық шамаларға жатады. Температура артқан сайын беттік керілу төмендейді. Сондай-ақ, заттың химиялық табиғаты, ерітіндідегі қоспалар (мысалы, беттік активті заттар), беттің қисықтығы мен заряды да әсер етеді. Қоспалар көбіне беттік керілуді төмендетеді.

Беттік керілуді өлшеу үшін әртүрлі әдістер қолданылады: сталагмометриялық (тамшы салмағы), капиллярлық көтерілу, Дю Нуи әдісі (сақина), максималды қысым әдісі және т.б. Бұл әдістер сұйықтардың физика-химиялық қасиеттерін зерттеуде кең қолданылады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Беттік керілу ұғымын механикалық және термодинамикалық тұрғыдан қалай сипаттауға болады?
2. Температураның беттік керілуге әсері қандай? Менделеевтің анықтамасы бойынша критикалық нүкте дегеніміз не?
3. Заттың химиялық табиғаты, бет қисықтығы, электр заряды және қоспалардың болуы беттік керілуге қалай ықпал етеді?
4. Беттік керілу мәнін анықтау үшін қолданылатын негізгі әдістерді сипаттаңыз.

Дәріс 4

Лиофильдік және лиофобтық беттер. Жұғу құбылысы

Дәрістің жоспары:

Қатты денелердің беттік бос энергиясы, оның байқалу ерекшелігі
Лиофильдік және лиофобтық беттер
Шеттік бұрыш, адгезия және когезия жұмыстары
Жұғуды сандық түрде сипаттайтын шамалар

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге қатты денелердің беткі бос энергиясының мәні мен физикалық табиғатын түсіндіру; бұл энергияның байқалу ерекшеліктерін және

оның практикалық маңызын ашу. Лиофильдік және лиофобтық беттер арасындағы айырмашылықтарды сипаттау. Сонымен қатар, шеттік бұрыш ұғымын, адгезия және когезия жұмыстарының мағынасын түсіндіру, материалдар мен сұйықтықтар арасындағы өзара әрекеттесудің сандық сипаттамаларын талқылау. Беттік құбылыстарды талдау арқылы жұғу қабілетін бағалайтын негізгі параметрлермен таныстыру.

Фазааралық әрекеттесу бойынша жіктелу. Фазалардың бөліну шекарасында молекулааралық күштердің әсерінен дисперстік фаза мен дисперсиялық орта үнемі әрекеттеседі, бірақ мұндай әрекеттесудің дәрежесі әртүрлі болады. Осыған байланысты дисперсті жүйелерді лиофильді және лиофобты деп екі топқа бөледі.

Лиофильді жүйелерге дисперстік фаза бөлшектерінің дисперсиялық ортамен күшті молекулааралық әрекеттесуі тән. Мұндай әрекеттесу дисперсиялық ортаның молекулаларынан тұратын сольваттық (гидраттық) қабаттардың түзілуіне әкеліп, шынайы ерітінділерге сәйкес сольватация (гидратация) деп аталады. Лиофильді жүйелер өздігінен дисперсияланып, термодинамикалық тұрақты болады.

Лиофобты жүйелерде, керісінше, молекулааралық күштер әлсіз болып, мұндай жүйелер термодинамикалық тұрақсыз және өздігінен дисперсияланбайды.

Дисперсті жүйенің термодинамикалық қасиеттері дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның әрекеттесуінің қарқындылығына байланысты. Сондықтан лиофобты және лиофильді дисперсті жүйелердің термодинамикасын жеке қарастырған жөн.

Лиофобты жүйелердің термодинамикалық (агрегаттық) тұрақсыздығы.

Мұндай дисперсті жүйедегі дисперстік фазаның салмақ бірлігіне келетін беттік бос энергияны келесі қатынас арқылы табамыз:

$$F_s = \sigma s_d = 3 \frac{\sigma}{\rho_d r}$$

мұндағы σ – дисперстік бөлшектердің беттік керілуі; r – бөлшектердің радиусы.

Анықтама бойынша, беттік энергия (F_s , Дж/кг) заттың дисперстік күйдегі Гельмгольц энергиясының оның макроскопиялық объект күйіндегі Гельмгольц энергиясынан артық мөлшері болып табылады. Мұндай артық мөлшердегі энергияның салдарынан дисперсті жүйелер термодинамикалық тұрақсыз болады.

Дисперсті жүйелердің термодинамикалық тұрақсыздығынан беттік энергияның азаюына әкелетін үрдістер жүреді.

$dF/dt < 0$ шартына, яғни F_s энергияның артық мөлшерінің кемуіне сәйкес жүреді

1. Тұрақты беттік керілуде бөлшектер өлшемдерінің өсуі ($dr/dt > 0$). Мұндай үрдіс ұсақ тамшылар бірігіп, ірі бөлшектерге айналғанда жүреді және коалесценция деп аталады.

2. Дисперстік бөлшектердің тұрақты өлшемдеріндегі беттік керілудің азаюы ($d\sigma/dt < 0$). Мұндай үрдіс дисперстік бөлшектер бірігіп, ірі агрегаттардың түзілуімен жүреді және коагуляция деп аталады.

Дисперсті жүйелердің термодинамикалық тұрақсыздығы коллоидтық химияның маңызды мәселелерінің бірі.

Тұрақтандырылмаған дисперсті жүйелердің «өмір сүру» уақыты әдетте өте аз – бірнеше секунд ғана болады.

Лиофильді жүйелердің термодинамикасы

Дисперстік бөлшектердің маңызды қасиеттерінің бірі – олар өздерінің кіші өлшемдерінен жылулық (броундық) қозғалысқа белсенді қатысады.

Дисперстік фазаның түзілуіндегі Гельмгольц энергиясының өзгеруі екі шамадан тұрады: беттік энергия $\Delta F_s = \sigma \sigma_d$ және энтропиялық үлес $T\Delta S$ (T – температура; ΔS – дисперсияланғандағы жүйе энтропиясының өсуі).

Дисперсиялық ортада тепе-теңдікті таралып, бастапқы күйге қарағанда жүйенің энтропиясы үлкен болады. Термодинамикалық анықтама бойынша:

$$\Delta F = \sigma \sigma_d - T\Delta S$$

Жұғу

Жұғу дегеніміз сұйықтың қатты дененің бетімен әрекеттесуінде жүретін физика - химиялық құбылыс. Жұғуда негізгі роль атқаратын сұйық пен қатты дененің беттік қасиеттері.

Сұйықтың тамшысы қатты дененің бетіне түскенде мынадай үш түрлі жағдай болуы мүмкін:

1. Тамшы қатты дененің бетіне жайылып кетеді.

2. Тамшы қатты дененің бетінде, онымен шеттік бұрыш жасай аздап жайылады.

3. Тамшы қатты дене бетінде шар тәрізді болып қалуы мүмкін.

Жұғудың негізгі ерекшелігі - процеске үш әртүрлі фаза қатысады. Біреуі - қатты дене, екіншісі - жұғатын сұйық. Сонымен қатар жұғуға дейін қатты денемен шектелген үшінші фаза бар, көбінесе үшінші фаза газ (ауа) болады.

Жұғудың көрсеткіші - θ шеткі бұрышы, ол үш фазаның жанасу нүктесіндегі тамшының бетіне жүргізілген жанаманың еңкею бұрышымен анықталады.

θ шеткі бұрышы Юнг заңымен (1804) анықталады:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{3,1} - \sigma_{3,2}}{\sigma_{2,1}}$$

Юнг заңына сүйене отырып, қатты бет пен сұйық арасындағы әрекеттесулерді жіктеуге болады.

Жұқпау ($\theta > 90^\circ$). Бұл жағдайда қатты - газ шекарасына ($\sigma_{\text{кг}}$) қарағанда, қатты мен сұйық шекарасының меншікті беттік энергиясы ($\sigma_{\text{кс}}$) артық болады. Бұл теңсіздіктің физикалық мәні келесіде: қатты бетте сұйықтың өздігінен жайылуы мүмкін емес. Юнг заңынан жұқпаудың шарттары шығады:

$$\sigma_{\text{кс}} > \sigma_{\text{кг}}, \cos\theta < 0, \theta > 90^\circ.$$

Жұғу ($\theta < 90^\circ$). Бұл жағдайда қатты - газ шекарасына ($\sigma_{\text{кг}}$) қарағанда, қатты мен сұйық шекарасының меншікті беттік энергиясы ($\sigma_{\text{кс}}$) аз болады. Юнг заңы бойынша жұғуға сәйкес шарттар:

$$\sigma_{\text{кс}} < \sigma_{\text{кг}}, \cos\theta > 0, \theta < 90^\circ.$$

Толық жұғу немесе жайылу ($\theta = 0$). Бұл жағдай $\sigma_{\text{кг}} > \sigma_{\text{кс}} + \sigma_{\text{сг}}$ шарты орындалғанда іске асады. Онда ($\sigma_{\text{кг}} - \sigma_{\text{кс}} / \sigma_{\text{сг}} > 1$) болу керек, яғни мұндай кезде тепе - теңдікті бұрыш түзіле алмайды, тамшы бетке жайылып, жұқа қабыршық пайда болады. Мұндай қабыршықтардың қалыңдығы 1-10 нм құрайды.

Қатты дененің су жұғатын беттерін - *гидрофильдік беттер* / су ұнататын бет/, ал су жұқпаса, онда - *гидрофобтық беттер* /суды ұнатпайтын/ деп айтады. Ендеше су жұқпайтын беттерде су тамшысы жайылмайды және доғал бұрыш жасай орнығады. Су орнына басқа сұйықтықтарды қарастырғанда олардың жұғу жұқпауына байланысты беттер жалпы алғанда *лиофильдік* және *лиофобтық* беттер боп екіге бөлінеді. Леофильдік бет деп сұйықтық жұғатын, ал лифобтық деп сұйықтық жұқпайтын бетті айтады.

Юнг теңдеуіне кіретін $\sigma_{\text{кг}}$, $\sigma_{\text{кс}}$ шамалары алайда белгісіз боғандықтан, θ бұрышын анықтайтын молекулааралық күштер мен олардың жұмысын қарастыру қажет. Бір фаза молекулаларының арасында *когезия* күштері, ал әртүрлі фазалардың молекулалары арасында *адгезия* күштері әсер етеді.

Осыған сәйкес когезия жұмысы деп біртекті көлемдік фазаны бөлу үшін жұмсалған жұмысты атайды. Мұндай жұмыс келесі өрнекпен анықталады:

$$W_c = 2\sigma_{\text{сг}}$$

Адгезия жұмысы дегеніміз фазааралық беттік қабатты бұзу үшін жұмсалған жұмыс. Ол екі жаңа беттің түзілуіне жұмсалып, бастапқы беттің бос энергиясы жойылады. Қатты-сұйықтық шекарасы үшін адгезия жұмысы келесі өрнекпен анықталады:

$$W_a = \sigma_{\text{кг}} + \sigma_{\text{сг}} - \sigma_{\text{кс}}$$

бұл теңдеу бойынша, қатты-сұйықтық шекарасындағы W_a фазааралық әрекеттесудің күшеюімен фазааралық керілу $\sigma_{\kappa c}$ кемиді. Юнг заңын қолдана отырып, *Дюпре* теңдеуін шығаруға болады:

$$W_a = \sigma_{\kappa c}(1 + \cos\theta)$$

Дюпре-Юнг теңдеуі

Жұғуға әсер ететін факторлар

1. Беттің кедір-бұдырлығы
 $\cos\theta_k = K\cos\theta$. Венцель-Дерягин теңдеуі

2. Беттің гетерогенділігі Қатты беттің әртектілігі (гетерогенділігі) жұғу құбылысына үлкен әсер етеді. Қарапайым жағдайды қарастырайық: беттік қабат екі түрлі А және В микробөліктерден тұрады және осы бөліктер мозаика тәрізді орналасқан.

3. Деформациялардың әсері
Полимерлер, ақуыздар, каучук

Қорытынды:

Қатты денелердің беттік бос энергиясы — олардың бетінде орналасқан атомдар мен молекулалардың ішкі бөліктерге қарағанда артық энергияға ие болуымен сипатталады. Бұл энергия бет түзілімдерінің тұрақтылығына және адсорбциялық қасиеттеріне әсер етеді. Лиофильдік беттер — дисперстік ортаға жақсы жақындасатын (мысалы, су сүйгіш) беттер, ал лиофобтық беттер — сұйықты итеретін (су тебетін) беттер. Бұл қасиеттер бет пен сұйықтық арасындағы молекулалық өзара әрекеттесулерге байланысты. Олар дисперстік жүйелердің тұрақтылығына және бөлшектердің өзара тартылыс күштеріне тікелей әсер етеді. Жұғу қасиеттерін сипаттайтын негізгі шамалар — беттік керілу, шеттік бұрыш, адгезия және когезия жұмыстары. Осы шамалар арқылы сұйықтың қатты денеге қаншалықты жақсы таралатынын немесе керісінше, беттің сұйықтықты тебу қабілетін сандық тұрғыда анықтауға болады. Қатты денелердің беткі қасиеттерін түсіну материалдардың сулануы, адсорбциясы, жабын технологиясы, биоматериалдармен әрекеттесуі секілді көптеген процестерді басқаруға мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Қатты денелердің беттік бос энергиясы дегеніміз не?

2. Бұл энергия қай кезде байқалады және қандай жағдайларда маңызды рөл атқарады?
3. Лиофильдік және лиофобтық беттердің айырмашылығы неде?
4. Шеттік бұрыш дегеніміз не? Адгезия мен когезия жұмыстарының айырмашылығы қандай?
5. Жұғуды сипаттайтын негізгі физикалық шамалар қандай? Беттік керілудің жұғуға әсері қандай?
6. Шеттік бұрыштың мәні арқылы қандай тұжырым жасауға болады?
7. Жұғу құбылысын анықтауда қандай өлшеу әдістері қолданылады?

Дәріс 5

Сұйықтық-газ бөліну шекарасындағы адсорбция Гиббс теңдеуі. Беттік – активті заттар, олардың жіктелуі

Дәрістің жоспары:

Газ-сұйықтық бөліну шекарасындағы адсорбция.

Гиббстің адсорбциялық теңдеуі

Беттік активтілік, Дюкло - Траубе ережесі

Беттік-активті заттар, жіктелуі

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге газ-сұйықтық фазаларының бөліну шекарасындағы адсорбциялық құбылыстардың теориялық негіздерін меңгерту. Гиббс теңдеуінің мәнін ашып, оның адсорбцияны сипаттаудағы рөлін түсіндіру. Беттік активтілік ұғымын, Дюкло–Траубе ережесінің маңызын және беттік-активті заттардың қасиеттерін қарастыру. Сонымен қатар, беттік-активті заттарды жіктеу және олардың химиялық құрылысы мен қолдану салаларын түсіндіру арқылы студенттердің коллоидтық химиядағы адсорбция процесі жөніндегі білімін тереңдету.

Адсорбция дегеніміз көлемдік фазаға қарағанда беттік қабаттағы компонент концентрациясының өзгеруі. Бұл концентрацияны аудан бірлігіне қатыстырады - моль/м², моль/см².

$$\Gamma = - \frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc}$$

Сұйық ерітінді (мысалы, этил спиртінің судағы ерітіндісі) мен тепе-теңдікті газ фазасының бөліну шекарасындағы адсорбцияны қарастырайық. Шекара түзілген кезде беттік қабат пен көлемдік фазаның құрамы ұқсас болады ($n_s=0$) және араластырғаннан кейінгі бөліну шекарасының беттік керілуі (σ) осы құрамға сәйкес болады. Полярлығы суға қарағанда төмен болғандықтан спирттің молекулалары көлемнен беттік қабатқа ауыса бастап, судың беттік керілуін азайтады. Бұл процесс қарама-қарсы диффузия процесімен теңескенше өздігінен жүре береді. Жүйенің Гиббс энергиясы минималды мәніне жеткенде тепе-теңдік орнатылады. Тепе-теңдік орнатылғанда өздігінен жүретін процесс нәтижесінде концентрациялар теңеспейді: $c_i^s \neq c_i^a$ және $n_i^s \neq 0$. Мұндай нәтижені Гиббс жорамалдаған, кейін тәжірибелік мәліметтер көптеген ерітінділер үшін тепе-теңдікті жағдайда $c_i^s \gg c_i^a$ болатынын көрсетті.

Тепе-теңдіктің орнатылуымен бөліну шекарасының σ -сы өзгеріп, еріген зат үшін Γ тепе-теңдікті мәніне жетеді. Қабаттың энергиясы мен құрамын сипаттайтын осы екі параметрдің байланысын екі көлемдік фаза мен бір беттік қабатты қарастыру арқылы алуға болады. Гиббс әдісін қолдана отырып, беттік қабат үшін келесі теңдеуді жазайық:

$$dU = TdS^s + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i^s$$

Эйлер теоремасы бойынша, мұндай теңдеуді коэффициенттердің тұрақты мәндерінде интегралдауға болады.

$$U^s = TS^s + \sigma s + \mu_i n_i^s$$

Беттік-активті заттар (БАЗ) дегеніміз бөліну шекарасында өздігінен адсорбцияланып, еріткіштің беттік керілуін азайтатын заттар. БАЗ-дар тобына (сулы ерітінділер үшін) суда еритін органикалық қосылыстар – қышқылдар мен олардың тұздары, спирттер, эфирлер, аминдер, аминқышқылдар, белоктар және т.б. жатады. Олар үшін концентрацияның артуымен беттік керілу кемиді, яғни $d\sigma/dc < 0$, мұндай жағдайда Гиббс теңдеуіне сәйкес $\Gamma > 0$, адсорбция оң, яғни көлемдік фазаға қарағанда беттік қабаттағы заттың концентрациясы артық болады.

Ерігенде беттік керілуді өсіретін заттар II типтес қисықтарды береді және беттік-инактивті заттар (БИАЗ) деп аталады. Бұл топқа электролиттердің ерітінділері – қышқылдар, негіздер, тұздар, яғни суда иондарға ыдырайтын және полярлығы суға қарағанда жоғары заттар жатады. Мұндай заттар үшін $d\sigma/dc > 0$, және Гиббс теңдеуіне сәйкес $\Gamma < 0$, яғни адсорбция теріс.

Гиббс теңдеуі бойынша БАЗ-дар беттік қабатта шоғырланып, БИАЗ-дар қабаттан шығарылады.

Тұрақты температурада беттік керілудің ерітіндінің концентрациясына тәуелділігін *беттік керілудің изотермасы* деп атайды. БАЗ-дың аз концентрацияларында беттік керілу күрт өзгереді, концентрацияның артуымен қисық көлбеу түседі. Жоғары концентрацияларда еріткішке қарағанда беттік керілу екі есе азаю мүмкін.

Әртүрлі беттік-активті заттардың тиімділігін бағалап, салыстыру үшін арнайы сандық сипаттама ретінде *беттік активтілікті* қолданады, оны Гиббстің құрметіне g деп белгілеп, келесі математикалық өрнекпен анықтайды:

$$g = \left(\frac{d\sigma}{dc} \right)_{c \rightarrow 0}.$$

Беттік-активті заттардың гомологтық қатарларында беттік активтілік өсіп, келесі заңдылық орындалады: беттік-активті заттың молекуласындағы көмірсутекті радикалдың бір CH_2 -тобына ұзаруы гомологтың беттік активтілігінің 3-3,5 есе артуына әкеледі. Бұл заңдылық эмпирикалық жолмен ашылып, *Дюкло-Траубе ережесі* деп аталады.

Беттік-активті заттар (БАЗ) деп фазалар шекарасында адсорбцияланып, осы шекараның беттік керілуін (σ) төмендететін заттарды атайды.

Беттік-активті заттардың құрылымы дифильді болады, яғни олардың молекулалары полярлы және полярлы емес бөліктерден тұрады. Полярлы бөліктер жақсы гидраттанатын, дипольдік моменті жоғары топтардан, алполярлы емес бөліктер көп жағдайда әр түрлі көмірсутек радикалдар немесе олардың туындыларынан құралады.

Жалпы жағдайда молекуласында гидрофильді және гидрофобты бөлшектері бар кез келген химиялық қосылыс беттік-активті болу керек. Бірақ олардың тек кейбіреулері ғана практикада эффективті көбік түзгіш, жуғыш заттар, эмульсиялар мен көбіктердің тұрақтандырғышы бола алады.

Беттік-активті заттардың қолданылуының күннен-күнге өсуіне байланысты ғылымның әртүрлі саласында және технологияда олардың физика-химиялық қасиеттерінің зерттеу қажеттілігі айқындалып келеді.

Осыған орай беттік-активті заттарды басқа заттардан мына қасиеттері бойынша ерекшелеуге болады:

1. Бөлу шекарасында адсорбциялану және бағытталу нәтижесінде сұйытылған ерітінділерде беттік және фазааралық керілуді төмендетуге қабілеттілігі;
2. Ерітінділерде молекулалық күйдегі максималды мүмкін концентрациясы шамасының төмендігі;
3. Критикалық мицелла түзу концентрациясы (КМТК) деген белгілі бір концентрациядан асқанда жүйенің еркін энергиясы төмендеуінің нәтижесінде мицеллалар түзуі;

4. Мицеллалар ішінде кейбір суда ерімейтін заттардың соллюбилизациялануы.

Бірақ БАЗ-дардың физика-химиялық қасиеттерін сөз етуден бұрын олардың классификациясына тоқталған жөн.

БАЗ-дарды бірнеше көрсеткіштер бойынша жіктейді, олардың негізгілері:

- полярлы және полярлы емес еріткіштердегі ерігіштігі;
- судағы диссоциациясы;
- молекулалық массасы;
- ерітіндіде агрегацияға бейімділігі;
- шығу тегі (синтетикалық немесе табиғи);
- әрекет етуінің физика-химиялық механизмдері;
- биологиялық ыдырағыштығы.

Негізгі жіктелуі судағы диссоциациясы бойынша бірнеше топтарға жіктеледі: ионды және ионды емес беттік активті заттар.

Полярлы және полярлы емес сұйықтықта ерігіштігі бойынша жіктелуі:

- Суда ериді, полярлы емес сұйықтықта ерімейді;
- Суда ерімейді, полярлы емес сұйықтықта ериді;
- Суда да, полярлы емес сұйықтықта да ериді.

Су кермектілігіне қатысты БАЗ сезімталдығы мына қатар бойынша өзгереді:

Карбоксилаттар > фосфаттар > сульфаттар, сульфонаттар

Молекулалық массасы бойынша **жоғары және төмен молекулалық** деп бөлінеді.

Шығу тегі бойынша **табиғи және синтетикалық** деп бөлінеді.

Мицелла түзгіштігі бойынша **мицелла түзетін және мицелла түзбейтін** болып бөлінеді.

Биоыдырағыштығы бойынша **биоыдырайтын және биоыдырамайтын** болып бөлінеді.

Фазааралық қабаттағы **физика-химиялық ықпалы** бойынша:

- Жұқтырғыштар мен көбік түзгіштер;
- Диспергаторлар;
- Тұрақтандырғыштар;
- Жуғыш заттар деп бөлінеді.

Иондық беттік активті заттар **анионактивті, катионактивті** және **амфотерлі** болып бөлінеді. Анионактивті БАЗ-дар, аталуына сәйкес, суда беттік активті анионға және металл (немесе сутек) иондарына ыдырайды.

Катионактивті БАЗ-дар, өз кезегінде, су ерітінділерінде беттік-активті катионға диссоциацияланады, мысалы, төртіншілік аммоний негіздерінің тұздары.

Амфотерлік БАЗ-дар қышқылдық және негіздік қасиеттерге ие заттар, мысалы, әртүрлі белоктар. Олар ортаның рН көрсеткішіне сәйкес оң немесе теріс зарядталады. рН мәні өзгергенде ортадағы H^+ - иондар концентрациясы біртіндеп өзгеруіне байланысты рН-тың белгілі бір мәнінде қарама қарсы зарядталған топтар саны теңеседі.

Иондық емес беттік-активті заттар қышқылдық та, сілтілік те орталарда еритін, бірақ суда диссоциацияланбайтын заттар. Жалпы формуласы $R-X(CH_2CH_2O)_nH$, мұндағы R – алкил, ал X – оттегі, азот, күкірт атомы немесе $-COO^-$, $-CONH$, $-C_6H_4O-$ сияқты функционал тобы болуы мүмкін. Олар этилен оксидінің құрамында жылжымалы сутек атомы бар ұзын көмірсутек радикалды заттарға қосылуы нәтижесінде алынады.

Қорытынды:

Газ-сұйықтық бөліну шекарасындағы адсорбция: Бұл құбылыс сұйық пен газдың шекарасында зат молекулаларының жинақталуын сипаттайды. Адсорбция нәтижесінде жүйенің еркін энергиясы азаяды және бұл құбылыс беткі керілумен тығыз байланысты. Ерітіндідегі зат концентрациясы артқан сайын, олардың бөліну шекарасында жинақталуы да өзгереді. Гиббс теңдеуі адсорбция мен беттік керілу арасындағы байланысты сипаттайды. Теңдеу арқылы ерітіндідегі концентрация өзгерісіне қарай адсорбция шамасын есептеуге болады. Ол беттік-активті заттардың беттегі шоғырлануын сандық түрде бағалауға мүмкіндік береді. Беттік активтілік дегеніміз — заттың ерітіндідегі молекулаларының газ-сұйық бөліну шекарасында жинақталу қабілеті. Дюкло-Траубе ережесі бойынша көмірсутек тізбегі ұзара келе беттік активтілік артады, бұл әсіресе гомологтық қатардағы заттарда байқалады. Газ-сұйық бөліну шекарасындағы адсорбция мен беттік активті заттардың қасиеттері коллоидтық және физикалық химияда, сондай-ақ өнеркәсіпте маңызды рөл атқарады. Бұл процестерді түсіну — жүйелердің тұрақтылығын, құрылымын және функцияларын басқаруға мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Газ-сұйықтық бөліну шекарасындағы адсорбция дегеніміз не? Ол қандай құбылыстармен байланысты?
2. Адсорбция процесі жүйенің беттік керілуіне қалай әсер етеді?

3. Гиббстің адсорбциялық теңдеуі қалай жазылады? Оның әрбір шамасы нені білдіреді?
4. Гиббс теңдеуі арқылы қандай шамалар арасындағы байланыс анықталады?
5. Беттік активтілік дегеніміз не? Оны қалай анықтауға болады?
6. Дюкло-Траубе ережесінің мәні неде? Бұл ереже қандай молекулаларға қатысты қолданылады?
7. CH_2 – топтары саны артқанда беттік активтілікке қандай әсер етеді?
8. Беттік-активті заттар (БАЗ) дегеніміз не? Олар не үшін қолданылады?

Дәріс 6

Қатты дене – сұйықтық шекарасындағы адсорбция

Дәрістің жоспары:

1. Бейэлектролиттердің адсорбциясы (молекулалық адсорбция)
2. Электролиттер адсорбциясы (иондар адсорбциясы)
3. Ион алмасу адсорбциясы

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге бейэлектролиттер мен электролиттердің адсорбциялық қасиеттері туралы терең білім беру. Молекулалық және иондық адсорбция механизмдерін салыстыра отырып түсіндіру, ион алмасу адсорбциясының ерекшеліктерін ашу. Әртүрлі заттардың беткі қабаттарда адсорбциялану ерекшеліктерін қарастырып, олардың практикалық қолданыстардағы (мысалы, су тазарту, ионалмастырғыштар, катализ) маңыздылығын түсіндіру. Студенттердің коллоидтық химиядағы адсорбциялық құбылыстар жөніндегі білімін нығайту.

Фазаларды бөлу беттерде барлық жүйенің қасиеттері өзгереді. Әсіресе сұйықтықтардың қатты беттің маңайындағы қабаттарының қасиеттері айтарлықтай өзгереді, себебі мұнда фазааралық әрекеттесулер орын алып, таза сұйықтықтардың автоадсорбциясы жүреді.

Адсорбция дегеніміз екі фазаның жанасу шегіндегі заттар концентрациясының өздігінен өзгеруі немесе әдетте біреуі қатты зат болып келетін екі фазаның жанасу шегіндегі беттік қабаттама бір фаза концентрациясының жоғарылауы.

Сұйықтықтардың аз сығылуына қарамастан, тығыздықтың өзгеруі (көбінесе артуы) кейде ондық пайызға және бірнеше (3-5) молекулалық диаметрге дейін жетеді. Сұйықтықтардың басқа да қасиеттері – тұтқырлық,

меншікті және мольдік энтальпия, энтропия, кату температурасы және т.б. қасиеттері де өзгеру мүмкін.

Сұйықтық неғұрлым полярлы болса, соғұрлым оның шекаралық қабаттағы құрылымы көлемді фазаға қарағанда күштірек өзгереді.

Сұйық фаза бір (таза сұйық) немесе бірнеше (ерітінді) компоненттен тұрады. Сондықтан, автоадсорбцияның маңызы үлкен. Автоадсорбцияның зерттеуі жалпы теориялық заңдылықтарды орнатуға мүмкіндік туғызады.

Ерітінділер адсорбциясының практикалық маңызы зор, себебі сұйықтықтарды тазалау мақсатына байланысты.

Ерітінділер адсорбциясын адсорбат бойынша жіктеп, бейтарап молекулалардың (бейэлектrolиттер) және иондардың (электrolиттердің) адсорбциясына бөледі.

Бейэлектrolиттердің адсорбциясы (молекулалық адсорбция)

Оң адсорбция кезіндегі адсорбенттің ерітіндіден молекулалық адсорбцияланған заттың мөлшері.

$$a = \frac{(C_0 - C_1) \cdot V}{m} \cdot 1000$$

C_0 - және C_1 адсорбенттің бастапқы және тепе-теңдік концентрациясы, моль/л;

V -адсорбцияға түсетін ерітіндінің көлемі, л;

m - адсорбенттің массасы, г.

1000-ауыстыру коэффициенті

Сұйықтықтар (бейэлектrolиттер) адсорбциясының екі заңдылығын қарастырайық.

Бірінші заңдылық ерітіндінің адсорбция процесіне қатысты *Дюкло-Траубе ережесін* қолдану мүмкіндігіне байланысты. Гомологтық қатарда молекулалық массасы үлкен адсорбаттың адсорбциясы басым жүреді. Жоғары дисперсті жіңішке кеуекті жүйелер үшін Траубе ережесінің кері орындалуы байқалады: адсорбат молекуласының ұзындығының артуымен адсорбция азаяды.

Екінші заңдылық полярлыққа байланысты және беттік қабаттың құрылымын анықтайды. Бұл заңдылық әдетте *Ребиндердің полярлықтарды теңестіру ережесі* деп аталады. Ереже бойынша, *адсорбция процесі фазалардың полярлықтарын теңестіру бағытында жүреді*. Полярлықтардың бастапқы айырмашылығы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым адсорбция жақсы жүреді.

Ребиндердің полярлықтарды теңестіру ережесі:

Адсорбция процесі фазалардың полярлықтарын теңестіру бағытында жүреді.

Мысалы, сірке қышқылының судағы ерітіндіден адсорбциялау үшін полярсыз адсорбент – көмірді қолдану керек. Ал оның бензолдағы ерітіндісінен адсорбциялау үшін полярлы адсорбентті – мысалы, силикагельді алу керек. Егер судағы ерітінді үшін силикагельді алсақ, полярлы су молекулалары адсорбцияланады.

$$\varepsilon_A < \varepsilon_{BA3} < \varepsilon_B \text{ немесе } \varepsilon_A > \varepsilon_{BA3} > \varepsilon_B.$$

Электролиттердің адсорбциясы (иондық адсорбция)

Ерітіндідегі иондар электролиттік зарядтарды тасымалдайды, сондықтан иондық адсорбция кезінде беттік қабатта зарядтар қайта таралып, электрлік өріс пайда болады.

Мысалы көлемдік сұйық фазадан катиондар қатты бетке ауысады, нәтижесінде бет – оң, ал сұйық қабат теріс зарядталып, беттік қабатта қос электрлік қабат (ҚЭҚ) түзіледі. Иондардың адсорбциясы ҚЭҚ-тың түзілуіне байланысты, сондықтан ҚЭҚ-тың түзілуі мен қасиеттерін қарастырайық.

Беттегі ҚЭҚ пайда болуы иондардың бір фазадан екінші фазаға ауысуына, яғни шекаралық фазалардағы компоненттің химиялық потенциалдарының айырымына байланысты. Иондар химиялық потенциалы μ үлкен фазадан химиялық потенциалы аз фазаға ауысады. Нәтижесінде фазаларды бөлу шекарасында потенциалдар айырымы жойылып, иондардың ауысуы тоқтайды.

Химиялық потенциалдар қатынасына байланысты иондар ерітіндіден бетке немесе беттен ерітіндіге ауысады. Нәтижесінде бетте қарсы зарядталған иондармен теңесетін артық заряд пайда болып, ҚЭҚ түзіледі. Яғни ҚЭҚ екі жолмен түзілуі мүмкін.

Беттік диссоциациясы

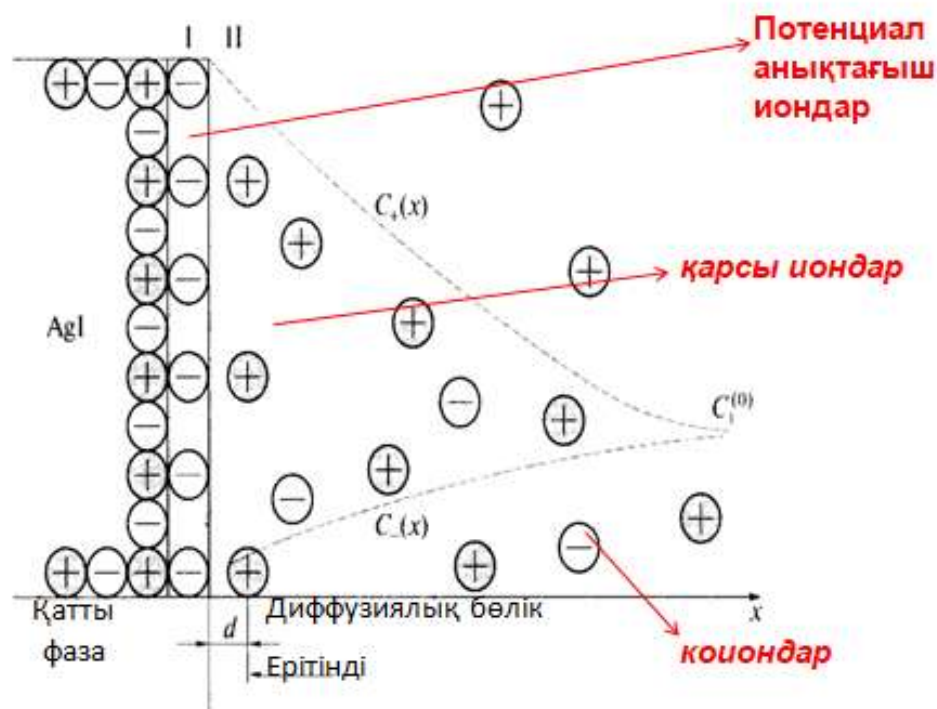
Бұл механизм, мысалы, судағы силикат бөлшектеріне тән. SiO_2 сумен әрекеттескенде кремний қышқылы түзіліп, иондарға ыдырайды (диссоциацияланады): Протондар суға ауысады, SiO_3^{2-} аниондары қатты бөлшектердің бетінде қалып, оларға теріс заряд береді, яғни SiO_2 беті теріс зарядталады.

Иондық адсорбция. Мұндай процесс, мысалы AgI коллоидтық ерітіндісінде (золинде) жүреді.

Панет пен Фаянстың ережесі бойынша кристалдың торына тек сол кристалды түзетін иондар мен атомдар ғана орналасады. Мысалы, AgI кристаллы, KI - ерітіндісінде болса, онда бетке I ионы адсорбцияланады.

Егер AgI кристаллы AgNO_3 – ерітіндісінде болса, онда Ag^+ ионы адсорбцияланады.

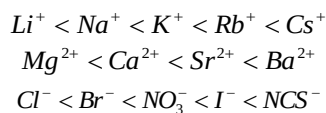
Қос электрлік қабаттың құрылымы



Ион алмасу адсорбциясы

Иондық адсорбция кезінде ерітінді мен адсорбент бетіндегі иондардың арасындағы электрстатикалық тартылу мен тебісу күштері шешуші роль атқарады. Сондықтан, иондардың адсорбциясында келесі заңдылықтар орындалады:

1. Иондардың зарядтары бірдей болғанда, олардың адсорбциялық қабілеті иондық радиустың (r_i) артуымен күшейеді, себебі ион радиусы неғұрлым үлкен болса, соғұрлым ион сумен аз гидраттанады. Ионның гидраттық қабаты оның тартылуын азайтып, адсорбциялық қабілеті бойынша иондар мынадай қатарларға орналасады:



2. Зарядының артуымен иондардың адсорбциялық қабілеті артады, себебі олардың қатты беттегі қарсы иондарға электрстатикалық тартылуы күшейеді. Ион зарядының әсерін келесі қатар көрсетеді:



Иондық адсорбцияның маңызды түрінің бірі – ион алмасу.

Ион алмасу адсорбент бетіндегі ҚЭҚ құрылымына тәуелді, электрлік қабаттың қозғалмалы иондары ерітіндідегі таңбасы сәйкес келетін иондармен алмасады.

Ион алмасуға қабілеттілік көрсететін және иондарды адсорбциялау үшін қолданылатын заттар *ион алмастырғыштар* немесе *иониттер* деп аталады.

Иониттер табиғаты бойынша *табиғи және синтетикалық*; құрамы бойынша – *органикалық және бейорганикалық*; алмасатын иондардың таңбасы бойынша – *катионит; анионит және амфолиттерге* бөлінеді.

Қорытынды:

Бейэлектролиттер адсорбциясы кезінде бейтарап молекулалар адсорбент бетінде жиналады. Бұл процесс көбінесе **Ван-дер-Ваальс күштері немесе сутектік байланыстар** арқылы жүзеге асады. Молекулалық адсорбция физикалық сипатта болып, температура мен молекула полярлығы сияқты факторларға тәуелді болады. Электролит ерітінділеріндегі иондар адсорбциясы иондардың электрлік тартылыс күштері арқылы жүзеге асады. Бұл кезде қатты фазаның бетінде иондар жинақталып, беттік заряд қалыптасады. Негізінен, иондар адсорбциясы селективті түрде жүреді – яғни, белгілі бір иондар артық адсорбциялануы мүмкін. Бұл процесс иондардың қатты фазадағы иондармен орын алмасу арқылы жүруімен сипатталады. Ион алмастырғыштар ретінде арнайы қатты заттар (мысалы, цеолиттер, ион алмасатын шайырлар) қолданылады. Бұл әдіс **суды тазарту, металл иондарын бөлу, биохимиялық заттарды концентрлеу** сияқты салаларда маңызды рөл атқарады. **Жалпы алғанда**, адсорбцияның бұл түрлері заттардың беттік құбылыстар арқылы өзара әрекеттесуін сипаттайды және оларды түсіну арқылы көптеген өндірістік және ғылыми міндеттерді шешуге болады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Бейэлектролит дегеніміз не? Молекулалық адсорбция қандай күштердің әсерінен жүреді?

2. Молекулалық адсорбция қай кезде қайтымды болуы мүмкін?

Электролиттердің адсорбциясы қандай бөлшектер арқылы жүзеге асады?

4. Иондар адсорбциясы кезінде адсорбент бетінде қандай өзгеріс жүреді? Иондар адсорбциясының селективтілігі дегеніміз не?

Ион алмасу адсорбциясы қалай жүзеге асады? Ион алмасу реакцияларының ерекшеліктері қандай?

6. Бұл адсорбция түрінде қандай заттар ион алмастырғыш ретінде қолданылады?

7. Ион алмасу адсорбциясының қай салаларда маңызы зор?

Дәріс 7

Дисперстік жүйелердің электрбеттік құбылыстары

Дәрістің жоспары:

1. Бірінші текті электркинетикалық құбылыстар
2. Екінші текті электркинетикалық құбылыстар
3. Электркапиллярлық құбылыстар. Липпман теңдеуі

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге электркинетикалық құбылыстардың мәнін, түрлерін және олардың физика-химиялық негіздерін түсіндіру. Бірінші және екінші текті электркинетикалық құбылыстардың (электрофорез, электроосмос, струйлық потенциал және т.б.) айырмашылықтары мен қолданылу салаларын ашу. Электркапиллярлық құбылыстардың теориялық негізін қарастырып, Липпман теңдеуінің маңызын және практикалық қолданыстарын түсіндіру. Электркинетикалық құбылыстардың зерттеу әдістерін меңгерту арқылы студенттердің коллоидтық жүйелердегі процестерді терең түсіну қабілетін қалыптастыру.

Сұйық және қатты бөлшектердің беттеріндегі электрлік зарядтардың әсерінен жүретін негізгі құбылыстарды қарастырайық.

Беттік зарядтың әсерінен дисперстік бөлшектер не дисперсиялық орта электр өрісінде белгілі бір бағытта (анодқа не катодқа қарай) қозғалуы мүмкін. Мұндай құбылыстарды электркинетикалық құбылыстар деп атайды.

Дисперстік бөлшектердің беттеріндегі біртекті заряд олардың электрстатикалық (кулондық) тебісуіне әкеліп, бөлшектердің бір біріне жақындауы мен жабысуына кедергі жасайды. Сондықтан электрлік заряд дисперсті жүйелердің агрегаттық тұрақтылығын қамтамасыз етеді.

Электрлік зарядтар сұйықтықтардың беттік керілуі мен электролиттер ерітінділері мен қатты денелердің шекарасындағы беттік энергияның азайтады. Бұл құбылысты электркапиллярлық эффектсі деп атайды.

Электркинетикалық құбылыстар

Дисперсті жүйені электр өрісіне орналастырса, бөлшектер қарсы зарядталған электродқа қарай қозғала бастайды; мұндай қозғалысты *электрофорез* деп атайды.

Электр өрісінің әсерінен кеуекті материалдардан сұйық дисперсиялық ортаның ағуы; мұндай ағу *электроосмос* деп аталады.

Ылайлану шекарасының уақытқа байланысты жылжуы бойынша дисперстік бөлшектердің жылдамдығын (v) анықтауға болады. Негізгі теориялық мақсат – электродтардағы кернеуге (U) байланысты электрофорез жылдамдығы мен бөлшектердің электркинетикалық потенциалын (ζ) есептеу.

$$\upsilon = \frac{E \zeta \varepsilon \varepsilon_0}{\eta}$$

Бірақ электросмоста кеуекті кеңістіктің күрделілігіне байланысты электр өрісінің кернеулегін $E = U/L$ есептеу қиын, себебі L қашықтығы электродтар арасындағы қашықтыққа сәйкес келмеуі мүмкін. Сондықтан жоғары теңдеуін келесі күйде жазған қолайлы:

$$\upsilon = \frac{\zeta \varepsilon \varepsilon_0 I}{\kappa \eta}$$

Ағу потенциалы. 1859 жылы кеуекті диафрагмадан (немесе жеке капиллярдан) суды фильтрлегенде оның екі шетінде потенциалдар айырымы пайда болатынын және бұл айырым судың қысымына пропорционал екенін Квинке көрді (46-сурет). Осындай эффект сұйықтық шыны капилляр бойымен аққанда да байқалады. Мұндай электросмосқа кері капиллярлық құбылыс *ағу потенциалы* не *Квинке эффектісі* деп аталады.

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \Delta p}{\eta \kappa}$$

Шөгү потенциалы. Бұл электрофорезге кері құбылысты Дорн 1878 жылы ашты. Судағы кварц бөлшектері шөккенде әртүрлі биіктікте орналасқан электродтардың арасында потенциалдар айырымы пайда болады. Бұл құбылыс *шөгү* не *седиментация потенциалы* немесе *Дорн эффектісі* деп аталады.

ҚЭҚ түзілгенде $x \ll \Delta$ қашықтықтағы қарсы иондар бөлшекпен бірге қозғалып, ыдыстың түбінде жиналған тұнбада, қарсы иондардың жеткіліксіздігі байқалады. Нәтижесінде сұйық дисперсиялық ортаның жоғарғы және төменгі қабаттарының арасында потенциалдар айырымы (U) және төменнен жоғарыға қарай бағытталған электр тоғы пайда болады. Динамикалық тепе-теңдіктегі жағдайда:

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 r^3 (\rho_d - \rho_0) g v h}{3 \eta \kappa}$$

Дененің беттік керілуінің оның зарядына тәуелділігін бейнелейтін қисық электрkapиллярлық қисық деп, ал осы қисықпен сипатталатын құбылыстар электрkapиллярлық құбылыстар деп аталады.

$$d\sigma / d\varphi = -q_s$$

Липпманның бірінші теңдеуі

$$\frac{d^2 \sigma}{d \varphi^2} = -C$$

Липпманның екінші теңдеуі

Электрkapиллярлық құбылыстар

Беттік активтік аниондар бетке адсорбцияланып тек фазааралық керілуді төмендетіп ғана қоймай, нольдік заряд нүктесінің потенциалының мәнін одан әрі терісірек етеді.

Беттік активтік катиондар адсорбцияланғанда (Th^{+4} , Al^{+3} және т.б.) керісінше тәуелділікті байқауға болады, яғни беттік активтік катиондар нольдік заряд нүктесінің электрлік потенциалының мәнін оңырақ жағына қарай ығыстырады.

Қорытынды:

Электркинетикалық құбылыстар – дисперстік жүйелердің электр өрісінде жүретін қозғалыс және потенциалдармен байланысты процестер жиынтығы. Бірінші текті электркинетикалық құбылыстар – жүйеде потенциал айырмасы әсерінен болатын бөлшектердің немесе сұйық фазаның қозғалысы (мысалы, электрофорез және электроосмос). Екінші текті электркинетикалық құбылыстар – керісінше, дисперстік жүйеде бөлшектердің немесе фазалардың қозғалысы нәтижесінде электр тогының пайда болуын сипаттайды (мысалы, стриминг потенциалы және фильтрациялық потенциал). Бұл құбылыстар дисперстік жүйелердің электрлік қасиеттерін тереңірек түсінуге мүмкіндік береді. Электрkapиллярлық құбылыстар – қатты және сұйық фазалар шекарасындағы электр өрісінің әсерінен болатын беттік керілу өзгерісімен байланысты. Бұл құбылысты Липпман теңдеуі сипаттайды, ол беттік керілудің электрод потенциалына тәуелділігін көрсетеді. Жалпы алғанда, бұл құбылыстар коллоидтық химия мен материалтану, биофизика, нанотехнология, электрохимиялық құрылғылар салаларында кеңінен қолданылады.

Пысықтау сұрақтары:

1. Негізгі электркинетикалық құбылыстарды атаңыз.
2. Бірінші және екінші электркинетикалық құбылыстарды сызбалар арқылы түсіндіріңіз.
3. Электрkapиллярлық құбылыстарға сипаттама беріңіз.
4. Электрkapиллярлық қисықтарға БАЗ-дың әсерін сипаттаңыз.
5. Электрkapиллярлық құбылыстарды Липпман теңдеуі арқылы түсіндіріңіз.
6. Осы құбылыстардың практикалық маңыздылығын келтіріңіз.

Дәріс 8

Фазалардың жанасу шекарасындағы қос электр қабат (ҚЭҚ) және электркинетикалық құбылыстар

Дәрістің жоспары:

1. Фазалардың жанасу шекарасындағы қос электрлік қабат
2. Гельмгольц, Гуи-Чепман және Штерн теориялары
3. Электркинетикалық потенциал
4. Беттің қайта зарядталуы
5. Гельмгольц-Смолуховский теңдеуі

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге фазалардың жанасу шекарасында түзілетін қос электрлік қабаттың физика-химиялық табиғатын түсіндіру, оның құрылымын сипаттайтын негізгі теориялармен (Гельмгольц, Гуи-Чепмен және Штерн модельдері) таныстыру. Электркинетикалық потенциал ұғымын енгізу арқылы беттердің электрлік қасиеттерін сипаттау және олардың қайта зарядталу механизмдерін түсіндіру. Сонымен қатар, Гельмгольц–Смолуховский теңдеуінің туындау принципін, оның электрокинетикалық құбылыстарды сипаттаудағы рөлін көрсету.

Көптеген дисперсті бөлшектердің беттерінде электрлік заряд болады. Дисперсті жүйелердегі құбылыстардың көпшілігі осындай беттік зарядтарға байланысты болғандықтан, оларды электрбеттік құбылыстар деп атайды.

Дисперстік фаза мен дисперсиялық ортаның шекарасындағы иондардың таралуы барлық электрбеттік құбылыстарда негізгі роль атқарады. Осы аймақтағы катиондар мен аниондар екі бөлек қабатқа бөлініп, қос электрлік қабат (ҚЭҚ) түзеді. Фазалардың жанасу шекараларындағы қос электрлік қабаттың құрылымы мен қасиеттерінің коллоидтық химиядағы маңызы зор.

Қос электрлік қабаттың теориялары

Гельмгольц теориясы. Қос электрлік қабаттың алғашқы теориясын 1879 жылы Гельмгольц ұсынды. Ол кезде ерітінділерде иондар болатынынан беймәлім болған, сондықтан Гельмгольц ҚЭҚ-ты жазық конденсатор ретінде қарастырған. Оның сыртқы қабаты ерітіндіде молекулалардың өлшемдеріне сәйкес қашықтықта бетке параллель орналасады.

Жазық конденсатордың теориясына сәйкес, ҚЭҚ-тың потенциалы (φ) конденсатордың жазықтықтар арақашықтығының (x) артуымен сызықты күйде азаяды. Гельмгольц теориясының кемшіліктері келесіде: теория

электркинетикалық құбылстарды түсіндіре алмады және ҚЭҚ-тың қалыңдығы молекулалық өлшемдерден үлкен болды.

Гуи-Чепменнің классикалық теориясы. Гуи (1910 ж.) және Чепмен (1913 ж.) теориясы ҚЭҚ-тың сыртқы иондары (қарсы иондар) қозғалмалы деген ілімге негізделген. Қарсы иондардың бетке электрстатистикалық (кулондық) тартылуы және коиондардың (бетпен бірдей зарядталған иондардың) беттен тебілуі иондардың жылу қозғалысымен (диффузиямен) және беттік потенциалмен анықталады.

Бұл теория бойынша, ҚЭҚ-тың қарсы иондарының концентрациясы беттен алшақтаған сайын азайып, диффузиялық қабат түзіледі деп жорамалданады. Бұл ҚЭҚ-тың қалыңдығының тәжірибелік мәнінің молекулалық өлшемдерден үлкен болатынын түсіндірді. Теория ұсынған теңдеулер заряд тығыздығының потенциал мен электролит концентрациясына тәуелділігін дұрыс бейнеледі, бірақ кейбір жағдайда тәжірибелік мәліметтерге сәйкес келмеді. Мұның себебі теорияның классикалық нұсқасында иондар бетке шексіз жақындай алатын нүктелік заряд ретінде қарастырылған.

Штерннің теориясы. 1924 ж. Штерн ҚЭҚ теориясына жаңадан иондардың өлшемдері мен спецификалық адсорбциясы туралы екі түсінік енгізді. Ішкі және сыртқы қабат иондарының өлшемдерімен анықталатын d шамасынан артық қарсы иондар бетке жақындай алмайды. Мұндай иондар тығыз қабатты құрайды. d қалыңдығы гидратталған иондар радиустарының қосындысына және нанометрдің ондық үлесіне тең. Қалған иондар диффузиялық қабатта болады. Потенциал тығыз қабатта сызықты, ал диффузиялық қабатта экспоненциалды түрде азаяды. Сонымен қатар Штерннің теориясы көп валенттік иондар, бояғыштардың иондары, алкалоидтар мен БАЗ-дардың ерекше адсорбциясын қарастырды.

Электркинетикалық потенциалға әртүрлі факторлардың әсерлері

Қос электрлік қабатқа көрсететін әсері бойынша электролиттерді екі топқа: индифференттік және индифференттік емес деп бөледі.

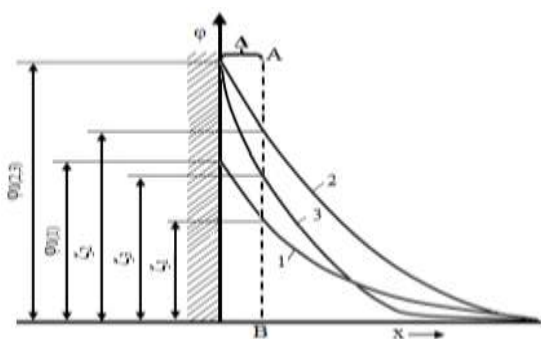
- 1 Индифференттік электролиттердің әсерлері;
- 2 Индифференттік емес электролиттердің әсерлері;
- 3 Ортаның рН-ның әсері;
- 4 Коллоидтық жүйенің концентрациясының әсері;
- 5 Температураның әсері;
- 6 Дисперсиялық ортаның табиғатының әсері.

Индифференттік электролиттер дегеніміз иондары қатты бөлшектің құрамына кірмейтін электролиттер.

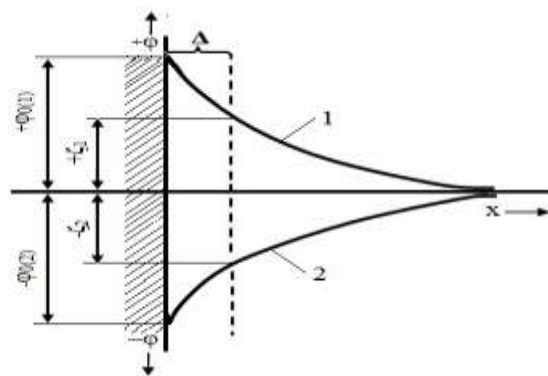
Осындай индифференттік электролиттерді жүйеге енгізгенде мынандай екі түрлі жағдай болу мүмкін.

Жүйеге енгізген электролиттің иондарының бірі жүйедегі қарсы иондармен бірдей болуы мүмкін. Бірінші жағдайды Штерн теориясын қарастырғанда айттық. Онда қос қабаттың тығыздалуының (қысылуының) нәтижесінде ξ -потенциалы азаяды. ξ -потенциалының кеміп 0-ге тең болғандағы жағдайды жүйенің **изоэлектрлік жағдайы** деп атайды.

Жүйеге енгізген электролиттің иондары жүйедегі электролит-стабилизатор иондарынан басқаша болуы мүмкін. Екінші жағдайда коллоидтық бөлшектің қарсы иондары енгізген электролит иондарымен алмасады, әрине таңбасы бірдей иондар және эквивалентті мөлшерде. Иондардың алмасуы, егер таңдамалы (спецификалық) адсорбция болмаған жағдайда жақсы болады.



Индифференттік электролиттердің әсерлері



Индифференттік емес электролиттердің әсерлері

Электрфорез және электросмос құбылыстарын сандық түрде сипаттау

Гельмгольц оның теориясын ары дамытып электркинетикалық құбылыстарды сандық түрде түсіндірді. Гельмгольц электркинетикалық құбылыстарды түсіндіргенде мынандай жағдайды еске алды:

1. Қатты дене мен сұйықтық беттерінің зарядтары қарама-қарсы және бір-біріне параллель орналысып қос электрлік қабат түзеді.
2. Қос электрлік қабаттың қалыңдығы молекулалық шамаға шамалас.
3. Электркинетикалық құбылыстар кезінде қатты фаза бетінде болатын сұйықтық жылжымайды да, ал қалған сұйықтық жылжиды және оған кәдімгі сұйықтыққа қолданылатын үйкелу заңын қолдануға болады.
4. Электркинетикалық құбылыстар кезінде сұйықтықтардың ағуы ламинарлық түрде болады және оны кәдімгі гидродинамикалық тендеулермен сипаттауға болады.
5. ҚЭҚ - жазық параллельді конденсатор сияқты қарастыруға болады.
6. Зарядтардың қос электрлік қабатта орналасуы сыртқы электр өрісіне байланыссыз болады.
7. Қатты фаза - диэлектрик, ал сұйық фаза тоқ өткізетін фаза болады.

$$U = \frac{\varepsilon \cdot \xi \cdot H}{4\pi\eta}$$

Гельмгольц-Смолуховский теңдеуін ξ - потенциалы бойынша шешсек, былайша жазуға болады:

$$\xi = \frac{4 \cdot \pi \cdot \eta \cdot U}{\varepsilon \cdot H}$$

Гельмгольц-Смолуховский теңдеуі

Көптеген зольдердің эксперимент арқылы анықталған электркинетикалық ξ -потенциалының мәні әдетте 20 мен 90 мВ аралығында болады.

Қорытынды:

Фазалардың жанасу шекарасындағы электрқосқабатты қабат (ҚЭҚ) – дисперстік жүйелер мен коллоидты бөлшектердің тұрақтылығын, олардың өзара әрекеттесуін және электркинетикалық құбылыстарды түсіндіретін маңызды құрылым. ЭҚҚ бет пен ерітінді арасындағы зарядтардың өзара әсері нәтижесінде пайда болады және бірнеше теориялық модельдермен (Гельмгольц, Гуи-Чепмен, Штерн) сипатталады. Электркинетикалық құбылыстар (электрофорез, электроосмос, седиментация және ағыспен потенциал тудыру) ҚЭҚ-тың болуына негізделген және жүйенің зета-потенциалына тәуелді. Бұл құбылыстар сұйықтықтардағы бөлшектердің қозғалысын сипаттайды және әртүрлі салаларда (медицина, тағам өндірісі, фармацевтика, нанотехнология) кеңінен қолданылады.

ҚЭҚ-тың терең түсінігі дисперстік жүйелердің тұрақтылығын басқаруға, жаңа материалдар әзірлеуге және беттік құбылыстарды тиімді бақылауға мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Қосэлектрлік қабат дегеніміз не? ҚЭҚ қандай бөліктерден тұрады?
2. Штерн теориясының Гельмгольц пен Гуи–Чепмен теорияларынан ерекшелігі?
3. Дзета-потенциал дегеніміз не және оның маңызы қандай?
4. Электрфорез және электроосмос құбылыстарының айырмашылығы неде?
5. Гельмгольц-Смолуховский теңдеуін қандай мақсатта қолданады?
6. Беттің қайта зарядталуы дегеніміз не?
7. Электркинетикалық құбылыстардың практикалық маңызы қандай салаларда қолданылады?

Дәріс 9

Дисперсті жүйелердің тұрақтылығы

Дәрістің жоспары:

1. Дисперсті жүйе тұрақтылығының негізгі түрлері
2. Тұрақтылық факторлары
3. Тұрақтылықтың ДЛФО теориясы

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге дисперсті жүйелердің тұрақтылығы ұғымын, оның негізгі түрлерін (кинетикалық және агрегаттық тұрақтылық) түсіндіру. Тұрақтылыққа әсер ететін факторларды (бөлшектердің өлшемі, заряд, концентрация, орта рН, иондық күш және температура) талдап, олардың әсер ету механизмдерін көрсету. Сонымен қатар, ДЛФО (Дерягин–Ландау–Фервей–Овербек) теориясы негізінде коллоидтық бөлшектердің арасындағы тартылу және тебілу күштері арқылы жүйенің тұрақтылығын ғылыми тұрғыда түсіндіру. Осы арқылы студенттердің коллоидтық жүйелердің тұрақтылық мәселелерін теориялық және практикалық тұрғыда талдай алу қабілетін қалыптастыру.

Дисперсті жүйенің тұрақтылығы оның негізгі екі параметрлерінің – дисперстілігі мен диффузияның нәтижесінде ортадағы тепе-теңдікті таралуының өзгермеуіне байланысты.

Термодинамикалық тұрақсыздыққа қарамастан лиофобты коллоидтар кинетикалық тұрақтылықты көрсетіп, ұзақ уақытқа дейін өзгермейді. Мұндай жүйелер метастабилді (метатұрақты) күйде болып, бөлшектердің бірігуіне кедергі жасайтын потенциалды тосқауылы өте жоғары.

Тұрақтылықтың негізгі екі түрі бар – седиментациялық және агрегаттық.

Агрегаттық тұрақтылық деп жүйенің өзінің дисперстілігі мен өзгешелігін сақтау қабілетін айтуға болады.

Седиментациялық тұрақтылық дегеніміз – ауырлық күшіне қатысты дисперстік фазаның тұрақтылығы. Бұл тұрақтылықтың бұзылуына келесі үрдістер әкелуі мүмкін:

- төмен (дөрекі) дисперсті жүйелердегі шөгу;
- дисперстік фазаның кіші бөлшектерін изотермиялық айдау арқылы ірі бөлшектерге айналдыру және олардың шөгуі;
- дисперстік фазаның коагуляциясына әкелетін бөлшектердің бірігуі.

Фазалық тұрақтылық. Көптеген жағдайда қатты дисперстік бөлшектердің құрылымы тепе-теңдіксіз болады. Мұндай жүйелерде дисперстік бөлшектердің құрылымы өзгеріп, өлшемдері өзгермейді.

Тұрақтылықтың факторларын кинетикалық және термодинамикалық деп бөледі.

1. Электрстатистикалық факторлар – беттік қабатта ҚЭҚ түзілу нәтижесінде Липпман теңдеуі бойынша фазааралық керілу төмендеуіне байланысты.

2. Адсорбциялық-сольваттық фактор Гиббс және Дюпре теңдеулеріне сәйкес дисперстік фазаның ортамен әрекеттесу нәтижесінде фазааралық керілудің төмендеуіне байланысты.

3. Энтропиялық фактор жоғарыдағы екі факторға қосымша болып дисперстік фаза броундық қозғалысқа ұшырайтын ультрамикрөгетерогенді жүйелерде пайда болады. Бұл фактор дисперстік фазаның көлемде таралуына байланысты.

4. Құрылым-механикалық фактор кинетикалық факторға жатады. Бөлшектердің бетінде серпімділігі және механикалық беріктігі үлкен пленкалардың түзілуіне байланысты. Мұндай пленкаларды бұзу үшін белгілі энергия мен уақыт қажет. Бірінші екі факторды да осы факторға жатқызуға болады, себебі олар да серпімді беттік қабаттардың пайда болуына қолайлы жағдай туғызады.

5. Гидродинамикалық факторлар ортаның тұтқырлығы мен фазалардың тығыздығының өзгеруінен коагуляция жылдамдығын төмендетеді.

6. Аралас факторлар реалды жүйелерге тән. Көбінесе, агрегаттық тұрақтылықты бірнеше факторлардың әсері қамтамасыз етеді. Жоғары тұрақтылық термодинамикалық және кинетикалық факторлар әсер еткенде байқалады, фазааралық керілудің төмендеуімен қатар бөлшектер арасындағы пленкалар құрылым-механикалық қасиеттерді көрсетеді.

Дисперсті жүйелердің тұрақтылық теориясының негізгі мәселесі дисперстік бөлшектердің бірігу себептері мен механизмін және агрегацияға кедергі жасайтын факторларды анықтауда. Мұндай теорияны гидрофобты зольдер үшін 1940 ж. Б.В. Дерягин мен Л.Д. Ландау, кейінірек 1946 ж. Э. Фервей мен Т.Овербек ұсынды. Әдебиетте бұл теория *ДЛФО теориясы* деп аталады.

ДЛФО теориясы (Б.В. Дерягин, л. д. Ландау, Е. Фервей, Дж.Овербек) коагуляция процесін Ван-дер-Ваальс тартылыс күштері мен бөлшектер арасындағы электростатикалық тартылыс күштерінің бірлескен әрекеті нәтижесінде қарастырады.

Теорияның міндеттері:

1. Электрокинетикалық потенциалдың мәні мен тұрақтылықтың арасындағы байланысты түсіндіру

2. Коагуляция механизмін түсіндіру

Шульце-Гарди ережесін теориялық тұрғыдан негіздеу.

Теорияның мәні: кез-келген бөлшектер арасында, олар жақындаған кезде, тарту және тебілу күштерінің әрекеті нәтижесінде бөлетін сұйық қабаттың ажыратушы қысымы пайда болады.

Ажыратушы қысым тартылыс күштерінің де, тебілу күштердің де әсерін ескеретін жиынтық параметр болып табылады.

Ажыратушы(π) - сұйықтың фазааралық қабатында оның жеткілікті жұқаруы кезінде пайда болатын артық қысым.

Дисперсті жүйенің түріне байланысты сұйық пленкаларды төрт топқа бөлуге болады:

- Көбік пленкалары
- Эмульсиялық пленкалар
- Қатты бөлшектердің арасындағы сұйық пленкалар.
- Жұқтырғыш пленкалар

Дерягин мектебі дамытқан тұрақтылық теориясы бойынша, ажыратушы қысым төрт қосындыдан тұрады.

- Электрстатикалық қосынды;
- Ван-дер-ваальс тартылу күштеріне байланысты молекулалық қосынды;
- Молекулалық (адсорбциялық) қабаттар айкасқанда пайда болатын ажыратушы қысымның адсорбциялық құрамшысы;
- Құрылымды құрамшысы.

Тұрақтылық шарттарын есептеу үшін *тартылу* және *тебісу* күштерінің орнына олардың энергияларын алған қолайлы.

$$U_d = - \frac{A_{12}^*}{48\pi h^2}$$

Гамакер тендеуі

$$U_e = \frac{64C_0 RT}{\kappa} \left[th \frac{ze\varphi_0}{4RT} \right]^2 \exp(-\kappa h)$$

Электрстатикалық әрекеттесу энергиясы

Қорытынды:

Дисперсті жүйелердің тұрақтылығы — бұл олардың уақыт өте келе өз құрылымын, бөлшектердің дисперсті күйін сақтай алу қабілеті. Тұрақтылықтың негізгі түрлеріне кинетикалық тұрақтылық (бөлшектердің шөгуіне қарсы тұруы), термодинамикалық тұрақтылық (энергетикалық тұрғыдан тұрақтылық), және агрегациялық тұрақтылық (бөлшектердің бірігуіне қарсы тұруы)

жатады. Тұрақтылыққа әсер ететін факторлар қатарына бөлшектердің өлшемі, концентрациясы, бөлшектер арасындағы күштер (электростатикалық және ван-дер-ваальстік), ортаның тұтқырлығы, рН мәні мен иондық күші жатады.

Дисперсті жүйелердің тұрақтылығын түсіндіруде ДЛФО теориясы маңызды рөл атқарады. Бұл теория бойынша бөлшектер арасындағы жалпы әрекеттесу күші - тартылыс (ван-дер-ваальс) пен тебілу (электростатикалық) күштерінің қосындысы. Егер тебілу басым болса - жүйе тұрақты, ал тартылыс басым болса - бөлшектер агрегацияға ұшырайды.

Сонымен, дисперсті жүйелердің тұрақтылығын қамтамасыз ету үшін осы күштердің тепе-теңдігін дұрыс басқару қажет.

Пысықтау сұрақтары:

1. Дисперсті жүйелердің қандай тұрақтылық түрлері бар?
2. Кинетикалық тұрақтылық пен агрегативтік тұрақтылықтың айырмашылығы неде?
3. Термодинамикалық тұрақтылық дегеніміз не және ол қандай жүйелерге тән?
4. Дисперсті жүйенің тұрақтылығына қандай факторлар әсер етеді?
5. Бөлшек өлшемі мен концентрациясы тұрақтылыққа қалай әсер етеді?
6. Қос электрлік қабат (КЭК) жүйе тұрақтылығына қандай рөл атқарады?
7. ДЛФО теориясының негізгі мәні неде? Бұл теорияда қарастырылатын күштер қандай?
8. Энергетикалық тосқауыл (потенциалды барьер) қандай жағдайда пайда болады және оның маңызы қандай?

Дәріс 10

Дисперсті жүйелердің құрылым түзуі мен құрылым-механикалық қасиеттері

Дәрістің жоспары:

1. Дисперсті жүйелердің құрылым түзу түрлері
2. Коагуляциялық және конденсациялық құрылымдар
3. Механикалық үлгілер
4. Дисперсті жүйелердің құрылым-механикалық қасиеттері

Дәрістің мақсаты:

Студенттерге дисперсті жүйелердің құрылым түзу ерекшеліктерін, олардың коагуляциялық және конденсациялық жолмен қалыптасу түрлерін түсіндіру. Өртүрлі механикалық үлгілер (мысалы, серпімді, тұтқыр, пластикалық

модельдер) арқылы дисперстік жүйелердің құрылым-механикалық қасиеттерін сипаттап, олардың нақты жүйелердегі практикалық маңызын көрсету. Студенттер құрылым мен жүйе қасиеттері арасындағы байланысты түсініп, құрылымды басқару жолдарын үйренуі тиіс.

Дисперсиялық ортасы сұйық дисперсті жүйеде пайда болатын құрылымның түрі агрегаттық тұрақтылығымен анықталады. Құрылымдар дисперстік фаза бөлшектерінің арасындағы тартылу не тебілу күштеріне байланысты.

Егер тартылу күштері басым болса, бірінші типтегі құрылымдар түзіліп, дисперсті жүйеде фаза бөлшектерінен тұратын үш өлшемді тор (қаңқа) пайда болады. Бөлшектер арасындағы контактілердің саны мен беріктігі құрылымның беріктігін анықтайды. Сонымен қатар, мұндай контактілердің беріктігі бөлшектер арасындағы беттік күштердің балансына тәуелді.

Егер бөлшектердің әрекеттесуі тебісу күштерімен анықталса, дисперстік фазаның белгілі концентрациясында беттік қабаттар (қос электрлік қабаттың диффузиялық бөліктері) айқасып, жүйеде екінші типтегі құрылымдар түзіледі.

Коагуляциялық құрылымдардың негізгі көрсеткіші – дисперстік бөлшектер бір-бірінен жұқа сұйық пленкалар арқылы бөлініп, бір-бірімен коагуляция-лық немесе **атомдық контактілер** арқылы бірігеді. Коагуляция-лық контактілердің механикалық беріктігі төмен. ДЛФО теориясы бойынша, жұқа сұйық пленкалар болғандықтан бөлшектер арасындағы байланыстар әлсіз молекулалық күштер арқылы түзіледі.

Конденсациялық құрылымдар **фазалық контактілер** арқылы түзіледі. Фазалық контактілердің ерекшелігі – олардың ауданы молекулалық өлшемдерден едәуір артық (үлкен) және бөлшектер арасындағы әрекеттесулер когезиялық күштермен анықталады. Осы себептен коагуляциялық контактіге қарағанда, фазалық контактілердің беріктігі жоғары болады.

Коагуляциялық құрылымдар әдетте, бос дисперстік жүйелердің агрегаттық тұрақтылығының бұзылуына және коагуляциясына байланысты.

1. Бөлшектер концентрациясының өсуі коагуляциялық құрылым беріктігінің (P) артуына әкеледі;

2. Бөлшектер формасының әсері айтарлықтай, әсіресе бөлшектер таяқша тәрізді болса. Мұндай жағдайда коагуляциялық контактілер бөлшектердің жіңішке шеттерінің арасында түзіледі. Нәтижесінде ұяшықтарында сұйық дисперсиялық орта болатын үш өлшемді құрылым («тор») түзіліп, мұндай коагуляциялық құрылымдар *гель* деп аталады.

3. Температураның артуымен коагуляция, яғни коагуляциялық құрылымның түзілуі жылдамдайды. Сонымен қатар, температураның артуымен коагуляциялық құрылымның беріктігі де азаяды, себебі жылулық тербелістердің әсерінен коагуляциялық контактілердің бір бөлігі бұзылып, олардың контактілер саны азаяды;

4. Коагуляциялық құрылымға механикалық әсер көрсетсе, бөлшектер арасындағы контактілер бұзылғандықтан құрылымның беріктігі төмендейді.

П.А.Ребиндердің ұсынуымен бірінші типтегі құрылымдарды *коагуляциялық және конденсациялық* деп бөледі.

Коагуляциялық құрылымдар. Коагуляциялық құрылымдардың негізгі көрсеткіші – дисперстік бөлшектер бір-бірінен жұқа сұйық пленкалар арқылы бөлініп, бір-бірімен коагуляция-лық немесе атомдық контактілер арқылы бірігеді.

Конденсациялық құрылымдар. Фазалық контактілер мен оларға сәйкес құрылымдар **конденсациялық және кристалдық** деп бөлінеді. Конденсациялық құрылымдар суытылған (қатырылған) балқытпа немесе аса қаныққан ерітінділерден қатты аморфты бөлшектерді алғанда түзіледі. Конденсациялық құрылымдарға силикагельдер мен алюмосиликаттар жатады.

Фазалық контактісі бар құрылымдар коагуляциялық контактілерге **қарағанда берік болады және берік, бірақ сынғыш материалдарға ұқсайды.** Олар пластикалық деформацияға қабілетті және тиксотропиялық қасиеттерді көрсетпейді.

Кеңістіктік құрылымдардың түзілуі дисперсті жүйелердің механикалық (реологиялық) қасиеттерінің едәуір өзгеруіне әкеліп соғады. Мұндай қасиеттер жүйе көлеміндегі бөлшектердің таралуына және бөлшектер арасындағы контактілердің түрі мен беріктігіне байланысты болғандықтан, оларды *құрылым-механикалық* деп атайды. Дисперсті жүйелердің құрылым-механикалық қасиеттерін *реологиялық әдіс*тің көмегімен зерттейді. Реологиялық қасиеттердің дисперсті жүйелердің құрылымына тәуелділігін зерттеу арқылы құрылым түзу процестерінің заңдылықтарын анықтап, әртүрлі композициялық материалдарды өндіру сияқты маңызды технологиялық мәселе-лерді шешуге болады.

Маңызды реологиялық сипаттамаларға *тұтқырлық, серпімділік, иілгіштік және беріктік* жатады. Оларды анықтау үшін сыртқы механикалық кернеудің (P) әсерінен болатын деформациялар γ (жүйенің бірынғайлығы бұзылатын нүктелер-дің ығысуы) мен олардың уақытқа тәуелділігін зерттейді.

Деформацияның түрі кернеудің түріне байланысты. Дисперсті жүйелердің зерттеулерінде көбінесе ығысу (жылжу) деформацияларын қарастырады.

Деформациялар қайтымды және қайтымсыз бола алады. Біріншісіне серпімді (Гук деформациялары) мен эластикалық (тежеулі серпімді) деформациялар жатады. Қайтымсыз деформацияларға тұтқырлы ағу (кез келген P шамасында) мен пластикалық ағу (бір критикалық шамадан үлкен P үшін) жатады.

Реологияда денелердің механикалық қасиеттері үлгілер арқылы бейнеленеді. Серпімді, тұтқыр және пластикалық қасиеттерді бір элементтен тұратын қарапайым үлгілер - Гуктың идеал серпімді денесі, Ньютонның идеал

тұтқыр денесі және Сен-Венан-Кулонның идеал пластикалық (иілгіш) денесі көрсетеді.

Қорытынды:

Дисперсті жүйелердің құрылым түзуі мен құрылым-механикалық қасиеттері олардың функционалдық мүмкіндіктерін анықтайтын маңызды факторлар болып табылады. Құрылым түзілу дисперстік фазаның бөлшектері мен дисперстік ортаның өзара әрекеттесуі нәтижесінде жүреді. Бұл процесс жүйенің тұтқырлығы, серпімділігі, пластикалығы сияқты құрылым-механикалық қасиеттердің пайда болуына себеп болады. Құрылым түзілу кезінде коагуляция, агрегат түзілу немесе геледену құбылыстары байқалуы мүмкін. Мұндай қасиеттер коллоидтық жүйелердің технологиялық және практикалық қолданылуына тікелей әсер етеді. Сонымен қатар, сыртқы әсерлер (температура, механикалық әсер, электр өрісі және т.б.) дисперсті жүйелердің құрылымына айтарлықтай ықпал етіп, олардың реологиялық сипаттамаларын өзгертеді. Жалпы алғанда, дисперсті жүйелердің құрылым-механикалық қасиеттерін білу оларды тиімді қолдануға және қажетті өнімнің тұрақтылығын қамтамасыз етуге мүмкіндік береді.

Пысықтау сұрақтары:

1. Дисперсті жүйелерде құрылым түзілу дегеніміз не? Құрылым-механикалық қасиеттер дегеніміз не және олар қандай жүйелерге тән?
3. Құрылым түзілуге қандай факторлар әсер етеді? Дисперсті жүйелердің тұтқырлығы қандай жағдайда артады?
4. Дисперстік фазаның концентрациясы құрылым-механикалық қасиеттерге қалай әсер етеді?
5. Сыртқы әсерлер (температура, механикалық әсер) дисперсті жүйелердің құрылымына қалай ықпал етеді?
6. Құрылым түзілу мен коагуляция процестерінің айырмашылығы неде?
7. Құрылым-механикалық қасиеттерді зерттеудің маңызы қандай?

Пайдаланылған әдебиеттер:

1. Қ.Б. Мұсабеков, Қ.Ж. Әбдиев. Коллоидтық химия негіздері. Алматы “Қазақ университеті”, 2008. - 78 б.
2. К.И. Омарова Коллоидтық химия, Қазақ университеті”, Алматы 2016. – 126 б.
3. Ә.Қ. Қоқанбаев Коллоидтық химия курсы Алматы: ЖШС»Полиграфкомбинат», 2013. - 656 б.
4. С.Ш. Құмарғалиева. Коллоидтық химия. Беттік құбылыстар және дисперсті жүйелер: оқу құралы. - Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 260 б.
5. С.Ш. Құмарғалиева, Қ.Б. Мұсабеков, С.Б. Айдарова. Кол-лоидтық химияның тандаулы тараулары. - Алматы: LEM, 2010. - 166 б.

6. Б.Д. Сумм Основы коллоидной химии. - М.: Академкнига, 2006. - 240 с.
7. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.школа, 1988. – 400 с.
8. Хмельницкий Р.А. Физическая и коллоидная химия. – М.: Высш.школа, 1988. – 400 с.