

**TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRRLIGI
MAGTYMGULY ADYNDAKY TÜRKMEN
DÖWLET UNIWERSITETI**

**G.Orazgulyýewa,R.Nurberdiýew,
A.Aýdogdyýew,M.Goşaýew.**

KOLLOID HIMIÝA

Ýokary okuw mekdepleri üçin okuw kitaby

**Türkmenistanyň Bilim ministrligi
tarapyndan hödürlenildi**

Aşgabat – 2010

G.Orazgulyýewa, R.Nurberdiýew, A.Aýdogdyýew, M.Goşaýew.
Kolloid himiýa. Okuw kitaby. Magtymguly adyndaky Türkmen
döwlet uniwersiteti.
2010-njy ýyl. 111 sah.

Syn ýazanlar: h.y.d. N.Deňliýew, t.y.k. M.Gurbanow.
Magtymguly adyndaky TDU-nyň organika we fizkolloid himiýa
kafedrasý tarapyndan hödürlenildi.

Ylmy redaktor: M.Amangulyýew.

Sözbaşy

Hormatly Prezidentimiz döwlet başyna geçen ilkinji günlerinden ylym-bilim ulgamyny ösdürmäge uly üns berip başlady. Ol „Güýçli döwletde ylym esasy orny eýeleýär, diýmek, biz ylmyň iň täze gazananlary bilen aýakdaş gitmelidiris“ diýip aýratyn belleýär.

Yokary okuw mekdeplerinde talyplara berilýän bilimiň hilini döwrebap ösdürmek üçin aýgytly ädimler ädilip, okadylýan dersler boýunça okuw maksatnamalary we olaryň esasynda okuw kitaplary taýýarlanylýar hem-de neşir edilýär.

Tebigy ylymlaryň arasynda „Himiýa“ ylmy esasy orunlaryň birini eýeleýär. Himiýa ylmy köp ugurly bolup, onuň biride „Kolloid himiýadyr“.

„Kolloid himiýa“ ylmy öz gözbaşyny gadymy döwürlerden alyp gaýdýan hem bolsa, ylym hökmünde ol XVIII asyrdan ýüze çykdy. Himiýanyň bu ylmy ugry boýunça ýokary okuw mekdepleri üçin daşary ýurt dillerinde köp sanly kitaplar neşir edildi. Türkmen dilinde bu ders boýunça çap edilen gollanmalaryň sanynyň juda azlygy- şu okuw kitabyň ýazmaga itergi berdi.

Bu okuw kitabynda dispers sistemasy düşüňjesinden başlap, onuň esasy häsiýetleri (molekulýar-kinetiki, optiki, elektrik, durnuklylyk we ş.m.), kanunlary, kanunalaýyklyklary, ulanylýan ýerleri, ekologiki esaslary we taryhy girizildi.

„Kolloid himiýa“ okuw kitaby Magtymguly adyndaky Türkmen döwlet uniwersitetiniň himiýa hünäriň, Seýdi adyndaky Türkmenistanyň mugallymçylyk institutynyň, Türkmen döwlet Politehniki institutynyň himiýa ugry boýunça okaýan talyplary üçin we şu ders bilen gyzyklanýan okyjylar üçin niýetlenendir.

„Kolloid himiýa“ atly okuw kitaby Türkmenistanyň Bilim Ministrliği tarapyndan tassyklanylýan „Kolloid himiýa“ dersiniň okuw maksatnamasy esasynda taýýarlanylýdy.

Giriş

Ýurdumyzyň Garaşsyzlyk we Baky Bitaraplyk derejesini almagymagy ylmyň ösmegine giň ýol açdy.

Himiýa ylmy tebigy ylymlara degişlidir. Biziň daş-töweregimizi gurşap alýan ähli zatlar: suw, toprak, howa we beýlekiler maddalardan ybarat bolup, himiýa şol maddalaryň düzümi we häsiýetleri baradaky ylymdyr.

“Kolloid himiýa” bolsa, üst hadysalary we dispers sistemalary baradaky ylymdyr. Üst hadysalaryna fazalaryň araçäginde, fazalaryň arasyndaky üstde we fazalaryň özara täsir edişmegi netijesinde emele gelmegi bilen bolup geçýän hadysalar degişlidir. Üst hadysalary fazalaryň araçägindeki üstki gatlakda düzümi we gurluşy dürli bolan fazalaryň galtaşmagy hem-de şoňa laýyklykda üstdäki atomlaryň we molekulalaryň dürli baglanyşyklary ýüze çykarmagy bilen şertlendirilýärler. Şonuň üçin hem üstki gatlakdaky atomlar we molekulalar aýratyn gurluşly bolup, olardan ybarat bolan madda hem aýratyn ýagdaýa eýedir. Üst gatlakdaky maddalaryň aýratyn diýilýän ýagdaýyny umuman, kolloid ýagdaýda diýlip häsiýetlendirilýär. Maddalaryň kolloid ýagdaýy baradaky düşünje özüniň giň manysynda kolloid himiýanyň many-mazmunyny kesgitleýär.

Maddalaryň kolloid ýagdaýda bolmagy, olaryň galtaşma üstiniň artmagy bilen baglanyşyklydyr. Galtaşma üstüniň artmagy bolsa, şol üst ýitip gitmez ýaly derejede maýdalananda ýüze çykýar. Şol bölejikler sredada ýaýrap, dispers sistemasyny emele getirýär. Dispers sistemalaryň köpdürli üst hadysalary bolup geçýär.

Şeýlelikde, kolloid himiýa maddalaryň tebigatda giň ýaýran dispers ýagdaýy we onuň öwürilişiklerini öwrenýän ylymdyr. Ýagny, kolloid himiýa dispersliligi ýokary bolan sistemalary we ýokary molekulýar gurluşly maddalaryň erginlerini hem-de olarda geçýän hadysalary öwrenýär. Kolloid himiýanyň ýüze çykmagy iňlis alymy T.Gremiň işleri (1861ý.) bilen baglanyşyklydyr. T.Gremden öň italýan alymy F.Selmi birnäçe erginleriň anomal häsiýetlerine üns berýär. Ol erginlere F.Selmi hakyky däl erginler diýip at berýär. F.Selmi kolloid erginleri ýagtylygy güýçli pytradýandygyna, olaryň içine elektrolit goşulanda, täsirleşme hadysasy geçmese-de, çökündiniň emele gelyändigine gözegçilik edýär. T.Grem, F.Selminiň işleri bilen gyzyklanýar. Onuň hakyky däl erginler diýip atlandyran erginleriniň köp häsiýetleriniň ýelimiň häsiýetlerine meňzeş bolandygy üçin, T.Grem olary kolloid erginleri diýip atlandyrýar. (Colla ýelim diýmekdir). T.Grem ähli maddalary, haýwan böweniniň üstünden geçip bilýändigine ýa-da geçip bilmeýändigine garap, kolloidlere we kristalloidlere bölýär. Ol haýwan böweninden (ýarymsyryp geçiriji membranadan) geçýän we aňsat kristallaşýan maddalara kristalloidler (mysal üçin, elektrolitler), haýwan böweninden geçmeýän we kristallaşmaýan maddalara bolsa, kolloidler diýip at berýär (mysal üçin, želatin, krahmal, belok we beýlekiler). Rus alymy I.G.Borşşow öz işlerinde maddalary kristalloidlere we kolloidlere bölmegiň ýerliksizdigini hem-de şol bir maddanyň hem kristalloid, hem kolloid halda bolup bilýändigini subut etdi. Mysal üçin, nahar duzy suwda kristalloid, benzolda bolsa kolloid halynda bolup bilýär.

Maddalaryň giň ýaýran kolloid-himiki häsiýetleri dürli görnüşdäki nazary we amaly meseleleri bilen şertlendirilip, olaryň çözgüdi, kolloid himiýa ylmy tarapyndan kesgitlenilýär. Şonuň üçin hem kolloid himiýa ylmyň gazananlary ylmyň dürli görnüşlerinde, ýagny astronomiýada, meteorologiýada,

biologiyada, topragy öwrenişde, agrohimiýada we beýleki ugurlarda giňden ulanylýar.

Kolloid himiýanyň usullary senagatyň dürli pudaklarynda giňden ulanylýar. Esasan hem azyk, gön, dokma, rezin, farmasewtika, boýag senagatlarynda, nebiti gazyp almakda we gaýtadan işlemekde, metallurgiýada, koksohimiýada, emeli süýüm, plastiki maddalar, partlaýjy maddalar, gurluşyk materiýalary hem-de üst işjeň maddalar önümçiliginde köp ulanylýar.

Kolloid hadysalary himiki tehnologiýada has giň ýaýrandyr. Çünki islendik himiki önümçilik dispers sistemada we üstde bolup geçýär. Şonuň üçin hem tehnologiki prosesleriň we önümçiligiň gidişinde kolloid-himiki hadysalaryň orny örän uly bolup, olary düşündirmekde biz kolloid himiýa ylmyň gazananlaryna daýanmalydyrys.

Dispers sistemalar tebigatda giň ýaýrandyrlar. Ösümlikleriň we haýwanlaryň öýjük şiresi, gan, limfa, ýer we beýlekiler tebigy dispers sistemalarydyr. Bellenilip geçilişi ýaly, islendik zawoddaky önümçilik prosesi ol ýa-da beýleki tarapdan dispers sistemalar bilen baglanyşyklydyr. Şonuň üçin hem dispers sistemalaryň häsiýetlerini öwrenmek örän uly ähmiýete eýedir.

I.Dispers sistemalar

1.1..Dispers ölçegler barada düşünje

Kolloid erginler dispers sistemalara degişli bolup, olarda bir madda beýleki maddanyň içinde dürli ölçegdäki bölejikler görnüşinde maýdalanýarlar (dispergirlenendirler). Maýdalanan bölejikleri saklaýan sreda dispersion sreda diýilýär. Dispers sredadaky maýdalanan madda bolsa, dispers faza diýilýär. Şeýlelikde, iň sada ýagdaýda dispers sistema iki fazadan

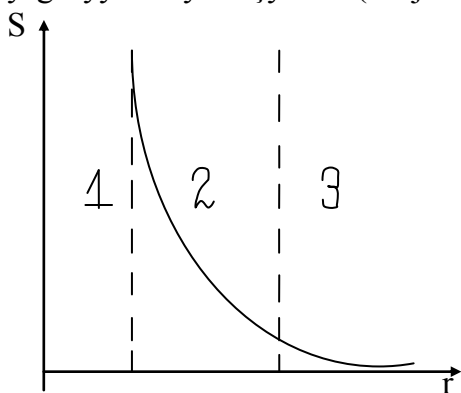
ybaratdyr. Dispers fazanyň bölejikleriniň ölçegine görä dispers sistemalary birnäçe toparlara bölýärler:

1). Molekulýar we ion-molekulýar dispers sistemalary($< 10^{-8}\text{sm}$);

2). Kolloid dispers sistemalary ($10^{-8} - 10^{-5} \text{ sm}$);

3). Iri dispers sistemalary ($> 10^{-5} \text{ sm}$).

Dispers sistemalarynyň soňky iki topary, ýagny kolloid dispers sistemalary we iri dispers sistemalary kolloid himiýa ylmy tarapyndan öwrenilýär. Bölejikleriň udel üst meýdany we degişlilikde udel üst ýüz energiýasy olaryň ölçegine baglydyr. Molekulýar we ion-molekulýar dispers sistemalar üçin üst meýdany we üst ýüz energiýasy diýen düşüňjeleriň manysy ýokdur. Sebäbi bölejikleriniň we üst ýüz energiýasynyň ululygy boýunça kolloid dispers sistemalary molekulýar we ion-molekulýar hem-de iri dispers sistemalarynyň aralyk ýagdaýynda ýerleşýärler (1-nji surat).



1-nji surat. Sistemanyň udel üst ýüz meýdanynyň dispers fazanyň bölejikleriniň ölçegine baglylygy

1,2,3-degişlilikde molekulýar, kolloid hem-de iri dispers sistemalary.

Aralyk ýagdaýda ýerleşýän kolloid dispers sistemalarynyň örän uly üst ýüz meýdany bolup, şonuň bilen baglanyşykly birnäçe aýratynlyklary bardyr.

1.2.Dispers sistemalaryň häsiýetleri

Kolloid erginleri ultramikroheterogen sistema bolup, olara aşakdaky umumy häsiýetler mahsusdyr:

1) Kolloid erginlerde ýagtylygyň pytramagy (opalessirmek);

2) Olaryň bölejikleriniň broun hereketi we diffuziýa hadysasy;

3) Kolloid erginleriň osmos hadysasy;

4) Kolloid erginleriniň agregatiw we kinetiki durnuksyzlygy;

5) Koloid bölejikleriniň položitel ýa-da otrisatel zarýady bolup, olar birmeňzeş zarýadly bölejiklerden ybaratdyrlar we belli bir derejede durnuklydyrlar;

6) Kolloid erginleriniň elektrokinetiki hadysalary;

7) Kolloid erginleri gaz, suwuk we gaty halda bolup bilerler. Sanalan häsiýetleriň ýüze çykmagyna sebäp bolýan esasy zat, ol hem kolloid bölejikleriň möçberiniň molekulara garanynda has iri bolup, olaryň udel üst ýüz meýdanynyň uly bolmagydyr. Kolloid bölejikleriniň zarýadynyň bolmagy kolloid erginleriň durnuklylyk we elektrik häsiýetleriniň ýüze çykmagyna sebäp bolýar.

Kolloid erginlere mahsus bolan häsiýetleriň köpüsi polimerleriň erginlerine hem mahsusdyr. Ýöne polimerleriň ergininde dispers fazanyň bölejikleri iri molekularadyr, şonuň ýaly-da ol erginler termodinamiki durnuklydyrlar.

Kolloid halnda maddalara iki sany alamat häsiýetli bolup, olar:

1). Geterogenlilik;

2). Disperslilik.

Kolloid himiýanyň obýektlerine mahsus bolan aýratyn häsiýetleriň ählisi geterogenliligiň we dispersliligiň esasyndadyr. Bu alamatlar kolloid himiýany esaslandyryjylaryň biri bolan N.P.Peskow tarapyndan hödürlenildi.

Geterogenlilik ýa-da köpfazalylyk, bu kolloid himiýada fazalaryň arasynda üstiň, ýagny üstki gatlagyň bolmagyny görkezýän alamatlaryň biridir.

Geterogenlilik - kolloid himiýa ylmynyň obýektleriniň möhüm alamaty bolup, ol araçäkdäki üstiň barlygyny kesgitleýär, şolaryň mahsus häsiýetlerini şertlendirýär.

Disperslilik- kolloid himiýa ylmynyň ikinji obýekti bolup, ol bölejikleriň ölçegini we geometriýasyny kesgitleýär. Başgaça aýdylanda, disperslilik maýdalanmak ýagdaýy bolup, ol köplenç bölejikleriň ölçegine ters bolan ululyk bilen häsiýetlendirilýär: $D = 1/a$

bu ýerde D - disperslilik.

a - bölejigiň ölçegi.

Maýdalanmagy häsiýetlendirýän ýene-de bir ululyk – udel üst belli bolup, ol fazalaryň arasyndaky üstiň meýdanynyň maddanyň göwrümüne gatnaşygy bilen kesgitleilýär:

$$Sud = S/V$$

Bu häsiýetler biri-biri bilen arabaglanyşykdadyr. Ýagny ölçegiň (a) kiçelmegi bilen disperslilik (D) we udel üst (Sud) ýokarlanýandyr.

Disperslilik kolloid himiýanyň obýektleriniň möhüm alamatlarynyň biri bolup, ol dispers sistemanyň aýratyn elementlerine däl-de, eýsem tutuş ähli ýerine täze häsiýetleri berýär. Dispersliligiň artmagy bilen sistemada üst hadysalary hem ýokarlanýandyr. Ýöne geterogenlilik uniwersal alamat bolmak bilen, dispersliligiň bir özi kolloid himiýanyň obýektini anyk kesgitläp bilmeýär.

Kolloid himiýanyň obýektleriniň iki sany esasy alamatlaryny deňeşdirip, dispersliligiň fazalara üstiň ölçegini,

maýdalanmagyň derejesini häsiýetlendirýän mukdar ululykdygyny , geterogenliligiň bolsa, ilki bilen obýektleriň hil tarapyny görkezýändigini bellemek zerurdyr. Dogrydan-da, dispersliligiň, ýagny mukdaryň üýtgemegi, beýleki hil häsiýetleriniň köpüsiniň üýtgemegine getirer.

Eýsem-de bolsa kolloid himiýanyň obýektleri beýleki ylmyň obýektlerinden göniden-göni geterogenliligi, ýagny faza üstüň barlygy bilen tapawutlanýar. Disperslilik bolsa şol üstleriň mukdaryny kesgitleýär. Eger-de geterogenlilik emele gelýän bolsa, onda azda – kände disperslilik hem ýüze çykýandyr. Diýmek, ol obýekt kolloid himiýa degişlidir.

Kolloid himiýanyň obýektleri energiýanyň kesgitli görnüşleri bilen häsiýetlendirilip, olar şol esasy alamatlardan gelip çykýandyr. Geterogenlilik mukdar taýdan üstiň energiýa birligini häsiýetlendirýän üst dartylmasy bilen kesgitlenilýär. Üst dartylmasy geterogenliligiň derejesini kesgitleýär. Ýagny, geterogenlilik näçe uly boldugyça, şonça hem üst dartylmasy uludyr. Geterogenliligiň ýitmegi üst dartylmasynyň ýoklygy bilen barabardyr. Ikinji alamat - disperslilik bolup, ol üstiň meýdany bilen kesgitlenýär. Üst dartylmasynyň üstiň meýdanyna köpeldilmegi bolsa, üst energiýasyny aňladýar:

$$E_{\text{üst}} = \sigma S$$

bu ýerde $E_{\text{üst}}$ –üst energiýasy; σ - üst dartylmasy; S - üstiň meýdany. Şeýlelikde kolloid himiýanyň obýektleri üst energiýasyna eýedir.

Kolloid himiýa ylmyň ähmiýetiniň ýokarylygy aýratynda onuň obýektleriniň we öwrenýän hadysalarynyň çäginin önän giňligi bilen kesgitlenilýär. Sebäbi gündelik durmuşda gabat gelýän ähli maddalar we materiýallar kolloid himiýa ylmyň obýektleri bolup durýarlar.

I.3. Dispers sistemalaryň klassifikasiýasy

Dispers sistemalar – dispers sredada bir ýa-da birnäçe maddalar ýokary derejede owradylyp, deň ölçegli ýaýradylan 2 ýa-da köp komponentli sistemadyr. Owradylan bölejikleriň jemi dispers fazany, töwereгинi gurşap alan maddalar bolsa dispersion sredany emele getirýärler. Disperslilik-dispers sistemadaky bölejikleriň ölçegini aňladýar. Bölejikleriň ölçegi näçe kiçi bolsa, şonça - da olaryň dispersliligi ýokary bolýar.

Mikrogeterogen we ultramikrogeterogen dispers sistemalaryň ölçegleri boýunça tapawutlanýarlar.

Mikrogeterogen dispers sistemanyň ölçegi 10^{-5} – 10^{-3} sm. Ultramikrogeterogen dispers sistemalaryň ölçegi 10^{-7} – 10^{-5} sm. Ultramikrogeterogen sistemalara kolloid erginler, zollar ýa-da ýokary dispers sistemalar diýilýär. Dispers fazanyň bölejiklerine kolloid bölejikler diýilýär. Ultramikrogeterogen sistemalaryň we hakyky erginleriň arasynda tapawut, käbir ýagdaýlarda bolsa meňzeşlik hem bolýar. Dispers sistemalara diňe bir owradylan dispers fazasy bolan maddalar degişli bolman, öýjükli maddalar hem degişlidirler (1-nji tabl).

1-nji tablisa

Içi öýjükli we owradylan maddalaryň udel üsti

Owradylan maddalar	Udel üsti m^2/g	Öýjükli maddalar	Udel üsti m^2/g
Kristallar	1	Alýuminosilikatlar	10-100
Owradylan kristallar	10	aktiwleşdirilen	
Tüsse, gurum	10-500	Kömür	1000

III analitiki toparyň (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Zn^{2+} , N^{2+} , Co^{2+}) kationlarynyň sulfidleriniň erginlerini bölüp aýyrmak we kesgitlemek, olaryň kolloid erginleri emele getirýändigleri sebäbli kynçylyk döredýär. Meselem: nikeliň sulfidini almak üçin ammoniiniň sulfidiniň $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ üstüne nikeliň haýsy hem bolsa bir duzyny goşýarlar, emele gelen ergin çökmän, kolloid ýagdaýynda saklanýar. Demriň gidrooksidi we myşýagyň sulfidi hem şeýle kynçylyk döredýär.

Kolloid bölejikler çylşyrymly agregatlar bolup, olaryň görnüşlerini, ölçeglerini elektron mikroskoplaryň kömegi bilen öwrenýärler. Mysal üçin metallaryň kolloid bölejikleri ýüzlerçe atomlary saklaýar. Sabynyň kolloid bölejigi 20-den 50-ä çenli molekulany özünde jemleýär. Demriň gidrooksidiň kolloid bölejigi 300-400 molekulany saklaýar. Ýöne, käbir maddalaryň molekulalary, mysal üçin, belogyň molekulalary kolloid bölejikler ýaly uly bolýarlar. Şonuň üçin hem ýarym syzyp geçiriji membranadan geçmeýärler (gemoglobiniň molekulasyň massasy 68100 uglerod birligine deň). Şular ýaly molekulalar özlerini aýratyn kolloid bölejikler ýaly alyp barýarlar.

Dispers sistemalary dispersion sredanyň we dispers fazanyň agregat halyna görä birnäçe toparlara bölýärler (2-nji tabl).

2-nji tablisa

Fazalaryň agregat ýagdaýy boýunça dispers sistemalaryň klassifikasiýasy

Dispers sreda	Dispers faza	Sistemanyň atlandyrylyşy
---------------	--------------	--------------------------

Gaty	Gaty	Gaty geterogen sistemalar: minerallar, gaty erginler, beton we beýlekiler.
	Suwuk Gaz	Kapillýar sistemalar: inçejik öýjüklerdäki, adsorbentlerdäki, toprakdaky suwuklyklar. Gaty köpürjikler: adsorbentlerdäki we katalizatorlardaky gazlar.
Suwuk	Gaty	Suspenziýalar we zollar: boýag erginleri, kömür suspenziýasy.
	Suwuk Gaz	Emulsiýalar: tebigy nebit, süýt. Köpürjikler: ýangyna garşy ulanylýan we sabyn köpürjigi.
Gaz	Gaty	Aerozollar: tozan, tüsse.
	Suwuk Gaz	Aerozollar: duman, bulut. Kolloid sistema emele gelmeýär.

Dispers sreda bilen dispers fazanyň bölejikleriniň tebigatyna laýyklykda olary liofil we liofob dispers sistemalara bölýärler (Zigmondi, Freýndlih). Bu klassifikasiýa diňe suwuk sredaly dispers sistemalar üçin ulanylýar. Liofob dispers sistemalar nusgawy kolloid erginleridirler. Şeýle sistemalar öz akymlaýyn emele gelip bilmeýärler. Liofil dispers sistemalaryna bolsa, polimerleriň erginleri degişli bolup, olar öz akymlaýyn emele gelýärler hem-de nusgawy kolloid erginlerden tapawutlylykda termodinamiki durnuklydyrlar. Liofil dispers sistemalaryna başgaça molekulýar kolloid erginler hem diýilýär.

Eger-de kolloid bölejigi özünü gurşap alýan sreda bilen tebigy baglylyk ýok - da bolsa, oňa liofil kolloid erginler diýilýär. Mysal üçin želatiniň, krahmalyň suwly erginlerine – zollar hem diýilýär. Gatap galan zola gel diýilýär.

Liofil kolloid erginler öwrülişikli bolýarlar. Eger-de ol gatap galsa onda eredijini täzeden guýmak bilen ony kolloid ýagdaýyna getirip bolýar. Liofob kolloid erginler bolsa öwrülişikli däl. Olara eredijini guýmak bilen öňki ýagdaýyna getirip bolmaýar.

Erkin dispers we baglanyşykly dispers sistemalar tapawutlanýarlar. Erkin dispers sistemalarda dispers fazanyň bölejikleri biri - biri bilen baglanyşykly bolmaýar, şonuň üçin, olar erkin ýagdaýda hereket edip bilýärler. Olara mysal edip gowşadylan suspenziýalary we emulsiýalary getirmek bolar. Ikinji ýagdaýda dispers fazanyň bölejikleri biri-birleri bilen molekulýar güýçler bilen baglanyşykly, bolup dispersion sredada giňişleýin gurluşy emele getirýärler. Şonuň üçin hem olar erkin hereket edip bilmeýärler. Bölejikler diňe maýyşgak hereketleri edip bilýärler. Olara mysal edip, konsentirlenen emulsiýalary görkezmek bolar.

Eger - de dispers fazanyň hemme bölejikleri birmeňzeş ölçeglerde bolsalar, onda oňa monodispers sistema diýilýär.

Eger-de dispers fazanyň bölejikleriniň ölçegi dürli,bolsa onda oňa polidispers sistema diýilýär.

II. Fazalaryň araçäkleşýän üstüniň esasy häsiýetleri

2.1.Üst hadysalarynyň termodinamikasy

Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzünde erkin üst ýüz energiýasy diýip at berilýän artykmaç energiýanyň bardygy bilen baglanyşyklykda, dürli fazalaryň galtaşma araçäginde şol energiýanyň azalmagy bilen özakymlaýyn prosesler bolup geçýärler. Şol prosesleri üst hadysalary diýip atlanýrýarlar, olar iki topara bölünýär:

1) Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzüniň formasynyň üýtgemegi bilen bolup geçýän hadysalar. Olara kapillýar hadysalar, öllenmek, adgeziýa we beýlekiler degişlidirler;

2) Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzüniň düzüminiň üýtgemegi bilen bolup geçýän hadysalar. Olara sorbsion hadysalar: adsorbsiýa, absorbsiýa, kapillýar kondensasiýa we hemosorbsiýa degişlidir;

Kondensirlenen maddalaryň içinde (göwrümünde) ýerleşen molekulanyň ýagdaýy onuň üst ýüzünde ýerleşen molekulanyň ýagdaýyndan düýpgöter tapawutlanýar. Içde ýerleşen molekulanyň töweregindäki molekulalaryň islendigi bilen täsirleşme (çekişme) güýji birmeňzeşdir. Şonuň üçin, suwuklyklaryň göwrümündäki molekulalaryň islendik ugur boýunça hereketi energiýanyň bölünip çykmagy ýa-da siňdirilmegi bilen bagly däldir. Üst ýüzünde ýerleşen molekulanyň gapdalyndaky we içdäki molekulalar bilen çekişme güýji galtaşýan fazanyň molekulalary bilen çekişme güýjünden uludyr. Şonuň üçin suwuklyklaryň üst ýüzündäki molekulalar onuň içine tarap dartylýarlar we şol sebäpli suwuklygyň ownuk damjalarynyň şar formasy bardyr.

Göwrümi hemişelik bolan kondensirlenen maddanyň üst ýüzüni atردyrmak üçin belli mukdarda energiýa harçlap, molekula - ara güýçlere garşy iş edilýär. Izotermiki şertlerde şol iş erkin üst ýüz energiýasynyň artmagyna deňdir.

$$dw = \sigma ds$$

şu ýerde σ - proporsionallyk koeffisiýenti bolup, hemişelik temperaturada, göwrümde we düzümde üst ýüz meýdanyny artدyrmak üçin edilen işiň degişli artدyrylan üst meýdanyna bolan gatnaşygyna deňdir.

$$\sigma = \frac{dw}{ds}$$

Ol san taýdan Gelmgolsyň udel üst ýüz energiýasyna deň bolup, suwuklyk-gaz üst ýüz araçağı üçin üst dartylmasy, kondensirlenen fazalaryň araçağı üçin bolsa, fazara dartylmasy diýilýär.

Üst dartylmasynyň ölçeg birligi - energiýa/meýdan $\left(\frac{1}{m^2} \frac{erg}{sm^2} \text{ we ş. m.} \right)$ ýa-da güýç/uzynlyk (H/m).

Erkin üst energiýasy kondensirlenen maddalaryň bölejikleriniň möçberine baglydyr, sebäbi udel üst meýdany bölejikleriň möçberine (diametrine) ters ýa-da sistemanyň dispersliligine göni proporsionaldyr.

$$S_{ud.} = k \frac{1}{a} = kD$$

şu ýerde a-bölejikleriň diametri; D – sistemanyň dispersliligi;

k-hemişelik san.

Suwuklyklaryň üst dartylmasyny dürli usullar bilen kesgitläp bolýar. Gaty halyndaky maddalaryň erkin üst ýüz energiýasyny gönümel usul bilen kesgitläp bolmaýar. Gönümel däl usullar bilen kesgitlenen gaty maddalaryň udel üst energiýasy suwuklyklaryňka garanyňda has uludyr.

Suwuklyklaryň üst dartylmasy adatça olaryň molekulalarynyň arasyndaky baglanyşygyň tebigatyna baglydyr.

Iki dürli suwuklygyň galtaşma araçäginde ýüze çykýan faza - ra dartylmasy üçin Antonowyň düzgüni adalatlydyr. Bu düzgüne görä, eger-de bir suwuklyk beýleki suwuklyk bilen çäkli mukdarda gatyşyp, biri-birinde doýan ergini emele getiren bolsalar, onda ol doýan erginleriň galtaşma araçäginde ýüze çykan fazara dartylmasy şol iki doýan erginleriň howa (gaz) bilen galtaşma araçäginde ýüze çykýan üst ýüz dartylmalarynyň tapawudyna deňdir.

$$\sigma_{s,s} = \sigma_{s,g}^{(1)} - \sigma_{s,g}^{(2)}$$

Suwuklyklaryň biri-birinde ereýjiligiň atrmagy bilen fazaara dartylmasy kiçelýär.

Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzüniň umumy energiýasy iki sany düzüm bölekden, ýagny erkin üst ýüz energiýasyndan we ýylylyk energiýasyndan ybaratdyr. Degişlilikde erkin üst ýüz energiýasy aňladylan üst dartylmasyň umumy üst ýüz meýdanyna köpeldilmegine deňdir. Energiýanyň ýylylyk bölegi bolsa, giňeldilýän üst meýdanynyň temperaturasyny hemişelik saklamak üçin berilýän ýylylyga deňdir. Üst meýdanynyň birliginiň doly energiýasy Gibbsiň-Gelmgolsyň deňlemesi bilen kesgitlenilýär.

$$E = \sigma - T \left(\frac{d\sigma}{dT} \right)_v \quad (1)$$

şu ýerde $\frac{d\sigma}{dT}$ -temperaturanyň üýtgemesi bilen üst dartylmasyň üýtgeýiş tizligi. Ol ululygyň hemişe otrisatel bahasy bolup, ol erkin üst energiýasynyň üstüne goşulýar.

Temperatura artdyrylanda hereketlenýän molekulalaryň kinetik energiýasy artýar, suwuklyklaryň üst dartylmasy bolsa, kemelýär. Haçan-da temperatura kritiki temperatura (jisimiň suwuk halyndan gaz halyna geçiş temperaturasy) golaýlasa,

onda galtaşma üst araçäginiň ýitýändigini sebäpli, üst dartylmasy hem nola deň bolýar. Köp maddalar üçin temperaturanyň giň aralyklarynda üst dartylmasyň temperaturanyň artmagy bilen aşakdaky formula boýunça kemelýändigini tejribe arkaly subut edilendir.

$$\sigma_T = \sigma_0 - \alpha \Delta T \quad (2)$$

şu ýerde σ_0 -saýlanyp alnan başky temperaturada suwuklygyň üst dartylmasy;

α - hemişelik san bolup, onuň bahasy 0,002-0,004 K^{-1} çemesidir.

2.2. Gaty we suwuk üstdäki öllenmekligiň we akmagyň termodinamiki şertleri

Göräýmäge suwuklygyň üst ýüzi tekiz ýaly bolsa-da, onuň kapillýaryň diwaryny ölleýändigine ýa-da öllemeýändigine baglylykda oýuk ýa-da güberçek bolmagy mümkin. Güberçek üst ýüzdäki molekulalar tekiz üst ýüzdäki molekulalara garanynda suwuklygyň içine tarap gowşak dartylýarlar, oýuk üst ýüzdäki molekulalar bolsa, tersine - güýçli dartylýarlar. Tekiz däl üst ýüzde molekulalaryň özara täsiriniň şeýle üýtgemegi biri-birine galtaşýan iki dürli fazalaryň arasyndaky deňagramlylygyň şertleriniň üýtgemegine getirýär. Güberçek üst ýüzi nätekiz üst ýüzi bilen galtaşýan iki dürli fazanyň haýsysyna tarap bakyp duran bolsa, şol faza edilýän basyş artykmaçdyr. Nätekiz üst ýüzüň iki tarapyna edilýän basyşyň tapawudyna kapillýar (ýa-da Laplas) basyşy diýilýär. Kapillýar basyşyň ululygy üst ýüzüň egriligine we suwuklygyň üst ýüz

dartylmasyna bagly bolup, ol ululyklaryň arasyndaky baglanyşyk Laplasyň deňlemesi bilen aňladylýar:

$$\Delta P = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$$

Eger-de nätekiz üst ýüzi sferik (şar şekilli) bolsa, onda $r_1 = r_2$ bolup, Laplasyň deňlemesi aşakdaky görnüşini alýar:

$$\Delta P = 2 \frac{\sigma}{r}$$

Diýmek, Laplasyň basyşynyň barlygy sebäpli, berlen temperaturada suwuklygyň doýan bugunyň basyşy onuň üst ýüzüniň görnüşine baglydyr.

Şar şekilli üst ýüzüň (ýa-da damjanyň) radiusyny r bilen, tekiz üst ýüzüň ýokarsyndaky doýan buguň basyşyny p_0 , güberçek üst ýüzüň ýokarsyndaky doýan buguň basyşyny p bilen belläliň. Tekiz üst ýüzden maddanyň bugarmagy netijesinde onuň d_s - mukdary, P_0 -basyşda öwrülişikli izotermiki bugarmagy we emele gelen buguň öwrülişikli gysylmagy hem-de P basyşda öwrülişikli izotermiki kondensirlenmegi netijesinde r radiusly damja geçýän bolsa, şonda ýerine ýetirilýän umumy iş buguň gysylmak işidir:

$$dw_1 = \frac{dm}{M} RT \ln \frac{P_0}{P}$$

Şu ýerde M -molekulýar massa.

Ondan başga-da, maddanyň d_m mukdaryny suwuklygyň üst ýüzünden damja geçirilende damjanyň radiusy r we üst ýüz meýdany ds artýar we şonda suwuklygyň üst dartylmasyna garşy iş edilýär. Buguň gysylmak işi we üst dartylmasyna garşy ýerine ýetirilen iş edilýär. Buguň gysylmak işi we üst dartylmasyna garşy ýerine ýetirilen iş biri-birine san taýdan deňdirler we alamaty boýunça tersdirler.

$$dw_2 = \sigma ds$$

$$dw_1 = -dw_2$$

$$\frac{dm}{M} RT \ln \frac{P_0}{P} = -\sigma ds \quad (3)$$

r-radiusly damjanyň massasy m, aşakdaky formula boýunça kesgitlenilýär:

$$m = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho$$

Şu ýerden

$$dm = 4\pi r^2 dr \quad (4)$$

Damjanyň üst meýdany aşakdaky formula boýunça hasaplanylýar:

$$S = 4\pi r^2$$

Şu ýerden

$$dS = 8\pi r dr \quad (5)$$

(4) we (5) deňlemelerden dm we dS bahalaryny (3) deňlemede ýerine goýup alarys:

$$\begin{aligned} \frac{4\pi r^2 \rho dr}{M} RT \ln \frac{P_0}{P} &= -\sigma 8\pi r dr \\ RT \ln \frac{P}{P_0} &= -\frac{8\sigma \pi r dr M}{4\pi r^2 dr \rho} \\ RT \ln \frac{P_0}{P} &= -\frac{2\sigma r^2}{r} \quad (6) \end{aligned}$$

Soňky alnan (6) deňlemä Tomson Kelwiniň deňlemesi diýilýär. Oýuk üst üçin Tomsonyň deňlemesi şeýle şazylýar:

$$RT \ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2\sigma V}{r}$$

Alnan deňlemäni analiz etmek netijesinde birnäçe möhüm netijeleri alyp bolýar:

1) Suwuklygyň tekiz üst ýüzüniň ýokarsyndaky doýan bugunyň basyşy onuň güberçek üst ýüzüniň ýokarsyndaky doýan buguň basyşyndan kiçidir, oýuk üst ýüzüniň ýokarsyndaky doýan bugunyň basyşy bolsa, uludyr;

2) Damjanyň möçberi näçe kiçi bolsa, onuň deňagramlyk ýagdaýyndaky doýan buguň basyşy şonça ýokarydyr we şeýlelikde, suwuklygyň himiki potensialy şonça uludyr. Şeýle ýagdaýdaky sistemanyň durnuklylygy örän pesdir. Eger-de sistemada şol bir wagtda dürli ölçegli damjalar bar bolsa ýa-da başgaça, sistema polidispers bolsa, ol termodinamiki deňagramlylyk ýagdaýynda bolup bilmeýär we durnuksyzdyr. Şonda maýda damjalar çaltlyk bilen bugarýarlar we kondensirlenende bolsa, diňe uly damjalaryň üstünde ýa-da suwuklygyň tekiz üst ýüzünde kondensirlenýär. Kiçi damjalaryň hasabyna uly damjalaryň ulalmak hadysasyna perekondensasiýa (gaýtadan kondensirlenmek) diýilýär.

3) Gaty madda bilen suwuklygyň arasyndaky deňagramlylygy Tomsonyň deňlemesine meňzeş bolan Ostwaldyň-Freýndlihiň deňlemesi bilen aňladyp bolýar

$$RT \ln n = \frac{2\sigma V}{r}$$

şu ýerde C_0 -doýan erginiň konsentrasıýasy (ýa-da maddanyň ereýjiligi);

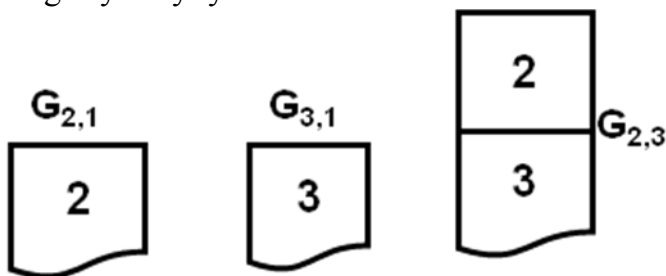
C - ölçegi r -e deň bolan kristallar bilen deňagramlylyk ýagdaýyndaky erginiň konsentrasıýasy.

Maýdaja kristallaryň üst ýüzüniň formasy damjalaryňkydan tapawutlansa-da, artykmaç üst ýüz erkin energiýasyny saklaýandygy bilen olara meňzeşdir. Şonuň üçin ýokary dispersliligi bolan gaty maddany eredijilerde eredilende, onuň adatdaky ereýjiligi bilen deňeşdirilende, has ýokary konsentrasıýaly erginini alyp bolýar. Şol alnan ýokary konsentrasıýaly ergin termodinamiki durnuksyzdyr. Şeýle öte doýan durnuksyz erginde gaýtadan kristallasmak (perekristallizasiýa) hadysasy bolup geçýär. Bu maýdaja kristallaryň eremeginiň hasabyna has iri kristallaryň emele gelmek hadysasy bolup, formasy býounça maýdaja damjalaryň

iri damjalarada birleşmegi bilen geçýän perekondensasiýa hadysasyna meňzeşdir.

4) Iri bölejiklere garanynda, maýdaja bölejikleriň üstündäki doýan bugunyň basyşynyň uludygy sebäpli, olaryň dispersliliginiň artmagy bilen eremek temperaturasy peselýär.

Dürli fazalar biri-birileri bilen galtaşanlarynda olaryň molekulalarynyň özara täsirleşmesi netijesinde ol fazalaryň arasynda baglanyşyk (ýelmeşmek) ýüze çykýar. (2-nji surat) Ol hadysa adgeziýa diýilýär.



2 – nji surat. Adgeziýanyň geçişi.
1 – gaz; 2 – suwuklyk; 3 – gaty madda.

Şol bir fazanyň molekulalarynyň arasyndaky ýelmeşme prosesine bolsa, kogeziýa diýilýär. Ýelmeşen dürli fazalary ýada şol bir fazanyň böleklerini, biri-birinden aýyrmak üçin belli bir mukdarda energiýa harçlanyp, iş edilýär. Degişlilikde, olara adgeziýanyň we kogeziýanyň işi diýilýär. Adgeziýanyň işi Dýupriň formulasy bilen kesgitlenilýär:

$$W_a = \sigma_{s-gaz} + \sigma_{g-gaz} - \sigma_{g-s} \quad (7)$$

şu ýerde σ_{s-gaz} , σ_{g-gaz} we σ_{g-s} –degişli fazalaryň arasyndaky üst dartylmasy.

Diýmek, ol suwuklyk –gaz we gaty-gaz üst şüz araçäginde Gelmgolsyň udel üst energiýalarynyň jeminden gaty madda-suwuklyk üst ýüz araçägindäki udel üst ýüz energiýasynyň aýrylmagyna deňdir. Kogeziýanyň işi W_k , bu iki sany täze

suwuklyk-gaz üst ýüz araçäginiň emele gelmegine harçlanýan işdir:

$$W_k = 2\sigma_{s-gaz} \quad (8)$$

Iki dürli gaty maddanyň arasyndaky adgeziýa adatça örän ujypsyzdyr. Şonuň üçin (7) deňlemäni iki dürli gaty jisimiň galtaşma araçäginde ýüze çykýan baglanyşygy häsiýetlendirmek üçin ulanyp bolmaýar. Sebäbi, gaty jisimleriň üst ýüzi tekiz däl bolany üçin, olaryň galtaşma üst ýüz meýdanyna garanynda, hakykatdan-da galtaşýan molekulalaryň üst ýüz meýdanynyň has kiçidigi bilen düşündirilýär.

Şol bir wagtda üç dürli fazalar özara galtaşýan bolsalar, olaryň arasyndaky deňagramlylyk hemme üç fazanyň özara adgeziýasynyň ululygy bilen kesgitlenilýär. Gaty maddanyň üstündäki suwuklyk damjasynyň özüni alyp barşynyň iki görnüşini öwreneliň:

- a. Suwuklygyň gaty maddany öllemegi;
- b. Suwuklygyň gaty maddany öllemezligi;

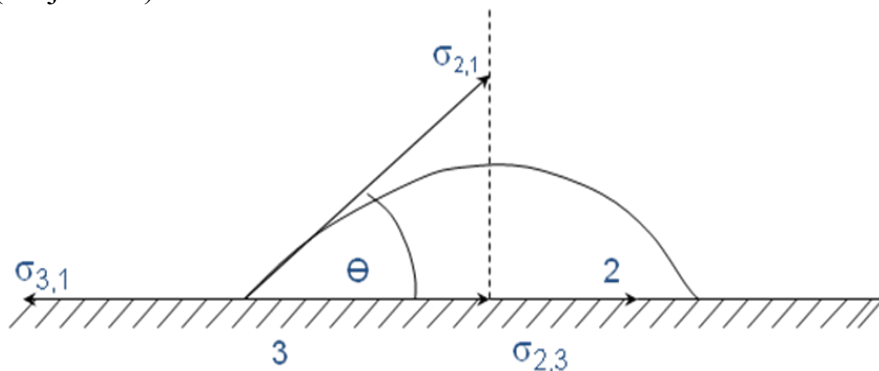
Birinji ýagdaýda gaty jisim-gaz üst-ýüz araçägindäki erkin üst-ýüz energiýasy gaty jisim-suwuklyk üst-ýüz araçägindäki erkin üst-ýüz energiýasyndan uly bolany üçin, sistema energiýasyny azaltmaga we netijede suwuklyk gaty maddanyň üst-ýüzünü örtmäge ymtylýar ýa-da başgaça ölleýär. Eger-de $\sigma_{g-gaz} - \sigma_{g-s} = \sigma_{s-gaz}$ şert berjaý edilse, onda belli bir wagtdan soň damjanyň gaty maddanyň üst ýüzi boýunça akmagy togtayar. Eger-de $\sigma_{g-gaz} - \sigma_{g-s} > \sigma_{s-gaz}$ bolsa, onda suwuklygyň gaty maddanyň üst ýüzüne ýaýylmagy, tä monomolekulýar gatlak emele gelyänçe, tükeniksiz dowam edýär.

Ikinji ýagdaýda $\sigma_{g-gaz} < \sigma_{g-s}$ bolup, ulgamyň erkin üst ýüz energiýasynyň azalmagy gaty jisim bilen suwuklygyň galtaşma meýdanynyň kiçelmegine getirýär. Ol damjanyň bir yere çekilmegine, ýygnanmagyna getirýär. Bu ýagdaýda

suwuklyk gaty jisimi öllemeýär, özi bolsa, mümkin boldugyça şar görnüşi almaga ymtylýar.

Suwuklygyň gaty maddanyň üstüni ölleýşi, üç fazanyň birleşýän nokady boýunça geçirilen galtaşma çyzygynyň gaty madda görä emele getiren burçy, kosinusy bilen kesgitlenýär. Şonda buruçun ululygy hasaplananda galtaşma çyzygynyň suwuklyk damjasy tarapyndaky burç alynmalydyr.

(3-nji surat)



3 - nji surat. Gaty üstäki suwuklyk damjasynyň deňagramlylyk ýagdaýy.

Şol burça başgaça öllenmek burçy hem diýilýär. Deňagramlylyk ýagdaýynda şol burçun kosinusy aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{g-gaz} - \sigma_{g-s}}{\sigma_{s-gaz}} \quad (9)$$

(9) deňlemä Ýungyň deňlemesi diýilýär. Bu deňleme öllemegin şertini görkezşär.

Gaty madda-suwuklyk we gaty madda-gaz üst şüz araçäklerinde erkin üst ýüz energiýasyny hasaplamagyň kyndygy sebäpli, öllemegin şertini adgeziýanyň we kogeziýanyň işiniň üsti bilen aňlatmak has amatlydyr. Onuň üçin (7) we (9) deňlemelerden aşakdaky deňlemäni alarys:

$$W_a = T_{s-gaz} (1 - \cos\theta) \quad (10)$$

(10) deňlemiden peýdalanyp, eksperimental ýol bilen tapylan T_{s-gaz} we $\cos\theta$ esasynda adgeziýanyň işini hasaplap bolýar.

Eger-de $T_{g-gaz} > T_{g-s}$; $\theta < 90^0$ bolsa, onda suwuklyk ölleýär; $T_{g-gaz} < T_{g-s}$; $\theta > 90^0$ bolsa, öllemeýär; $T_{g-gaz} = T_{g-s}$; $\theta = 90^0$ bolsa, aralyk ýagdaý.

Şeýlelikde, gaty jisimleriň suwuklyklar bilen öllenmeginiň şertleri aşakdakylardan ybaratdyr:

1. Suwuklygyň molekulalarynyň arasyndaky täsirleşme güýji gowşak (ýa-da kogeziýa kiçi) bolmalydyr;
2. Suwuklygyň üst dartylmasy kiçi bolmaly;
3. Gaty maddanyň üst ýüzüniň tebigaty ölleýän suwuklygyň tebigatyna golaý bolsa, onda ol degişli suwuklyk bilen oňat öllenýär.

Suwuklyklar bilen oňat öllenýän gaty maddalaryň üst ýüzüne liofil üst ýüzi diýilýär, öllenmeýänlerine bolsa, liofob üst ýüzi diýilýär.

Eger-de gaty jisimi suwuklygyň içine göýberilse, ol öllenýär. Şonda gaty-gaz üst-ýüzi araçägi ýitýär we gaty-suwuklyk üst ýüz araçägi ýüze çykýar. Gaty-gaz üst ýüz araçäginiň doly üst energiýasynyň soňky emele gelen üst energiýasyna garaňda uludygy sebäpli, öllenmek netijesinde ýylylyk görnüşinde öllenmek ýylylygy diýip at berilýän energiýa bölünip çykýar. Gaty jisimleriň suwuklyklar bilen öllenmegini öllenmek ýylylygy boýunça hem häsiýetlendirip bolýar. Bu usul haçan-da poroşoklar ýaly, öllenmek burçuny ölçemesi kyn bolan maddalaryň öllenmegini hasaplamak gerek bolanda ulanylýar.

III. Adsorbsiýa we onuň dispers ulgamlaryň häsiýetine edýän täsiri

3.1. Adsorbsiýa barada umumy düşünje

Konsentrirenen maddalaryň beýleki fazalar bilen galtaşma üst araçäginde maddalaryň toplanmak hadysasyna adsorbsiýa diýilýär. Adsorbsiýa hadysasy gaty-suwuk, gaty-gaz, suwuk-suwuk, suwuk-gaz galtaşma üst ýüz araçäklerinde bolup geçýär. Şonda maddalar haýsy fazanyň üst ýüzünde toplanýan bolsa şol faza adsorbent, toplanýan (ýa-da konsentrirenýän) maddanyň özüne bolsa, adsorbat (ýa-da adsorbtiw) diýilýär.

Gaz şekilli, suwuk haldaky ýa-da erginde erän maddalaryň kondensirlenen maddalaryň bütin göwrümüne toplanmak hadysasyna adsorbsiýa diýilýär.

Gaty jisimleriň boşlularynda we kapillýarlarynda gaz şekilli ýa-da bug halyndaky maddalaryň kondensirlenmegine kapillýar kondensasiýasy diýilýär.

Kondensirlenen maddalaryň üst ýüzünde himiki birleşmeleriň emele gelmegi bilen geçýän adsorbsiýa hemosorbsiýa diýilýär.

Üst ýüzüniň düzüminiň üýtgemegi bilen bolup geçýän üst ýüz hadysalarynyň içinde adsorbsiýa hadysasy has ähmiýetlidir. Adsorbent bilen adsorbtiwiň bölejikleriniň arasynda ýüze çykýan baglanyşygyň tebigatyna görä adsorbsiýa prosesi öwrülişikli ýa-da öwrülişiksiz bolup biler. Ýagny ýüze çykýan baglanyşyklar Wan-der-Waals güýçleri bolsa (fiziki adsorbsiýa), adsorbsiýa öwrülişiklidir, himiki baglanyşyk bolsa (himiki adsorbsiýa ýa-da hemosorbsiýa) –öwrülişiksizdir.

Adsorbsiýanyň tersine bolan prosese desorbsiýa diýilýär.

Fiziki we himiki adsorbsiýa diňe bir emele gelýän baglanyşygyň tebigaty boýunça däl-de, eýsem baglanyşygyň energiýasy boýunça hem tapawutlanýarlar. Adsorbsiýa hadysasy ilkinji gezek XVIII asyryň ikinji ýarymynda, ýagny 1773-nji

ýylda şwed alymy Şeýele, 1777-nji ýylda fransuz alymy Fontana, 1785-nji ýylda rus alymy T.Ýe.Lowis tarapyndan açylýar. XX asyryň başlaryna çenli amerikaly alym Gibbs adsorbsiýanyň termodinamiki nazarýetini öwrendi. Adsorbentiň üstüne adsorbirlenen maddanyň mukdary, ýagny adsorbsiýanyň ululygy, adsorbentiň we adsorbatyň tebigatyna, adsorbentiň üst meýdanyna, adsorbatyň konsentrasiýasyna (ýa-da basyşyna) we temperatura baglydyr. Adatça temperaturanyň artmagy bilen adsorbsiýa peselýär, ýagny onuň tersine bolan proses-desorbsiýa güýçlenýär. Temperatura hemişilik bolanda adsorbsiýanyň basyş ýa-da adsorbirlenýän maddanyň konsentrasiýasyna baglylygyny görkezýän grafige adsorbsiýanyň izotermi diýilýär. Adsorbsiýanyň ululygy adsorbatyň mol (ýa-da mmol) mukdarynyň adsorbentiň üst meýdanyna ýa-da massasyna bolan gatnaşygy boýunça kesgitlenýär. Şonuň üçin adsorbsiýanyň ölçeg birligi $\frac{\text{mol}}{\text{cm}^2}$ ýa-da $\frac{\text{mol}}{\text{g}}$ bolup biler.

Adsorbsiýa prosesi adatça ýylylygyň bölünip çykmagy bilen bolup geçýän, ýagny ekzotermik prosesdir. Şonuň üçin adsorbsiýa netijesinde bölünip çykýan ýylylyk mukdary (adsorbsiýanyň integral ýa-da differensial ýylylygy) adsorbsion prosesiň möhüm häsiýetleriniň biridir. Ol adsorbatyň molekullary bilen adsorbentiň üst ýüzüniň täsirleşme güýjiniň ýa-da adsorbsion güýçleriň intensiwliginiň ölçegidir.

Seolit, aktiwleşdirilen kömür, organiki smolalar ýaly, mineral, organiki we polimer maddalar möhüm adsorbentler görnüşinde önümçilikde giňden peýdalanylýar.

III.2.Adsorbsiýa üçin Gibbsiň deňlemesi

Ol suwuklyklaryň üst ýüzünde aktiw merkezleriň ýoklugy we adsorbatyň molekullarynyň suwuklygyň üst ýüzünde belli

bir nokada gönükdirilmeyändigi bilen, adsorbsiýanyň beýleki görnüşlerinden tapawutlanýar. Adsorbsiýanyň bu görnüşi hem erkin üst ýüz energiýasynyň azalmagy bilen bolup geçýär. Şonuň üçin ony udel üst ýüz energiýasynyň-suwuklyklaryň üst dartylmasyň üýtgemesi boýunça häsiýetlendirip bolýar. Şeýle baglanyşyk Gibbsiň we Şişkowskiniň deňlemelerinde aýdyň görünýär.

Gibbsiň deňlemesi adsorbsiýa bilen üst ýüz dartylmasy ýaly möhüm ululyklaryň arasyndaky baglanyşygy görkezýär. Gibbsiň deňlemesini getirip çykarmak üçin ilki bilen suwuklyklaryň doly üst ýüz energiýasy üçin aşakdaky deňlemäni ýazalyň:

$$U=TS+\sigma S+\sum_i \mu_i \cdot n_i \quad (11)$$

Doly üst ýüz energiýasynyň üst meýdanynyň üýtgemesine görä üýtgeýşini aşakdaky deňleme bilen aňladyp bolýar:

$$dU=TdS+\sigma dS+\sum_i \mu_i \cdot dn_i \quad (12)$$

(11) deňlemäni doly differensirläp, alnan deňlemeden (12) deňlemäni aýryp, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$dU=TdS+Sd\sigma - \sigma dS+Sd\sigma + \sum_i \mu_i \cdot dn_i + \sum_i n_i \cdot d\mu_i$$

$$SdT + Sd\sigma + \sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (13)$$

Eger-de temperatura hemişelik bolsa, onda (13) deňleme şeýle görnüşi alar (bu deňleme Gibbsiň-Dýugemiň deňlemesine kybapdaşdyr).

$$Sd\sigma + \sum_i n_i \cdot d\mu_i = 0 \quad (14)$$

(14) deňlemäniň ähli agzalaryny üst meýdanyna (S) paýlasak, aşakdaky deňlemäni alarys:

$$\frac{Sd\sigma}{s} + \sum \frac{n_i \cdot d\mu_i}{s} = 0$$

ýa-da

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (14)$$

Eredijiden (1) we eredilýän maddadan (2) ybarat bolan binar sistema üçin (14) deňlemäni şeýle ýazyp bolar:

$$d\sigma = -\sum_i \Gamma_i d\mu_i - \Gamma_2 d\mu_2 \quad (15)$$

Eger-de eredilýän madda eredijide eremeýän hem-de erediji özüniň iki komponentli doýan bugy bilen deňagramlylyk ýagdaýynda bolsa, onda eredijiniň (suwuň) göwrümdäki we erginiň üst ýüzündäki himiki potensialy üýtgemeyär, ýagny $d\mu_1 = 0$. Onda (15) deňleme aşakdaky formany alar:

$$d\sigma = -\Gamma_2 d\mu_2 \quad (16)$$

(16) deňlemä Gibbsiň adsorbsion deňlemesi diýilýär.

Erginiň bir komponenti üçin himiki potensial aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$\mu = \mu_0(T) + RT \ln a \quad (17)$$

Himiki potensialyň üýtgemesini aşakdaky ýaly ýazyp bileris:

$$d\sigma = \Gamma RT d \ln a$$

(17) deňlemeden himiki potensialyň üýtgemesini (16) deňlemede ýerinde goýsak, Gibbsiň deňlemesini alarys:

$$d\sigma = -\Gamma RT d \ln a$$

ýa-da

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da} \quad (18)$$

şu ýerde a -aktiwlik.

Gowşadylan erginlerde $a = c$ bolany üçin, (18) deňlemäni özgerdip, şeýle ýazyp bileris:

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} \quad (19)$$

şu ýerde c - deňagramlylyk ýagdaýynda eredilen maddanyň erginiň göwrümündäki konsentrasiýasy;

-üst dartylmasynyň konsentrasiýa görä üýtgemesi ýa-da eredilen maddanyň üst ýüz aktiwligi;

R-universal gaz hemişeligi;

Γ -adsorbsiýa.

(19) deňlemenden görnüşi ýaly, adsorbsiýa netijesinde üst ýüz dartylmasy konsentrasiýa görä peselýän bolsa, ýagny

$$\frac{d\sigma}{dc}$$

bolsa, onda adsorbsiýanyň položitel bahasy bardyr. Bu ýagdaý üst ýüz aktiw maddalaryň adsorbsiýasyna gabat gelýär. Tersine, adsorbsiýa netijesinde üst ýüz dartylmasy konsentrasiýa görä artýan bolsa, onda adsorbsiýanyň otrisatel bahasy bardyr. Bu ýagdaý, ýagny, $\frac{d\sigma}{dc}$ üst ýüz aktiw däl maddalaryň özünü alyp barşyna gabat gelýär.

Eger-de üst dartylmasynyň konsentrasiýa görä üýtgeýşiniň izotermi belli bolsa, onda konsentrasiýanyň her bir bahasy üçin üst ýüz aktiwligini tapyp, adsorbsiýany hasaplap bolýar.

Üst ýüz aktiw maddalaryň konsentrasiýasy kiçi bolsa, şol şertlerde üst dartylmasynyň kiçelmesi konsentrasiýa göni proporsionaldyr.

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = kc$$

Üst ýüz aktiw maddalaryň has ulurak konsentrasiýalary üçin 1908-nji ýylda G.Şişkowskiý şeýle eksperimental deňlemäni hödürledi:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = a \ln(bc + 1) \quad (20)$$

şu ýerde

Δ -üst dartylmasynyň peselmesi;

σ_0 -eredijiniň (suwuň) üst dartylmasy;

σ -erginiň üst ýüz dartylmasy;

a -hemişelik san;

b -hemişelik san (ýa-da udel üst ýüz aktiwligi);

c -konsentrasiýa.

Şişkowskiýniň deňlemesi (20) teotiýa bilen hem oňat ylalaşýar, ýagny üst ýüz aktiw maddalaryň gomologiki hatary

üçin “a” hemişelik san üýtgemeyär, “b” hemişelik san bolsa, her indiki gomologiki hatara geçilende ýa-da uglewodorod zynjyry her $-CH_2-$ uzalanda 3-3,5 esse artýar.

Eredilende eredijiniň üst dartylmasyny peseldýän maddalara üst ýüz aktiw maddalary diýilýär.

Eger-de erediji suw bolsa, suw-howa üst ýüz araçäginde polýarlylygy suwuňkydan kiçi bolan birnäçe organiki maddalar üst ýüz aktiw madda hökmünde çykyş edýärler. Ol maddalar suwda gowy eremeýärler. Bir gapdalynda polýar funksional topary, beýleki gapdalynda bolsa, uzyn uglewodorod zynjyry bolan organiki kislotalar we olaryň duzlary (sabyňlar), aldegidler, spirtler, aminler we beýleki difil gurluşly organiki maddalar suw-howa üst ýüz araçägi üçin nusgawy üst ýüz aktiw maddalarydyrlar. Üst ýüz aktiw maddalaryň möhüm aýratynlyklarynyň biri olaryň gurluşynyň difilligidir, ýagny olaryň funksional gruppasynyň saklanýan ýeriniň gidrofil, uzyn uglewodorod radikalyny saklaýan ýeriniň bolsa, gidrofob häsiýeti bardyr.

Üst ýüz aktiw däl maddalaryň molekulalary (adatça elektrolitler) suwda gowy ereýärler. Şonuň üçin hem olaryň molekulalary suwuň üst ýüzünden göwrümüne tarap gitmäge ymtylýarlar.

Üst ýüz aktiw maddalary, molekulasyň haýsy bölegi, suwuklygyň üst ýüzi bilen täsirleşýändigine görä, kationaktiw, anionaktiw we ionogen däl üst ýüz aktiw maddalaryna bölünýär. Üst ýüz aktiw maddalaryň uglewodorod radikalynyň uzynlygy olaryň üst ýüz aktiwligine güýçli täsir edýär. XIX asyryň ahyrlarynda eksperimental maglymatlar esasynda Dýuklo we Traube üst ýüz aktiw maddalaryň uglewodorod radikalynyň uzynlygynyň her bir $-CH_2-$ toparf uzalmagy bilen olaryň üst ýüz aktiwliginiň 3-3,5 esse artýandygyny ýüze çykardylar (Traubäniň düzgüni). Şeýle düzgüniň ýüze çykmagynyň sebäbi, uglewodorod radikalynyň uzalmagy bilen

organiki maddalaryň suwda ereýjiligi peselýär hem-de olaryň ereýjiligi näçe pes bolsa, şonça erginiň üst ýüzüne çykmaga ymtylýarlar.

Eger-de molekulalaryň özara çekişme güýji ujypsyz bolsa, onda üst ýüz aktiw maddanyň molekulalary mümkin bolan ähli üst meýdany eýeleýärler we şeýlelikde, olar biri-birinden mümkin bolan uzak aralyga daşlaşýarlar. Şol molekulalar biri-birinden garaşsyz ýagdaýda suwuň üst ýüzünde iki ölçeg boýunça erkin hereketlenýärler. Üst ýüz aktiw maddanyň molekulalarynyň şeýle ýagdaýyny özüne mahsus bolan basyşly iki ölçegli gaz hökmünde göz önüne getirmek gerek. Difil gurluşly üst ýüz aktiw maddanyň molekulasy gidrofil tarapy suw bilen täsirleşip, gidratirlenýär we şeýlelikde, suwa çümen ýagdaýyndadyr, gidrofob häsiýetli uglewodorod radikaly bolsa, suwuň üst ýüzünde ýatgyn ýagdaýyndadyr. Sebäbi gidrofob häsiýetli bolsa-da, uglewodorod radikaly bilen suwuň molekulalarynyň arasynda täsirleşme (çekişme) güýji bardyr

Gaz halyndaky örtügi köplenç uglewodorod radikalyndaky uglerod atomlarynyň sany 12-den 20-ä çenli bolan üst ýüz aktiw maddalary emele getirýärler. Iki we üç ölçegli gazlaryň esasy meňzeşlikleriniň biri olaryň ikisi-de real gaz halynyň deňlemesine boýun egýändir.

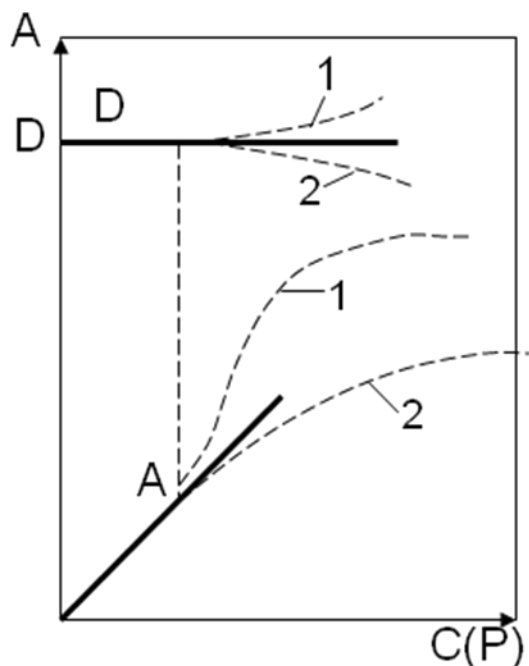
Suwuň üst ýüzünde üst aktiw maddanyň konsentrasiýasy artdyrylsa, molekulalaryň sanynyň artmagy bilen baglanyşyklylykda, olar biri-birleri bilen ýelmeşip, iri kondensirlenen adajyklary emele getirýärler. Şonda molekulalar konsentrasiýa näçe artsa, şonça biri-birine wertikal ugur boýunça orientirlenip başlaýarlar. Käbir molekulalar adajyklardan üzülip aýrylyp, olaryň arasyndaky boşlukda suwuň üst ýüzüne görä parallel ýagdaýy eýelemegi ýa-da gaz halyna geçmekligi mümkin. Şu ýagdaý suwuk halyndaky maddalaryň bugarmagyna ýa-da gaty halyndaky maddalaryň sublimasiýasyna meňzeşdir. Adatça, otag temperaturasynda,

uglewodorod radikalynyň uglerod atomlarynyň sany 20-den 24-e çenli bolan üst ýüz aktiw maddalary kondensirlenen plýonkany emele getirýärler. Konsentrasiýanyň mundan beýläk artdyrlmagy netijesinde doýan adsorbsion gatlak ýa-da dykyz monomolekyla gatlakly örtük emele gelýär. Şol şertde molekulalaryň hemmesi suwuň üst ýüzüne wertikal ýagdaýda ýerleşip, maksimal adsorbsiýa, üst ýüz aktiw maddanyň molekulasyndaky uglewodorod radikalynyň uzynlygyna bagly dälir.

3.3. Gaty madda-gaz we gaty madda – suwuklyk ust ýüz araçäindäki adsorbsiýa

Gaty maddalaryň üst ýüzünde bolup geçýän adsorbsiýa hadysalary haýsy sredadan geçýändigine garamazdan, birnäçe taraplary boýunça birmeňzeşdirler. Suwuklyklardan geçýän adsorbsiýa, gazlardan geçýän adsorbsiýadan, eredijiniň molekulalarynyň hem adsorbsiýa gatnaşyandygy bilen, birneme tapawutlanýar. Islendik ýagdaýda adsorbsiýa prosesi öwrülişiklidir. Deňagramlyk ýagdaýynda, (adsorbsiýa bilen desorbsiýanyň tizlikleri deňleşen ýagdaýynda) adsorbsiýanyň adsorbatyň basyşyna ýada konsentrasiýasyna baglylygyny görkezýän izotermiäri ýazyp beýan edýän birnäçe deňlemeler bardyr.

Gazyň pes basyşynda ýa-da erginiň pes konsentrasiýasynda adsorbsiýanyň adsorbatyň basyşyna ýa-da konsentrasiýasyna baglylygy Genriniň kanuny bilen ýazylyp beýan edilýär. (4-nji surat)



**4 – nji surat. Genriniň adsorbsiýasynyň izotermi.
1 we 2 – Genriniň kanunyndan položitel we otrisatel
gyşarmalar.**

Ýagny Genriniň kanuny boýunça ol ululyklaryň arasynda göni proporsional baglanyşyk bardyr.

$$\Gamma = kp \quad (22a)$$

$$\Gamma = kc \quad (22b)$$

şu ýerde Γ -adsorbsiýa, ýagny adsorbatyň mukdarynyň adsorbentiň massasyna bolan gatnaşygy;

p -basyş;

C -konsentrasiýa;

k -Genriniň koeffisienti.

Basyşyň we konsentrasiýanyň has uly bahalarynda adsorbsiýanyň gazynyň basyşyna ýa-da erginiň konsentrasiýasyna

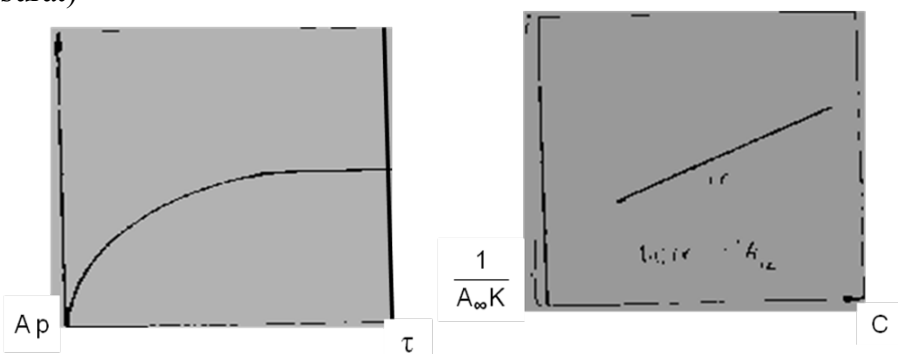
baglylygyny köplenç Freýndlihiň eksperimental deňlemesi bilen düşündirip bolýar.

$$\Gamma = a p^{\frac{1}{n}} \quad (23a)$$

$$\Gamma = a c^{\frac{1}{n}} \quad (23b)$$

bu ýerde, a we $\frac{1}{n}$ -her bir madda üçin mahsus bolan hususy hemişelik ululyklar.

Adsorbsiýanyň izotermiň ilkinji deňlemesi 1914-nji ýylda amerikaly alym I.Lengmýur tarapyndan çykarylandyr. (5-nji surat)



5 - nji surat. Lengmýuryň adsorbsiýasynyň izotermi.

Ol üç sany düzgünden ugur alýar:

1) Gaty adsorbentleriň üst ýüzünde belli bir mukdarda aktiw merkezler bardyr. Şol aktiw merkezler adsorbatyň molekulalary bilen doly eýelenende onuň monomolekulýar gatlagy emele gelýär.

2) Aktiw merkezler islendik molekula (adsorbatyň molekulasy) üçin elýeterlidir. Her aktiw merkez adsorbatyň diňe bir sany molekulasyňy adsorbirläp bilýär.

3) Adsorbirlenen molekulalaryň arasynda özara täsirleşme güýji ýokdur hem-de adsorbatyň her bir molekulasy

adsorbirlenende hamala özünden başga molekula ýok ýaly adsorbirlenýär.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} k p}{1 + k p} \quad (24)$$

Bu deňlemä Lengmýuryň deňlemesi diýilýär. Lengmýuryň deňlemesi diňe gaty madda-gaz; gaty madda-suwuklyk däl-de, suwuklyk- gaz üst ýüz araçäginde geçýän adsorbsiýa hadysasy üçin hem adalatlydyr. Bu deňlemäniň ýetmezçilik tarapy, onuň diňe monomolekulýar adsorbsiýany düşündirýänligindedir.

3.4. Gaz garyndylaryndan we erginlerden adsorbsiýa

Tejribede duş gelýän adsorbsiýa hadysalarynyň köpüsi garyndylardan geçýän adsorbsiýadyr. Adsorbsiýanyň Lengmýur tarapyndan hödürlenen deňleme garyndylardan geçýän adsorbsiýanyň izotermiini almaga mümkinçilik berýär. Eger-de gaz garyndysy iki komponentden ybarat bolsa, onda adsorbsion (aktiw) merkezleriň bir bölegi birinji komponentiň, ikinji bölegi bolsa ikinji komponentiň molekulalary tarapyndan eýelenendir. Şonuň üçin, eýelenmedik (boş) aktiw merkezleriň sany bolar. Birinji we ikinji komponentleriň adsorbsiýasy üçin Lengmýuryň deňlemesini aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{\max} \frac{k_1 p_1}{1 + k_1 p_1 + k_2 p_2}; \quad \Gamma_2 = \Gamma_{\max} \frac{k_2 p_2}{1 + k_1 p_1 + k_2 p_2};$$

Şu deňlemeleriň getirilip çykarylyşy Lengmýuryň esasy deňlemesiniň (33a) getirilip çykarylyşyna meňzeşdir.

Erginlerden adsorbsiýa hem suwuk halyndaky maddalaryň garyndysynyň adsorbsiýasydyr. Ýöne erginiň göwrümünde maddalaryň (eredijiniň we erän maddanyň) konsentrasiýasynyň ýokarydygy sebäpli, ergin bilen gaty adsorbentiň galtaşma üst ýüz araçäginde boş (eýelenmedik) ýer ýokdur. Şonuň üçin hem haýsydyr bir komponentiň adsorbsiýasy beýleki erginden komponentiň gysylp çykarylmagyna getirýär. Erginlerden

geçýän adsorbsiýany iki topara, ýagny elektrolit dälleriň we elektrolitleriň adsorbsiýasyna bölýärler.

Elektrolit dälleriň adsorbsiýasy (molekulýar adsorbsiýa) geçende bu prosese azyndan üç sany komponent gatnaşýar. Onda adsorbent we ergini emele getirýän erediji eredilen maddalaryň özara täsiriniň intensiwligine baglylykda erginiň ol ýa-da beýleki komponentiniň güýçli adsorbirlenmegine getirýär. Erginlerden adsorbsiýa Rebinderiň düzgünine boýun egýär. Ol düzgüne görä, erginiň komponentleriniň haýsysynyň polýarlygy adsorbent bilen erginiň beýleki komponentiniň polýarlygynyň aralyk ýagdaýynda ýerleşýän bolsa, şol komponentiň adsorbsiýasy agdyklyk edýär. Ýagny adsorbsiýa fazalaryň polýarlygynyň deňleşýän tarapyna, onda-da polýarlygyň başlangyç tapawudy näçe uly bolsa, şonça güýçli geçýär. Şonuň üçin bu düzgüne polýarlygyň deňleşmek düzgüni hem diýilýär. Maddalaryň dielektrik geçirijiligi boýunça, adsorbent bilen eredijiniň polýarlygynyň tapawudy näçe uly bolsa, eredijiniň molekulalary şonça-da bäsleşige ýa-da başgaça, adsorbsiýa ukypsyzdyr. Erginiň konsentراسiýasynyň giň çäginde “erediji” we “eredilen madda” diýen düşüňjeler öz manysyny ýitirýär. Şonuň ýaly ýagdaýlarda “erginlerden adsorbsiýa” düşüňje A we B maddalaryň garyndysyndan adsorbsiýa” diýen düşüňje bilen çalşyrylýar.

Adsorbsirlenýän komponentleriň biriniň beýlekisini gysyp çykarýandygy bilen baglanyşyklykda komponentleriň biri položitel, beýlekisi bolsa otrisatel adsorbirlenýär. Şonuň üçin, komponentleriň konsentراسiýasynyň artmagy bilen bir ýagdaýda adsorbsiýanyň artmagyna, beýleki ýagdaýda bolsa, kemelmegiň bolup geçmegi mümkin.

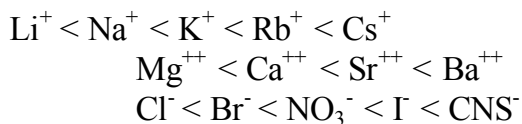
Erginlerden adsorbsiýanyň giň duş gelýän görnüşleriniň biri ionlaryň (elektrolitleriň) adsorbsiýasydyr. Ionlaryň adsorbsiýasy iki hili, ýagny adsorbsion we elektrostatik

güýçleriň täsirinde bolup geçýän adsorbsiýa hem-de ion çalyşma adsorbsiýasydyr.

Adsorbsion we elektrostatik güýçleriň täsirinde bolup geçýän adsorbsiýa seýrek ýagdaýda molekulýar häsiýetlidir. Ýagny kationlaryň we anionlaryň adsorbsiýasy ekwiwalent mukdarda bolup geçýär. Köplenç ýagdaýlarda bolsa, şeýle adsorbsiýanyň saýlaýjylyk häsiýeti bardyr, ýagny gaty adsorbentiň üst ýüzüne ionlaryň bir görnüşini adsorbirlenýär. Ionlaryň saýlanyp adsorbirlenmegi netijesinde gaty adsorbentiň üst ýüzünde ikileýin elektrik gatlagy emele gelýär. Saýlanyp adsorbirlenen ionlar gaty adsorbentiň üst ýüzünü zarýadlandyrýar hem-de şol zarýadlanan üst ýüze, elektrostatik güýçleriň täsirinde, ionlaryň ikinji gatlagyny emele getirýän ionlar dartylýarlar. Şeýlelikde adsorbsion gatlagyň gurluşy zarýadlanan iki gatlakly kondensatoryň gurluşyna meňzeş bolýar. Ikileýin gatlagyň birinjisi gaty maddanyň kristallik gözeneklerini mundan beýläk gurup bilýän ýa-da izomorf ionlardyr. Ikileýin gatlagyň ikinjisiniň, ýagny garşylyk ionlaryň, adsorbsiýasynyň saýlaýjylyk häsiýeti ýokdur. Ikinji gatlagyň, ýagny garşydaş zarýadly ionlaryň emele getiren gatlagynyň, galyňlygy birinji gatlagyňkydan has galyňdyr. Ikileýin elektrik gatlagynyň gurluşy kolloid himiýa bölümünde has jikme-jik beýan edilýär.

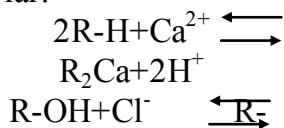
Ionlaryň adsorbsiýasy olaryň zarýadyna, ölçegine, solwatasiýa derejesine, adsorbentiň we adsorbirlenýän ionlaryň tebigatyna baglydyr. Walentiligi uly bolan ionlar has güýçli adsorbirlenýärler. Birmeňzeş zarýadly ionlaryň radiusynyň artmagy bilen olaryň gidratasiýa ukyby peselýär we şol sebäpli ionlaryň adsorbsiýa ukyplylygy artýar.

Ionlaryň adsorbsiýa ukyplylygy boýunça düzülen hatarlaryna liotron hatarlary (ýa-da Gofmeýsteriň hatarlary) diýilýär. Olara mysal edip aşakdaky hatarlary getirmek bolar:



Üst ýüzünde öň adsorbirlenen ionlary bolan adsorbent bilen beýleki bir elektrolit galtaşdyrylsa, onda adsorbirlenen we erginde bar bolan birmeňzeş zarýadly ionlaryň ekwiwalent mukdardaky çalşygy bolup geçýär. Käbir halatlarda adsorbentiň üst ýüzündäki molekulalaryň ionlaşmagy netijesinde emele gelen ionlar hem ergindäki ionlar bilen çalşyrylýandygyna gözegçilik edilýär.

Ekwiwalent mukdarda ionlaryny çalyşyp bilýän adsorbentlere ion çalşyjylar ýa-da ionitler diýilýär. Kationlaryny çalyşyp bilýän ionitlere kationitler, anionlaryny çalyşyp bilýän ionitlere bolsa, anionitler diýilýär. Ionitler tebigy we sintetiki bolup bilerler. Tebigy ionitlere toýun, seolitler, apatitler, gidroksiapatitler we gumin kislotalary degişlidirler. Sintetiki ionitlere sintetiki seolitler we ion çalşyjy smolalar degişlidirler. Ionitleriň ion çalşma adsorbsiýasyna gatnaşmaýan bölegini R bilen bellesek, onda **H-** we **OH-**formaly sintetik ionitleriň gatnaşmagynda geçýän ion çalşma adsorbsiýasyny aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar:



Cl+OH⁻

Shemadan görnüşi ýaly, ion çalşma adsorbsiýasy ion çalşma reaksiýasyna meňzeş ekwiwalent mukdarda bolup geçýär, ýöne ondan tapawutlylykda, ion çalşma adsorbsiýasy öwrülišiklidir. Ion çalşma adsorbsiýasynyň saýlaýjylyk häsiýeti bardyr. Meňzeş zarýadly ionlaryň ion çalşma adsorbsiýasyna ukyplylygynyň artyşy boýunça yzygiderli ýerleşdirilse, onda Gofmeýsteriň liotrop hatarlaryna laýyk gelýän hatarlar alynýar.

Ionitleriň möhüm häsiýetleriniň biri olaryň ion çalyşma sygymydyr. Sintetiki ionitleriň ion çalyşma sygymy uly bolup, ol 2-4 mg-ekw/g-dan (sintetiki seolitlerde) 3-10 mg-ekw/g çenli (ion çalşygy smolalarda) bolýar.

Gumin kislotalary, organiki gelip çykyşly, tebigy ion çalşygy adsorbentlere degişlidir. Topragyň ion çalyşma sygymy hem-de onuň düzüminde bar bolan ionlaryň hil düzümi onuň agrohimiki gymmatyny kesgitleýär. Toprak özboluşly adsorbent bolup, ösümlükleriň iýmiti üçin zerur bolan K^+ Ca^{++} , NH_4^+ ýaly ionlary adsorbirlemäge we saklamaga ukyplydyr.

Ionitler suwy duzsyzlandyrmakda we onuň talhlygyny aýyrmakda giňden peýdalanylýar.

3.5.Adsorbsiýa güýçleriniň tebigaty we adsorbsiýanyň kinetkasy

Adsorbsiýanyň ululygy adsorbent bilen adsorbatyň tebigatynyň funksiýasy bolup, olaryň özara täsirine baglydyr. Adsorbent bilen adsorbatyň molekulalarynyň arasynda täsirleşme güýçleriniň tebigaty boýunça adsorbsiýany iki topara, ýagny fiziki we himiki adsorbsiýa bölýärler. Olaryň arasynda çürt-kesik araçäk ýokdur, ýöne sap fiziki we sap himiki adsorbsiýany aňsat tapawutlandyryp bolýar. Fiziki adsorbsiýa molekulaara Wan-der-Wals güýçleriniň täsirinde bolup geçýär. Şonda adsorbent bilen adsorbatyň molekulalarynyň arasynda himiki täsirleşme bolup geçmeýär we adsorbirlenen molekulalaryň himiki aýratynlygy ýitmeýär.

Adsorbent bilen adsorbatyň molekulalarynyň polýar ýa-da polýar däl häsiýetleri bilen baglanyşyklylykda olaryň arasynda dispersion, dipol-induksion dipol, dipol-dipol, wodorod baglanyşygy ýaly güýçler täsir edýärler. Fiziki adsorbsiýany ýüze çykarýan güýçleriň aýratynlygy ýokdur. Fiziki adsorbsiýada deňagramlylyk çalt ýüze çykarýar we ol

öwrülişiklidir. Fiziki adsorbsiýanyň energiýasy adaty 20 kJ/mol-dan uly däl.

Haçan-da adsorbatyň molekulalary adsorbentiň üst ýüzi bilen, täze faza emele getirmän, himiki täsirleşip üst ýüz himiki birleşmelerini emele getirmek bilen özara täsirleşýän bolsa, şeýle adsorbsiýa himiki adsorbsiýa ýa-da hemosorbsiýa diýilýär. Hemosorbsiýada adsorbent bilen adsorbatyň arasynda täsir edýän güýçler himiki baglanyşykdyr. Himiki adsorbsiýanyň saýlaýjylyk häsiýeti bardyr, ýagny ol adsorbentiň tebigatyna baglydyr. Hemosorbsiýa fiziki adsorbsiýa garanynda haýal geçýär we öwrülişiksizdir. Himiki adsorbsiýanyň energiýasy 100-200 kJ/mol ululyga çenli ýetýär.

Köplenç halatlarda adsorbent bilen adsorbatyň molekulalarynyň arasynda şol bir wagtda himiki hem-de fiziki güýçler täsir edýärler.

Adsorbsiýanyň tizligi baradaky ilkinji garaýyşlar Lengmýuryň we de Buryň işlerinde öňe sürlendir. Olaryň garaýyşlary boýunça adsorbirlenen maddanyň mukdary v (molekulalaryň *sany/sm²*) adsorbsiýanyň wagty τ we wagt birliginde adsorbentiň üst ýüz birligine urulýan molekulalaryň sany n göni proporsionaldyr.

$$v = n \tau$$

Gazlaryň molekulýar-kinetik nazariýetine görä, n san aşakdaky formula bilen kesgitlenýär:

$$n = \frac{N_0 P}{\sqrt{2\pi M R T}}$$

şu ýerde p -gazyň ýa-da bug halyndaky maddanyň basyşy, mm.sim.süt.

Adsorbatyň molekulalarynyň adsorbentiň üstünde saklanýan wagty, ýa-da adsorbsiýanyň wagty Frenkelin deňlemesi bilen kesgitlenýär:

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT}$$

şu ýerde τ_0 -molekulanyň bir sany yrgyldysynyň döwri;

Q-adsorbsiýanyň molýar ýylylygy.

Adsorbsiýanyň üstünde bir sany monomolekulýar gatlagyň emele gelmegi üçin zerur bolan adsorbatyň belli bir mukdary kesgitlenilýär. Şeýlelikde adsorbsiýa prosesi, adatyça örän çalt, göz açyp-ýumasy salymda bolup geçýär.

IV.Kolloid sistemalaryň alnyşy we arassalanylyşy

4.1. Täze fazanyň bölünip çykmagy bilen kolloid sistemalaryň alnyşy

Dispers sistemalaryň arasynda kolloid erginleriň aralyk ýagdaýda ýerleşýändigini sebäpli, olaryň alnyşynyň biri – birinden tapawutlanýan iki sany usuly bardyr:

1) Dispergirmek, ýagny iri bölejikleri kolloid möçberli bölejiklere çenli maýdalamak usuly;

2) Kondensasiýa, ýagny maýda bölejikleri (molekulalary we ionlary) kolloid möçberli bölejiklere çenli irileşdirmek usuly.

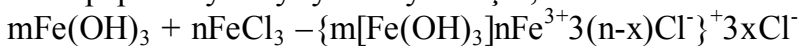
Dispergirmek usuly öz gezeginde fiziki we himiki dispergirmek görnüşlerine bölünýär. Fiziki dispergirmek usulynyň aşakdaky görnüşleri tejribede giň peýdalanylýar:

a) Dispergirmegiň mehaniki usuly, ýagny sokyda, şarly harazlarda we kolloid harazlarynda dispergirmek;

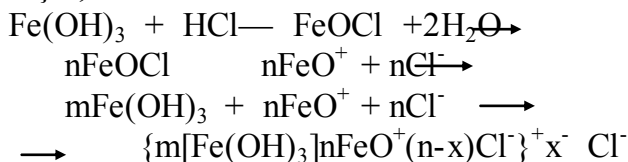
b) Dispergirmegiň elektrik usuly;

g) Ultrasesiň kömegi bilen dispergirmek.

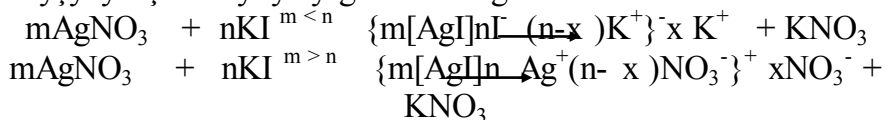
Çökündileriň köpüsi käbir maddalaryň täsirinde kolloid möçberdäki bölejikler görnüşinde ergine geçýärler. Şol hadysa peptizasiýa diýilýär. Eger-de peptizatoryň molekulalary (ýa-da onuň ionlary) gös-göni çökündiniň üstüne adsorbirlenip, ony kolloid halyndaky ergine geçirýän bolsa, şeýle peptizasiýa gönümel peptizasiýa diýilýär. Mysal üçin,



Eger-de çökündiniň üstüne peptizatoryň özi däl-de eýsem onuň dispers faza bilen täsirleşip emele getiren maddasy (ýa-da onuň ionlary) adsorbirlenip, ony kolloid halyndaky ergine geçirýän bolsa, şeýle peptizasiýa göni bolmadyk peptizasiýa diýilýär. Mysal üçin,



Kondensasiýa usuly hem öz gezeginde fiziki we himiki kondensasiýa usulynyň görnüşlerine bölünýär. Fiziki kondensasiýanyň maddalaryň bugundan kondensirmek we eredijini çalşyrmak ýaly görnüşleri bellidir. Himiki kondensasiýa okislenme-gaýtarylma, gidroliz, ion çalyşma we beýleki reaksiýalaryň üsti bilen amala aşyrylýar. Mysal üçin ion çalyşma reaksiýasynyň üsti bilen kümüşüň ýodidiniň zollarynyň alnyşyny aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar:



Reaksiýalaryň deňlemelerinden görnüşi ýaly, haýsy maddanyň artykmaç alynýandygy bilen baglanyşyklylykda položitel ýa-da otrisatel zaryadlanan kolloid bölejikleri alynýar. Himiki usullar bilen kolloid erginler alnanda erginde garyndy görnüşinde elektrolitler bolýar. Kolloid erginleri elektrolitleriň garyndysyndan arassalamak üçin dializ, elektrodializ we ultrasüzülme ýaly usullardan peýdalanylýar.

4.2. Dispers sistemanyň dispergirmek usuly bilen emele gelmegi we onuň işi

Dispers sistemalaryň emele gelmegi üçin esasy şu aşakdaky şertler ýerine ýetirilmelidir:

1) Dispers sredadaky dispers fazanyň maddasynyň ereýjiligiň pes bolmagy.

2) Sistema üçünji komponentiň, ýagny elektrik zarýadyny berýän ýa-da üst dartylmasyny peseldýän maddanyň, başgaça stabilizatoryň gatnaşmagy.

Dispergirmek fazalaryň arasyndaky üstüň, şeýlelikde daşardan sarp edilýän energiýany kabul edýän üst energiýasynyň ulalmagy bilen bolup geçýär.

Şonuň üçin hem dispergirmek mehaniki, ultrases bilen owratmak we himiki usullary ulanmak ýoly bilen amala aşyrylýar.

Mehaniki dispergirmek (M.d) urgynyň, sarsgynyň ýa-da wibrasiýanyň täsiri bilen owratmak. Dispersiligi ýokary derejede bolan sistemany almak we mehaniki dispergirmek prosesinde energiýanyň ýitgisini peseltmek üçin üst işçi maddalary (ü.i.m) ulanyrlar ýa-da Rebinderiň effekti diýilýän gaty maddalaryň durnuklylygyny hem-de maýyşgaklylygyny peseldýän elektrolitler peýdalanylýar. M.d. usulyny sementleri almakda, buraw erginlerini we ýaglaýjy materiallary taýarlamakda ulanylýar. Mehaniki dispergirmek usuly tebigatda hem üznüksiz geçip durýandyr. Ultrases yrgyldylaryň täsir etmegi bilen emulsiýalary almak we durnuklylygy uly bolmadyk gaty maddalary dispergirmek bolýar.

Himiki dispergirmek –bu peptizatorlar diýlip atlandyrylýan maddalaryň täsir etmegi bilen kolloid bölejikleri emele getirmäge ukyply çökündileri dispergilemekdir. Başgaça bu usula- peptizasiýa diýilýär. Öz-özünden dispergirmek diýilýän usul hem himiki dispergirmek usulyna degişlidir. Ýagny suw nebitde ýa-da tersine degişli stabilizatoryň bolmagynda öz-özünden dispergirlenýändir.

Umuman dispergirmekde gaty ýa-da suwuk maddalaryň ýagdaýy bozulýar we täze üst emele gelýär. Munuň üçin şol gaty maddanyň ýa-da suwuklygyň kesgitli göwrüminiň ululylygyny

üpjün edýän güýji ýeňip geçmelidir. Daşky güýjiň täsiri bilen kondensirlenen maddalar dispergirlenende ilki bilen göwrüm deformasiýasy, soňra bolsa kesgitli mehaniki güýjiň täsiri bilen onuň bozulmagy bolup geçýär. Şonuň üçin hem dispergirmek üçin zerur bolan işi, iki sany esasy bölege bömek bolar:

1) Maddanyň göwrüm deformasiýasyna sarp bolýan iş $A_{\text{def}}=kv$

2) Täze üstüň emele gelmegine sarp bolýan iş $A_{\text{ü}}=T\Delta S$

Dispergirmege sarp bolýan umumy iş bolsa Rebinderiň deňlemesi bilen aňladylýar:

$$A=A_{\text{defor}}+ A_{\text{ü}}=kv+ T\Delta S$$

Deňlemelerden görnüşi ýaly göwrüm deformirlenmeginiň işi maddanyň göwrümüne $v = d^3$, üstüň üýtgemeginiň işi bolsa onuň başky üstüne $S=d^2$ proporsionaldyr. Onda:

$$A = k_1 d^3 + k_2 \sigma d^2 = d^2 (k_1 d + k_2 \sigma)$$

$k_1 k_2$ - proporsionallyk koeffisienti

Eger-de maddanyň ölçegi uly bolsa (d -uly bolsa), onda täze üstüň emele gelmeginiň işini hasaba almasa hem bolar. Ýagny:

$$A=k_1 d^3$$

Umumy işi deformirlenmegiň işi kesgitleýändir.

Maddanyň ölçegi kiçi bolsa (d - kiçi bolsa), onda göwrüm deformasiýanyň işini hasaba alman umumy işi şeýle kesgitlemek bolar:

$$A=k_2 \sigma d^2$$

Dispergirlenýän material näçe kiçi boldugyça şonça hem bu deňleme hasaba alarlyklydyr. Şonuň üçin hem bu deňlemäni dispergirmegiň ikinji tapgyry bolan owratmagyň (maýdalamak) işini kesgitlemek üçin ulanmak bolar.

4.3. Dispers sistemalaryň kondensatsiýa usuly bilen emele gelmegi, onuň termodinamikasy we kinetikasy

Kondensatsiýa usulynyň esasynda erän maddalary eremeýän ýagdaýyna geçirmek ýoly bilen gomogen erginlerde gaty fazanyň emele gelmegine iteryän himiki we fiziki prosesler ýatandyr. Şol bir wagtyň özünde hem gaty fazanyň emele gelyän prosesinde çökündiniň çökmek mümkinçiliginiň bolmajak şertini döretmek zerurdyr. Şonuň üçin hem dispers fazadaky emele gelyän bölejikleriň ölçegini mikro- we ultramikrogeterogen sistemanyň ölçeginde saklamalydyr. Bu bolsa reaksiýa gatnaşýan maddalaryň kesgitli konsentratsiýasy alynanda, fiziki parametrler üýtgedilende we käbir himiki reagentler sistema girizilende amala aşyrylýar.

Geçýän hadysalalara baglylykda ony himiki we fiziki kondensatsiýa usullara bölýärler.

Himiki kondensatsiýa usulynyň esasynda dürli himiki reaksiýalar ýatandyr.

Fiziki kondensatsiýa usullarynda dispers sistemalar erginiň aşýa doýurylmagy we dispersion gurşawyň fiziki şertlerini (temperatura, basyş, eredijini çalyşmak we ş.m.) üýtgetmek bilen dispers fazanyň bölejikleriniň emele gelmegi netijesinde gazanylýr. Ýagny basyşyň we temperaturanyň peselmegi bilen köp duzlaryň ereýjiligi peselýär. Şonuň üçin hem duzlar bu ýagdaýda ilki bilen dispers bölejikleri, stabilizator goşulmasa bolsa, çökündini emele getirýärler.

Kondensatsiýa bar bolan üstde ýa-da sistemadaky maddanyň berlen dykzlygynda we konsentratsiýasynda öz-özünden täze üstün emele gelmegi ýa-da şol emele gelen üst bölejikleriň öz-özünden toplanmagy bilen baglanyşyklydyr. Birinjisine geterogen ikinjisine bolsa, gomogen kondensatsiýa diýlip atlandyrylýar. Kondensatsiýa prosesiniň geçmegi üçin sistemanyň aşýa doýgun, aşýa gyzdyrylan we aşýa sowadylan

ýagdaýlarda bolmagy mümkindir. Bulara sistemanyň metastabil ýagdaýy diýilýär.

Gomogen ulgamdan geterogen dispers ulgamyň emele gelmegi üçin zerur bolan aşa doýgunlylygynyň zerurlygy kondensasiýa wagtynda emele gelýän artykmaç üst energiýasynyň sistemadaky Gibbsiň energiýasyna barabar bolmagyndan gelip çykýar. Ýagny bu, aşa doýgunlylygy üpjün edýär. Bug ýa-da ergin üçin aşa doýgunlylygyň derejesi şeýle aňladylýar:

$$\gamma = \frac{P}{P_s} \text{ ýa-da } \gamma = \frac{C}{C_s}$$

bu ýerde: P- aşa doýgun buguň basyşy; Ps-suwuklygyň tekiz üstündäki doýgun buguň basyşy; C-aşa doýgun erginiň konsentrasiýasy; Cs-makrokristala otnositelikdäki deňagramlylykdaky ereýjilik. Gomogen kondensasiýada täze üstüň öz-özünden emele gelmegi bolýar. Üst energiýasy bolsa kondensasiýanyň potensial barýeri hökmündedir. Täze üstüň emele gelmegindäki Gibbsiň energiýasy dört görnüş bilen aňladylýar. Ýagny, entropiýa, mehaniki, üst we himiki energiýalar. Stabilizatoryň ýok wagtynda entropiýanyň goşandy uly däl. Mehaniki, ýagny deformasiýa maýyşgaklygyň energiýasy kondensasiýa prosesinde strukturanyň üýtgemegi bilen geçýän gaty maddalar üçin häsiýetlidir. Suwuk hem gaz görnüşli maddalar üçin öňki ikisi bilen çäklenýändir.

Energiýanyň himiki göwrümi, ýagny göwrüm energiýasy maddanyň bugunyň we kondensirlenen fazasynyň himiki potensiallarynyň tapawudy bilen kesgitlenilýär.

$$\Delta G^v = n(\mu_s - \mu_b) = \frac{V}{V_m} (\mu_s - \mu_b)$$

bu ýerde n-täze üstäki maddanyň mol sany; V-täze fazanyň göwrümi; Vm-suwuk ýagdaýyndaky maddanyň molýar göwrümi.

Täze üstüň emele gelmegi netijesinde üst energiýasynyň ulalmagy bolsa şeýle kesgitlenilýär.

$$\Delta G_s = \sigma S$$

Kondensasiýada täze fazanyň emele gelmeginde Gibbsiň energiýasynyň doly üýtgemegi şeýle bolýar:

$$\Delta G = \Delta G^v + \Delta G^s = \frac{V}{V_m} (\mu_s - \mu_b) + \sigma S$$

Deňlemeden görnüşi ýaly, buguň basyşy P doýgun buguň basyşyndan P_s kiçi bolsa $P < P_s$, onda $\mu_s > \mu_b$ we $\Delta G > 0$. Ýagny täze faza öz-özünden emele gelip bilmez. Aşa doýgunlylyk şertinde bolsa, ýagny $P < P_s$ bolsa, onda $\mu_s < \mu_b$ täze fazanyň emele gelmegi üst we göwrüm energiýalaryny düzýän gatnaşyklara baglydyr. Suwuklygyň we onuň bugunyň himiki buguň potensialyň degişli basyşlary bilen aňladyp alarys:

$$\ln \gamma_{kr} = \ln \frac{P_{kr}}{P_s} = \frac{2TV_m}{r_{kr}RT}$$

Kelwiniň deňlemesi bilen gabat gelýär. Geterogen kondensasiýa üçin hem şular ýaly alynýar.

Täze fazanyň emele gelmeginiň kinetikasynyň barlaglary bu prosesiniň iki sany yzygider tapgyrdan ybaratdygyny görkezýär. I-täze fazanyň merkezleriniň emele gelip başlamagy, II-täze fazanyň merkezleriniň ösmegi.

Iki tapgyryň tizligi hem sistemanyň komponentleriniň tebigatyna, onuň doýgunlylygynyň derejesine, aşsowadylmagyna we ş.m. baglydyr. Iki tapgyra hem öz gezeginde kondensasiýanyň merkezleriniň döremeginden we oňa maddanyň barmasyndan ybaratdyr. Ilkinji ýagdaýda tizlik merkeziň emele gelmeginiň fluktasiýasynyň ähtimallyk nazarýeti boýunça kesgitlenilýär. Soňkyda bolsa durnukly fazanyň emele gelmegine getirýän maddanyň, kondensasiýanyň merkezine barmagy bilen bagly bolup, ol emele gelýän merkeziň durnuklylygyny üpjün edýändir.

Kondensasiýanyň merkezleriniň emele gelmeginiň nazarýeti boýunça kondensasiýanyň merkezleriniň döremeginiň tizligi onuň döremeginiň ähtimallygyna göni proporsionaldyr.

$$I = A_1 e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}}$$

Maddanyň kondensasiýanyň merkezine barmagynyň tizligi bolsa, kondensasiýanyň merkezleriniň “ýaşap bilijilik” ähtimallygyna göni proporsionaldyr.

$$V = A_2 e^{-\frac{E_\eta}{RT}}$$

bu ýerde A_1 we A_2 –proporsionallyk koeffisienti; ΔG_1 - täze fazanyň emele gelmegindäki Gibbsiň energiasy; E_η - şepbeşik akymyň aktiwleşme energiýasy, ýagny maddany başdaky fazadan täze fazanyň üstüne geçmeginiň energiýasy.

Umuman sistemanyň şepbeşikligi şeýle kesgitlenilýär:

$$\eta = \eta_0 e^{-\frac{E_\eta}{RT}}$$

bu ýerde η_0 hemişelik ölçegi bolan şepbeşiklik.

Onda maddanyň, kondensasiýanyň merkezine barmagynyň tizligi sistemanyň şepbeşikligine ters proporsionaldyr.

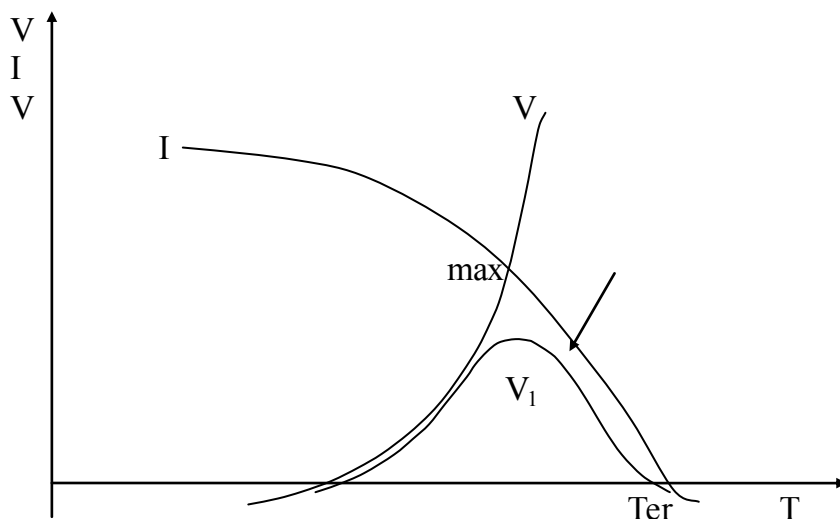
Kondensasiýanyň merkezleriniň emele gelmeginiň umumy tizligi ýokarda agzalan ähtimallygyň önümüne proporsionaldyr, ýagny iki sany yzygider prosesi häsiýetlendirýändir. Onuň bahasy ony düzyän tizliklerden kiçidir.

$$v_1 = IV = A_3 e^{-\frac{\Delta G_1}{RT}} e^{-\frac{E_\eta}{RT}} = A_3 e^{-\frac{\Delta G_1 + E_\eta}{RT}}$$

bu ýerde $A_3 = A_1 A_2$ –proporsionallyk koeffisienti.

Bu deňleme suwuklyklaryň aşa sowadylmagyny kristallaşmagy üçin ulanarlyklydyr hem-de aşa sowadylmagyň derejesi ýokarlandygy, kristallaşmagyň merkezleriniň döremeginiň tizliginiň artýandygyny we maddanyň merkeze

barmak tizliginiň peselýadigini (şepbeşiklik kiçelýär) görkezýär.(6-njy surat)



6-nji surat

Kristalaşmagyň merkezleriniň döremeginiň we oňa maddalaryň barmagynyň tizlikleriniň hem-de kondensasiýanyň merkeziniň emele gelmeginiň umumy tizliginiň aşak sowadylan suwuklykda temperaturanyň baglylygy.

Kristallaşmaguň merkezi emele gelenden soň, täze fazanyň gelmeginiň ilkinji tapgyry başlanýar. Ol doýgunlylygyň islendik derejesinde hem amal bolup, onuň tizligi birinji tapgyryňky ýaly deňleme bilen kesgitlenilýär.

$$v_B = e^{-\frac{\Delta G}{kT}}$$

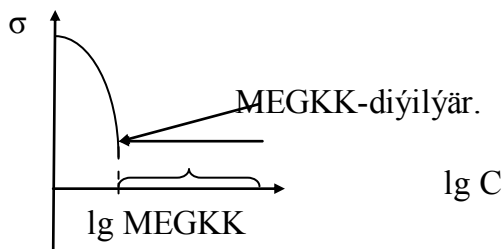
Bu ýerde B – proporsionallyk koeffisienti

4.4.Üst işjeň maddalar we olaryň häsiýetleri

Hakyky we kolloid ergini emele getirýän ÜIM-ýň aýratynlyklarynyň esasysy, termodinamiki durnukly getergen

dispers sistemany emele getirmäge ukyplylygydyr. Bu maddalaryň esasy häsiýetleriniň biri üstüniň ýokary işjeňligi; misell emele getirmek ukyby, ýagny ÜIM-yň misell emele gelmäniň kritiki konsentrasiýasy diýlip atlandyrylýan kesgitli bahadan uly konsentrasiýada liofil kolloid erginleriň emele gelmegi, kolloid eremeklige (solýubilizasiýa) ukyplylygy ýa-da ÜIM-yň täsiri bilen kolloid erginlerde maddalaryň ereýjiliginiň birden ulalmagy we dürli dispers sistemalary ýokary stabilizirmek ukybydyr.

Ionogen ÜIM ereýjiliginiň entropiýasynyň ululygy sebäpli suw ergininde oňat dissosirlenýär. Ionogen däl ÜIM bolsa dissosirlenmeýär we suw bilen gowşak täsir edişýärler. Şonuň üçin hem onuň ereýjiligi pesdir. Köplenç bolsa olaryň ereýjiligi ýylylygy kabul edilmegi bilen geçýär. Şeýlelikde olaryň ereýjiligi temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ulalýar. Bu maddalaryň ereýjiliginiň pes bolmagy, üstün položitel işjeňligini ýüze çykarýar. Konsentrasiýanyň ýokarlanmagy bilen bolsa ÜIM-yň molekulalarynyň assosiýasiýasynyň artmagyna, ýagny miseliň emele gelmegine getirýär. Kolloid erginleri emele getirýän ÜIM-yň üst dartylmasynyň izotermi, hakyky ergini emele getiýän ÜIM-yň izoterminden düýpli tapawutlanýar. Ýagny bu ýagdaýda konsentrasiýanyň ýokarlanmagy bilen üst dartylmasy birden pese düşýär.(7-nji surat).



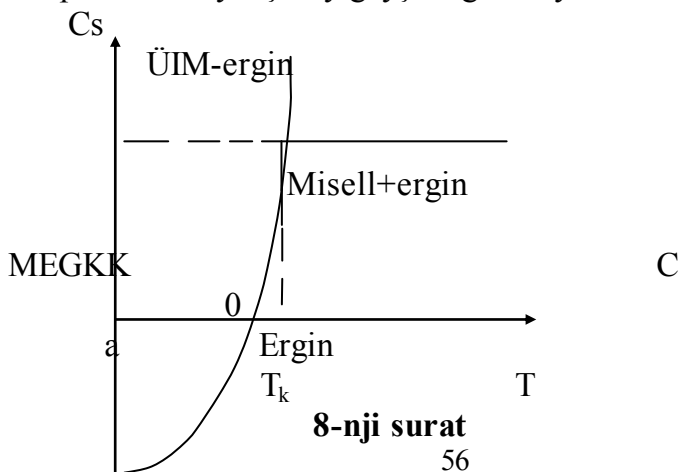
7-nji surat. ÜIM-yň üst dartylmasynyň izotermi

Pes konsentrasiýada bolsa ($\approx 10^{-3} - 10^{-6}$ mol/l) hakyky ergine gabat gelip, izoterm düýpli üýtgeýär. Ondan ýokary konsentrasiýada bolsa üst dartylmasy üýtgemeýär. Üst dartylmasynyň üýtgemeýän ýagdaýyna geçýän konsentrasiýa misell emele gelmäniň kritiki konsentrasiýasy diýilýär (MEGKK). MEGKK – den uly bolsa misell emele gelýär we hakyky ergin ultramikroheterogen sistema geçýär (zol).

ÜIM-yň miseli diýlip difil molekulalaryň assosiýasiýasyna düşünilýär. Ýagny, liofob toparlar miseliň ýadrosyny emele getirýärler we biri-biri bilen birleşýärler. Miseli düzýän molekulalaryň sany assosiýasiýanyň sany diýlip atlandyrylýar. Miseldäki molekulalaryň umumy molekulýar massasyna bolsa miseliň massasy diýilýär.

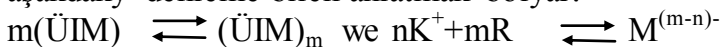
Uglewodorod radikaly uly bolan ÜIM-yň köpüsi ýaramaz ereýänligi sebäpli misellýar erginleri emele getirmeýärler. Ýöne temperaturanyň üýtgemegi bilen ÜIM-yň ereýjiliginin ulalmagy we misell emele gelmegi mümkindir. ÜIM-yň misell emele getirmäge çenli ereýjiliginin ulalmagy üçin zerur bolan temperatura Kraftyň nokady diýlip atlandyrylýar.

8-nji suratda a0-hakyky erginiň T_k -çenli haýal artmagy, 0b-misellýar erginiň temperatura baglylygy, 0c-MEGKK-nyň temperatura boýunça üýtgeýişini görkezýär.



ÜİM-yň erginleriniň fara deňagramlylygy

Misell emele gelmek ýagdaýyny massalaryň täsir edişme kanunyna laýyklykda ionogen we ionogen däl ÜİM üçin aşakdaky deňleme bilen aňlatmak bolýar:



Bu ýerde K^+ -kation; R^- üst işjeň anion; M-misell; n,m-san.

Bu reaksiýalar üçin deňlemäniň hemişeligi:

$$K_{\text{ion.d}} = \frac{a_M}{a_m} \quad K_{\text{ion}} = \frac{C_M}{C_K^{+n} + C_R^{-m}}$$

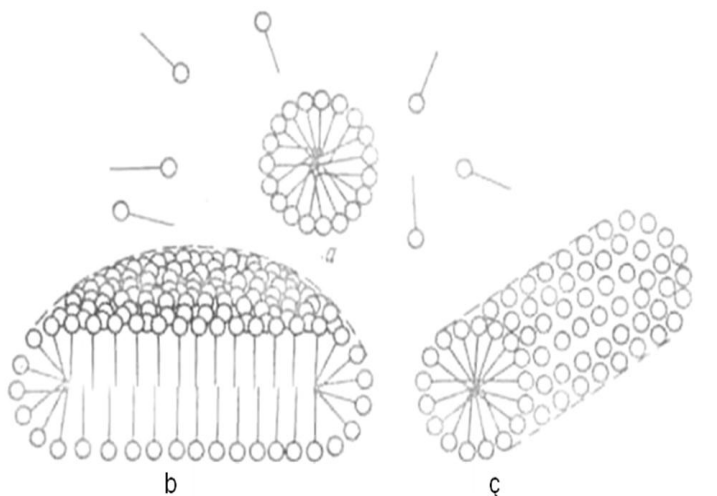
1 mol monomere gabat gelyän, misell emele gelmek üçin Gibbsiň energiýasy şeýle ýazylýar:

$$\Delta G_M = - \frac{RT}{m} \ln K \quad C = \text{MEGKK} \text{ onda } \Delta G_M = - \frac{RT}{m} \ln \frac{a_M}{(\text{MEGKK})^m}$$

Umuman, misell emele gelmek prosesine termodinamiki nukdaý nazardan seredilende käbir netijeler gelip çykýar

ÜİM-yň molekulalarynyň eredijä maýynlylygynyň (olaryň liofilligi) artmagy bilen miseliň durnuklylygy peselýär we degişlilikde MEGKK ulalýar, ýagny ÜİM-yň molekulalary misele kynlyk bilen ýygnaýarlar. Şeýle hem bu ÜİM-yň molekulalarynyň dissosiýasiýa derejesi ulalanda we miseliň zarýady artanda miseli emele getirýän bir belgili zarýadlanan liofob ionlaryň itekleşmek energiýasy ulalýar we ýokarky ýagdaý gaýtalanýar.

ÜİM-yň suw erginindäki konsentrasiýasy MEGKK-dan biraz artsa, Gartliniň düşüňjesi boýunça, şar şekilli misell emele gelyär. Şonuň üçin hem bu miseli Gartliniň miseli diýlip atlandyrylýar. (9-njy surat)



9 – njy surat. Misselleriň görnüşleri. (a) – şar şekilli; (b) – disk şekilli; (ç) – silindr şekilli.

Bu miseliň içki bölegi uglewodorod radikallaryndan düzülendir. ÜIM-yň molekulalarynyň polýar toparlary bolsa suwa ugrukdyrylandyr. Bular ýaly misseliň diametri ÜIM-yň molekulalarynyň uzynlygynyň iki essesine deňdir. Şar şekilli miseller 20-den 100-e çenli we ondan hem köp molekulalary saklap biler.

ÜIM-yň konsentrasiýasynyň ulalmagy bilen bu sistema assosiýasiýa sany, ölçegi we görnüşi bilen tapawutlanýan misele geçýär. Käbir kesgitli konsentrasiýa ýetende bolsa şar şekilli miseller özaralarynda täsir edişip başlaýarlar. Bu bolsa olaryň deformasiýa bolan ukybyny artdyrýar. Şeýlelikde miseller silindr, disk, taýak şekilli, tekiz görnüşleri almaga ymtylýarlar. MEGKK ÜIM-yň ergininiň möhüm häsiýetleriniň biridir. Ol esasan ÜIM-yň molekulasyndaky uglewodorod radikalynyň gurluşyna, polýar toparyna, ergindäki bar bolan elektrolitlere we elektrolit dällere, temperatura we beýleki faktorlara baglydyr.

Uglewodorod radikalynyň uzynlygy suw erginlerinde misell emele gelmek prosesine düýpli täsir edýär. Ýagny organiki maddalar suwda eränlerinde onuň eremeginiň energiýasy uglewodorod radikalynyň ulalmagy bilen peselýär. Ony şeýle deňleme bilen kesgitläp bolýar.

$$RT \ln MEGKK = a - bn$$

bu ýerde a - polýar gruppanyň eremeginiň energiýasynyň häsiýetlendirýän hemişelik; b - CH_2 toparyňyň birine gabat gelýän eremeginiň energiýasynyň häsiýetlendirýän hemişelik; n - CH_2 - toparyň sany.

Organiki eredijiler üçin:

$$RT \ln MEGKK = a + bn$$

Ýagny uglewodorod radikalynyň artmagy boýunça ÜIM-nyň ereýjiligi artýar we MEGKK hem ulalýar. Uglewodorod radikallarynyň şahalanmagy, predel dälligi we siklleşmegi misell emele gelmäni peseldýär we MEGKK ulalýar. Polýar toparyň häsiýetiniň MEGKK täsirini deňlemelerde a parametr kesgitleýär. ÜIM-da ion toparynyň bolmagy onuň suwda oňat eremegine getirýär. Şonuň üçin hem ionogen molekulalaryň misele geçmegi üçin ionogen dällerden köp energiýa gerek bolýar. Diýmek, ionogen ÜIM üçin MEGKK ionogen dällerden molekulanyň gidrofoblygy deň bolanda ulydyr.

Ionogen däl ÜIM-iň suwdaky erginine elektrolitler goşulanda MEGKK-a we miseliň ölçegine täsir edýär. Ionogen ÜIM üçin bolsa onuň täsiri örän ulydyr. Bu täsir şeýle umumy deňleme bilen aňladylýar.

$$\ln MEGKK = a - b \cdot n - C$$

bu ýerde C – elektrolitiň konsentrasiýasy.

Elektrolit dälleriň ÜIM-iň suwly ergini goşulanda hem MEGKK-a täsir edýär. Eger-de organiki eredijiniň molekulasy miseliň içine girmeyän bolsa, onda olar düzgün bolşy ýaly MEGKK-ny sredanyň ereýjiliginiň ulalmagynyň ýa-da onuň

ionogen ÜİM bilen organiki ionlaryň arasynda itekleşme güýjiniň ulalmagynyň hasabyna ýokarlandyrýar.

ÜİM-iň misellerindäki beýleki maddalaryň eremek hadysasyna solýubilizasiýa diýilýär. Suwly miselýar sistemada suwda ereýän maddalar solýubilirlenýärler. Mysal üçin, benzin, organiki boýaglar, ýaglar we ş.m. Bu miseliň ýadrosynyň polýar däl suwuklygyň häsiýetini ýüze çykarýandygy bilen şertlenendir. Miseliň içki bölegi polýar toparlardan bolan organiki miselýar erginlerde suwuň polýar molekulalary solýubilizirlenýärler. ÜİM-iň ergini bilen solýubilizirlenen maddalara solýubilizatlar diýilýär. ÜİM-iň özüne bolsa solýubilizatorlar diýilýär. Solýubilizasiýanyň mukdaryny mol solýubilizasiýasynyň bahasy S_m bilen häsiýetlendirilýär. Ýagny,

$$S_m = \frac{M_s}{M_{\text{Kum}}} \text{ stabilizasiýa mol mukdarynyň miselýar ÜİM-iň 1}$$

molyna gatnaşygydyr. Solýubilizasiýa molekulalarynyň suwyň erginindäki misellere goşulmagy maddanyň tebigatyna baglydyr. Polýar däl uglewodorodlar miseldäki uglewodorod ýadrolarynda ýerleşmek bilen misele goşulýarlar. Polýar maddalar bolsa ÜİM-iň molekulalarynyň arasy bilen misele goşulýarlar. Ýagny olaryň polýar topary suwa ugrukdyrylandyr, polýar däl bölegi bolsa uglewodorod radikalyna orientirlenendir. Solýubilizatyň misele goşulmagynyň ionogen däl ÜİM üçin häsiýetli bolan üçünji usuly hem mümkindir. Ýagny, solýubilizatyň, mysal üçin fenolyň molekulasy miseliň içine girmeyär - de onuň üstünde berkidilýär. Polýar däl uglewodorodlar miseliň ýadrosynda solýubilizasiýa geçende uglewodorod zynjyry uzalýar, netijede bolsa miseliň ölçegi ulalýar. Kolloid ÜİM-iň uglewodorodlary solýubilizlemek ukyby ÜİM-iň konsentراسiýasynyň artmagy bilen ulalýar. ÜİM-iň suw erginlerindäki solýubilizasiýa, adatça ÜİM-yň

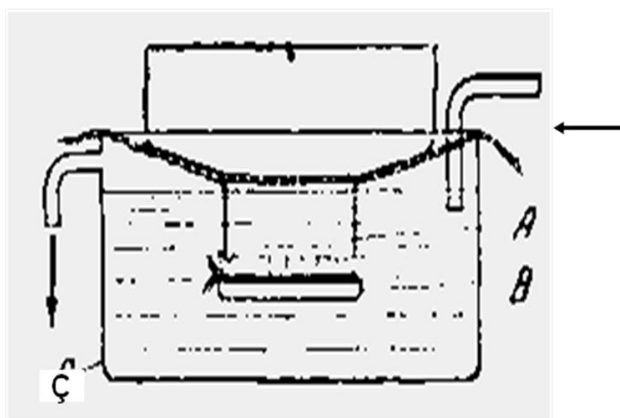
gidrofoblylygynyň we solýubilizatyň gidrifiilliginiň ulalmagy bilen artýandyr.

Solýubilizasiýa öz-özünden geçýän we öwrülişikli prosesdir. ÜIM-iň berlen konsentrasiýasynda we berlen temperaturada solýubilizat bilen ergini kesgitli ululyga çenli doýurmak bolar (doýgun ergin almak bolar). Ýagny solýubilizasiýanyň netijesinde öz-özünden emele gelýän ultramikrogeterogen emulsiýalara meňzeş durnukly dispers sistemalary almak bolar.

4.5. Kolloid sistemalaryň arassalanlyşy

Kolloid erginleri kristalloidleriň garyndysyndan arassalamagyň iň giň ýaýran usuly dializ we ultrasüzülmedir.

Kolloid erginleri kristalloidlerden arassalamagyň dializ usuly erginiň osmos hadysasyna esaslanýandyr. Ýagny, ýarym syzyp geçiriji membranadan kristalloid bölejikleri geçip, kolloid bölejikler saklanyp galýandyr. Bu usul bilen kolloidleri arassalamak üçin ulanylýan gurala dializator diýilýär.(10-njy surat)

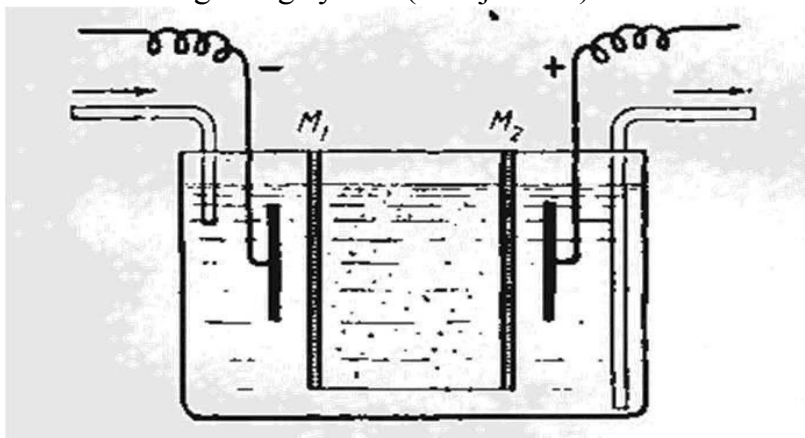


Dializator.

A – kolloid ergin; B – ýarym syzyp geçiriji membrana; Ç – erediji.

Dializ usulynda molekula we ion ölçegindäki bölejikler ýarym syzyp geçiriji membranadan geçip, eredijiniň akymyna düşýärler. Netijede bölek kolloid erginler kristalloidlerden arassalanýarlar.

Adaty dializatorlarda dializ geçirmek üçin köp wagt sarp edilýär (hepdeläp we aýlap geçirmeli bolýar). Dializiň wagtyňy gysgaltmak üçin dürli usullary peýdalanmak bolar. Häzirki wagtda has çalt we önümçilikde kolloidleri elektrolitlerden doly arassalamak işlerini geçirmek üçin elektrodializ diýlip atlandyrylýan usuly ulanylýarlar. Sistema tok çeşmesine birikdirilende elektrolitler - kristalloidler päsgeçiliksiz ýarym syzyp geçirijiden geçip, deňişli elektroda toplanýarlar. Kolloidlar bolsa erginde galýarlar. (11-nji surat)



11-nji surat. Elektrodializator M_1 we M_2 membranalar.

Ultrasüzülme usuly bilen dispers fazany dispersion sredadan bölmek kolloid erginleri ultrasüzgüçlerde süzmek bilen amal edilýär. Ultrasüzülmede kolloid bölejikler süzgüçde galyp, elektrolitler eredijä geçýärler.

Ultrasüzülme usulyny çaltlandyrmak üçin, ony basyşyň täsirinde geçirýärler. Basyşlaryň tapawudy ýa - süzgüjiň aşagyndaky basyşy peseldip (wakuumdaky ultrasüzülme), ýa-da

süzgüjiň ýokarsyndaky basyşy ýokarlandyryp (ýokary basyşly ultrasüzülme) alýarlar.

V.Dispers sistemalaryň molekulýar-kinetik häsiýetleri

5.1.Dispers sistemalaryň molekulýar-kinetik häsiýetleriniň umumylygy

Kolloid erginleriň molekulýar-kinetik häsiýetlerine broun hereketi, diffuziýa we osmos basyşy degişlidir.

Molekulýar dispers sistemalarynda dispers fazanyň we dispers sredanyň bölejikleri üznüksiz we tertipsiz ýylylyk hereketini amala aşyrýarlar. Şeýlelikde, ol sistemalarda molekulalaryň bir ýerden beýleki ýere göçmegine ýa-da öz-özünden diffuziýasy bolup geçýär.

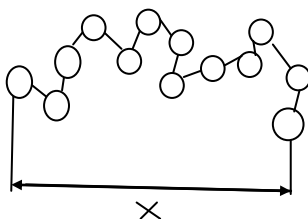
Kolloid we mikroheterogen dispers sistemalarda dispers fazanyň bölejikleriniň ýylylyk hereketine broun hereketi diýilýär. herekete ilkinji gezek iňlis botanigi R.Broun tarapyndan gözegçilik edilendir (1827 ý.). Broun hereketiniň molekulýar-kinetik tebigatynyň bardygy, ýagny onuň, sredanyň molekulalarynyň ýylylyk hereketi netijesinde, dispers fazanyň bölejiklerine urulyp, olary herekete getirýändigini sebäpli bolup geçýändigini Eýnşteýniň we Smoluhowskiniň nazaryet, Perreniň we Swedbergiň eksperimental işlerinde subut edildi. Dispers fazanyň bölejikleriniň gabarasynyň ulalmagy bilen olaryň inersiýasy artýar we netijede olaryň broun hereketine bolan ukyby peselýär. Haçan-da dispers fazanyň bölejikleriniň diametri 5 mkm-den uly bolsa, onda olaryň broun hereketine bolan ukyby ýitýär. Broun hereketi boýunça hereketlenýän bölejikleriň hereketiniň ugry we tizligi örän çalt üýtgeýär. Şonuň üçin olaryň wagt birliginde geçen ýolunyň hakyky bahasyny däl-de, eýsem olaryň hereketiniň proyeksiýasyny kesgitlemek aňsatdyr. Hasaplama işlerinde kolloid bölejikleriň

süýşme proyeksiýasynyň hakyky bahasy däl-de, eýsem onuň orta bahasy ulanylýar.

$$\bar{x}^2 = \frac{x_1^2 + x_2^2 + x_3^2 + \dots + x_n^2}{n}$$

Şu ýerde $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ -gözeçilik edilen aýry-aýry süýşme proyeksiýalary;

n-hasaplamak üçin alnan proyeksiýalaryň sany.(12-nji surat)



12-nji surat. Kolloid bölejigiň broun hereketi.

Bölejikleriň tertipsiz ýylylyk hereketi netijesinde sistemanyň bütin göwrümi boýunça gyrađeň ýaýramak hadysasyna diffuziýa diýilýär. Diffuziýa prosesi özakymlaýn geçýän, yzyna gaýtmaýan prosesdir. Ol sistema boýunça bölejikleriň gyrađeň ýaýramagyna çenli geçip, bölejikleriň şeýle tertipsiz ýaýramagy sistemanyň maksimal entropiýasyna laýyk gelýär.

Diffuziýa netijesinde maddanyň belli bir massasynyň bir ýerden beýleki ýere göçürilmegi formal taýdan ýylylygyň ýa-da elektrik togunyň geçirlişine. Şu meňzeşlik esasynda 1855-nji ýylda şweýsar alymy Fik diffuziýanyň birinji kanunyny formulirlledi. Bu kanuna görä, diffuziýa sezewar bolan maddanyň göçürilen mukdary diffuziýanyň koeffisiýentine (D), diffuziýanyň geçýän kese kesiginiň meýdanyna (S),

konsentrasiýanyň gradiýentine (dc/dx) we diffuziýanyň geçýän wagtyna (dt)

göni proporsionaldyr:

$$dm = -DS \frac{dc}{dx} dt \quad (6)$$

Deňlemäniň sag tarapyndaky minus alamaty konsentrasiýanyň gradiýentiniň bahasynyň minus alamatly alýandygy sebäpli goýlandyr.

(6) deňleme boýunça diffuziýanyň koeffisientiniň fiziki manysyny çykaryp bolýar, ýagny $S = 1$, $dc/dx = 1$, $dt = 1$ bolanda $dm = D$

1908 ýylda Eýnşteýn tarapyndan diffuziýanyň koeffisientini absolýut temperatura, dispersion sredanyň şepbeşikligi we dispers fazanyň bölejikleriniň radiusy bilen baglanyşdyrýan deňleme hödürlendi. Stasionar şertlerdäki diffuziýanyň tizligi hemişelikdir. Diffuziýanyň tizliginiň hemişeligi kolloid bölejigi hereketlendirýän güýjiň (f) oňa garşy gönükdirilen sürtülme güýjüne (f^1) deňleşýändigini bilen düşündirilýär: $f = f^1$

Bir sany kolloid bölejigiň paýyna düşýän hereketlendiriji güýç aşakdaky deňleme bilen aňladylyp bilner:

$$f = - \frac{RT}{SCN_a} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (7)$$

şu ýerde C -konsentrasiýa.

Sürtülme güýç bolsa, kolloid bölejik bilen sredanyň arasyndaky sürtülme koeffisientiniň şol bölejigiň hereketiniň tizligine köpeldilmegine deňdir: $f^1 = Bu$ (8)

Şar görnüşli bölejikler üçin sürtülme koeffisiýentiniň bahasy boýunça Stoksyň kanuny tapylýar: $B = 6\pi\eta$

Şu ýerde η -sredanyň dinamiki şepbeşikligi;
r-bölejigiň radiusy.

Onda (7) we (8) deňlemelerden aşakdaky deňlemäni alarys:

$$-RT/SCN_a \cdot dc/dx = Bu$$

(9) deňlemäni täzeden şeýle ýazyp bileris:

$$C_u = -RT/SN_a \cdot dc/dx \cdot 1/B$$

şu ýerde C_u -wagt birliginde kese-kesigiň meýdanynyň birliginiň üstünden diffuziýa netijesinde maddanyň göçürilen mukdary (m)

$$\text{Şonuň üçin: } m = RT/SN_a \cdot dc/dx \cdot 1/B \quad (10)$$

Edil şeýle şertler üçin Fikiň deňlemesini aşakdaky ýaly ýazmak bolar:

$$m = -D_s \cdot dc/dx \quad (11)$$

(10) we (11) deňlemelerden aşakdaky deňlemäni alarys:

$$-D_s \cdot dc/dx = -RT/SN_a \cdot dc/dx \cdot 1/B$$

Şu deňlemäni diffuziýanyň koeffisiýentine görä çözsək:

$$D = RT/N_a \cdot 1/B = RT/N_a 6\pi\eta^r = kT/6\pi\eta^r \quad (12) \text{ deňlemäni alarys}$$

Soňky alnan (12) deňlemä Eýnşteýniň deňlemesi diýilýär. Bu deňlemä görä diffuziýanyň koeffisiýenti absolýut temperatura goni proporsionaldyr, sredanyň şepbeşikligine we bölejikleriň radiusyna ters proporsionaldyr. Eýnşteýniň deňlemesiniň kömegi bilen (ululyklar belli bolsa) Awogadronyň sanyny, şonuň ýaly-da molekulanyň real bardygyny subut edip bolýar. Molekulýar massany kesgitlemek üçin aşakdaky deňlemeden peýdalanýarlar:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 N_a$$

Kolloid bölejikleriň möçberiniň molekulalara ganynda has iridigi sebäpli olar üçin diffuziýanyň koeffisiýenti has kiçidir. Kolloid bölejiklere broun hereketiniň mahsusdygy sebäpli, diffuziýa sezewar bolýarlar. Diýmek, broun hereketi bilen diffuziýanyň arasynda baglanyşyk bolup, ol 1905 ýylda Eýnşteýn, 1906 ýylda Smoluhowskiý tarapyndan kesgitlenendir. Bu baglanyşyk aşakdaky deňleme bilen aňladylýar:

$$X^2 = 2D\tau \quad (13)$$

(12) deňlemeden diffuziýanyň koeffisiýentiniň bahasy (13) deňlemede ýerinde goýsak, onda aşakdaky deňlemäni alarys:

$$X^2 = \frac{2kT\tau}{6\pi\eta r} = \frac{kT\tau}{3\pi\eta r} \quad (14)$$

Soňky (14) deňlemä Eýnşteýniň-Smoluhowskiniň deňlemesi diýilýär. Ž.Perren we T.Swedberg Eýnşteýniň-Smoluhowskiniň deňlemesini eksperimental barlap, onuň dogrudygyny subut etdiler hem-de şu deňlemeden peýdalanylýp, gyradeň gabaraly kolloid bölejikleriň süýşme proyeksiýasy boýunça, Awogadronyň sanyny kegitlediler. Molekulýar massany kesgitlemek üçin aşakdaky deňlemeden peýdalanylýarlar:

$$M=4/3 \Pi r p N a$$

5.2. Sedimentasiýa we onuň kanunalaýyklyklary

Erkin dispers sistemalarda dispers fazanyň bölejikle dispers sredanyň ähli göwrümünde erkin garyşyp bilerler. Bular ýaly sistemalarda molekulýar-kinetiki häsiýeti bilen sedimentasiýanyň umumy kanunalaýyklyklary ýüze çykarylýar. Ýagny, bular ýaly sistemalarda (suspenziýa, emulsiýa, aeroxol we ş. m.) esasan hem, gowşadylan ýagdaýlarynda dispers fazanyň bölejiginiň çökmegi ýa-da sredanyň ýüzüne çykmagy mümkindir. Dispers fazanyň bölejiginiň çökmegine sedimentasiýa diýilýär, ýüzine çykmagy bolsa sedimentasiýanyň tersine bolan hadysadyr. Sistemada her bir bölejigeýeriň dartuş güýji (gravitasion güýç) we tersine bolan Arhimediň güýji täsir edýär.

$$F_g = mg = V\rho g \quad F_a = v\rho_0 g$$

bu ýerde m we v -bölejigiň massasy, göwrümi, g -erkin gaçma tizlenmesi, ρ, ρ_0 -dispers fazanyň we dispers sredanyň bölejiginiň dykzylygy. Bu güýçler hemişelikdir we

gapma-garşydyrlar. Sedimentasiýany emele getirýän güýji şeýle aňlatmak bolar:

$$F_{\text{sed}} = F_g - F_a = V(\rho - \rho_0)g$$

Eger-de $\rho > \rho_0$ bolsa. Onda $F_{\text{sed}} > 0$ we bölejik çöker,
Eger-de $\rho < \rho_0$ bolsa, onda $F_{\text{sed}} < 0$ we bölejik sredanyň ýüzüne çykar.

Ýagny sedimentasiýanyň tersine proses bolýar. Bu proses gaz we köp suwuk emulsiýalarda gabat gelýändir.

Suwuklyklarda bölejiklere, onuň tizligine proporsional bolan sürtülme güýji täsir edýär. Ýagny:

$$F_{\text{sürt}} = Bv$$

bu ýerde B -sürtülme koeffisiýenti, u -bölejigiň hereketiniň tizligi. Şeýlelikde bölejigiň hereket edýän wagtynda oňa täsir edýän güýç şeýle aňladylýar:

$$F = F_{\text{sed}} - F_{\text{sürt}} = V(\rho - \rho_0)g - Bv$$

Bölejik sistemada ilki F güýjiň täsirinde uly tizlik bilen hereket edýär. Tizligiň ulalmagy bilen sürtülme koeffisienti ulalyp sürtülme güýji sedimentasiýa güýjüne gabat gelýär. Şondan soňra bölejigiň tizligi hemişelik $F=0$ bolup, ony şertden kesgitlemek bolar.

$$u = \frac{V(\rho - \rho_0)g}{B}$$

Bölejikleriň sedimentasiýa ukyplylygyny sedimentasiýa koeffisienti bilen aňlatmak kabul edilendir Ol sedimentasiýanyň tizligi bilen kesgitlenýär:

$$S_{\text{sed}} = \frac{u}{g} = \frac{V(\rho - \rho_0)}{B}$$

Sedimentasiýany ultramikroheterogen sistemalarda has giňden öwrenmek üçin rus alymy Dumanskiý 1912 ý. merkeze ymtylýan güýjiň täsir edýän meýdanyny hödürledi. Bu usuly şwed alymy Swedberg önümçilige girizmek bilen iş ýüzüne geçirdi.

Merkeze ymtylýan güýç F_m we tizlenme a bölejigiň hereket edýän traýektoriyasynyň egriligine proporsionaldyr.

$$F_m = V(\rho - \rho_0)a = \frac{V(\rho - \rho_0)w^2}{R} = \frac{V(\rho - \rho_0)w^2 R}{1}$$

Bu ýerde R - kolloid bölekleriň traýektoriyasynyň radiusy $w = \frac{v}{R}$ -burç tizligi.

Sedimentasiýa wagtynda $F_{sürt}$ we F_m deňagramlylygyny şeýle ýazmak bolar:

$$\frac{Bdr}{d\tau} = V(\rho - \rho_0)w^2 R$$

R -bu ýerde üýtgäp durýan radius. $\frac{dR}{d\tau}$ - sedimentasiýanyň tizligi.

$F_m \gg F_g$ bolsa we dispersion fazanyň diffuziýanyň hasaba alynmasa, bu deňleme ulanarlyklydyr. Deňlemeden görnüşi ýaly merkeze ymtylýan güýjüň täsir edýän meýdanynda sedimentasiýanyň tizligi radiusa proporsionallykda ulalýandyr. Şeýle hem sedimentasiýanyň tizligi burç tizligine ýa-da $w = 2\pi V$ sentrafuganyň aýlanmak ýygylgyna baglydyr.

5.3. Dispersililigiň sedimentasiýa barlagy

Maddalaryň dispersililigiň analizi gadymy wagtlardan bäri, ýagny, açyk boýaglary almak, unuň tagamly bolmagy üçin dispersililigini bilmek, keramika işlerinde we ş. m. bellidir. Häzirki wagtda hem dispersiligiň analizi önümçilikde esasy meseleleriň biri bolup, onuň dürli usullary işlenip düzülendir we olardan iň ýönekeýi hem-de giň ýaýrany sedimentasiýa usulydyr.

Dispersiligiň analiziniň sedimentasiýa usuly adaty suwuk sredada bölekleriň çöküş tizligini kesgitlemekden ybaratdyr. Ýagny degişli deňlemeden tizligi bilip bölejigiň ölçegini kesgitläp bolar.

Bir bölejigiň sedimentasiýasynyň deňlemesini sistemanyň ähli bölekleri üçin haçanda her bir bölek biri-birine bagly

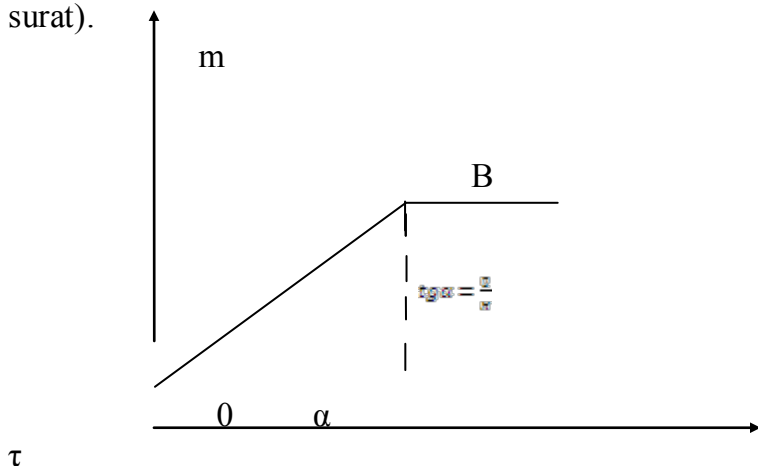
bolmazdan hereket edende ulanarlyklydyr. Bu şert gowşadylan sistemalarda, kähäatlarda bolsa stabilizatorlar goşulanda ýüze çykýar.

Sedimentasiýa usulyny monodispers sistemalaryň mysalynda seretmek amatlydyr. Monodispers sistemada ähli bölejikler birmeňzeş tizlik bilen çökýärler.

Eger-de Q -dispers fazanyň umumy massasy, H -suspensiýanyň gapdaky başlangyç beýikligi bolsa, onda $\frac{Q}{h}$ -göwrümiň bir birligindäki m -massasydyr. Bölejigiň τ wagtdaky çökmek tizligi u bolsa çökýän maddanyň massasy: $m = \frac{Q}{H} u \tau$

Bu deňleme monodispers sistemadaky sedimentasiýanyň kinetikasyny aňladýar. Ýagny Q , H we u hemişelikler, onda çökýän bölejigiň massasy sedimentasiýanyň wagtyna proporsionaldyr.

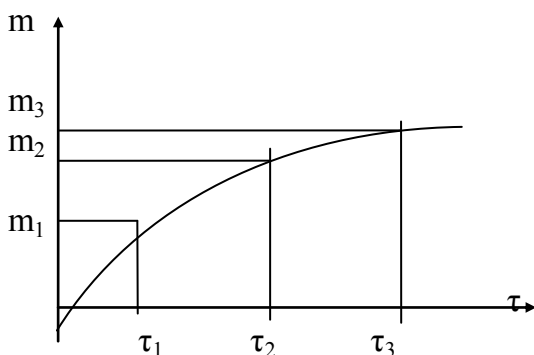
Şeýlelikde çökýän maddanyň massasynyň wagta baglylygyny kesgitlep bölejigiň ölçegini hasaplap bolar (13-nji surat).



13-njy surat

Monodispers sistemalaryň sedimentasiýanyň çyzgysy

Monodispers sistemadan tapawutlykda, polidispers sistemada bölejikler dürli tizlik bilen çökyärler. Sebäbi olaryň ölçegi deň däldir. Polidispers sistemalar üçin sedimentasiýa analizi geçirilende sistema birnäçe fraksiýalardan, ýagny monodispers sistemalardan ybarat diýlip kabul edilendir. Polidispers sistema näçe köp fraksiýalara bölünýän bolsa, şonça hem monodispers sistema üçin deňlemäni ulanarlyklydyr. Onuň üçin ilki çökyän maddanyň wagta baglylygynyň grafigini, ýagny sedimentasiýanyň grafigi gurulýar (14-nji surat).



14-nji surat.

Polidispers sistemalaryň sedimentasiýasynyň çyzgysy.

Bölejigiň ölçegi näçe kiçi bolsa, grafik hem şonça kiçidir. Çökündiniň τ -wagtdan soňra umumy massasyny şeýle kesgitlemek bolar:

$$m = k_1\tau + k_2\tau + k_3\tau + \dots = (k_1 + k_2 + k_3 + \dots)\tau$$

bu ýerde k -proporsionallyk koeffisiýenti.

Bu deňleme birinji fraksiýa degişli bolup, soňrakylara:

$$m = m_1 + (k_2 + k_3 + \dots)\tau$$

$$m = m_1 + m_2 + (k_3 + k_4 + \dots)\tau \quad \text{we ş.m}$$

Umuman grafiğiň islendik nokadyndaky sedimentasiýanyň deňlemesini ýokarky deňlemeleriň dowamy hökümünde şeýle ýazmak bolar:

$$m = m_i + \frac{d_v}{d_\tau} \tau_i$$

Bu deňlemä Odeniň deňlemesi diýilýär. Ol polidispers sistemalarda bölejikleriň ölçegi boýunça bölünmeginiň grafiki usulyň deňlemesidir.

5.4. Sedimentasiýa – diffuziýa deňagramlylygy

Dispers sistemalaryň sedimentasiýasyna seredende diffuziýanyň, şol prosesiniň önüni alyp biljekligi barada giňden belenilmäňdi (grawitasion meýdanda).

Diffuziýa sedimentasiýa täsir edýän ýagdaýynda ýokarky gatlakda hususy v konsentrasiýanyň kiçelmegine, aşaky gatlakda bolsa ulalmagyna getirýär. Ýagny, diffuzion akym aşakdan ýokaryk bolup, ony Eýnşteýniň deňlemesini hasaba alyp, şeýle ýazmak bolar:

$$i_{diff} = \frac{Q}{S\tau} = -D \frac{dv}{dx} = -\frac{kT}{B} \cdot \frac{dv}{dx}$$

Sedimentasion akym bolsa ýokardan aşak ugrukdyrylandyr we ony şeýle ýazmak bolar:

$$i_{sed} = uv = \frac{Vg(\rho - \rho_0)}{B} v$$

Diffuzuýanyň akymy bilen sedimentasiýanyň akymynyň arasyndaky mukdar gatnaşyga ýokarky deňlemeleri gatnaşdyryp almak bolar:

$$\frac{i_{diff}}{i_{sed}} = -\frac{k_B \cdot T}{V(\rho - \rho_0)gv} \cdot \frac{dv}{dx}$$

Bu deňlemeden görnüşini ýaly, dispers sistemalarydaky bölejikleriň ýagdaýyny olaryň ölçegi we bölejigiň dykzyzlygynyň tapawudy hem-de sreda bilen kesgitlenilýär. Bu

tapawut näçe uly boldugyça sedimentasiýanyň täsiri bölejikleriň ýylylyk hereketinden uludyr. Mundan başga-da, bölejigiň ölçeginiň ulalmagy bilen sedimentasiýanyň akymy artýandyr $i_{sed} \sim V$ we diffuzion akym peselýändir. $i_{sed} \sim \frac{1}{V}$; $i_{diff} \gg i_{sed}$; Ultramikroheterogen sistemalar üçin häsiýetlidir. Onda sedimentasiýany hasaba almasa hem bolar. Eger-de $i_{sed} \gg i_{diff}$ bolsa, mikroheterogen sistemalar emele gelýändir. Onda diffuziýany hasaba almasa hem bolar. Iri dispers sistemalarda bolsa sedimentasiýa çalt geçýändir. Ýagny bölejigiň ölçegi $\approx 10 \text{ mkm}$ we uludyr. Şeýlelikde bu gatnaşyk dispers sistemalary klassifikasiýalaşdyrmak üçin hem ulanylýar.

Zollarda kesgitli, kähalatlarada bolsa örän köp wagtdan soň diffuzion akym sedimentasion akyma deň bolmagy mümkin $i_{diff} = i_{sed}$. Ýagny diffuzion – sedimentasion deňagramlylyk ýagdaýy bolar. Bu deňagramlylykda sistemada dispers fazanyň beýiklik boýunça bölünmegi bolmalydyr. Bu bölünmegi $i_{diff} = i_{sed}$ ýagdaýynda kesgitlemek üçin x-h-a, ýagny beýiklige çalşyp alarys:

$$-k_B T \frac{dv}{dh} = V(\rho - \rho_0) g v$$

Üýtgeýän ululuklary bölüp alarys:

$$\frac{dv}{v} = - \frac{V(\rho - \rho_0) g}{k_B T} dh$$

Deňlemäni v_0 – dan v_h – a we $h=0$ -dan $h=a$ çenli integrirläp alarys:

$$\ln \frac{v_h}{v_0} = - \frac{V(\rho - \rho_0) g h}{k_B T}$$

Ýa-da

$$v_h = v_0 e^{- \frac{V(\rho - \rho_0) g h}{k_B T}}$$

Laplasyň bölünmek kanunyna gabat gelýär.

Diffuziýa – sedimentasiýa deňagramlylykda bölejikleriň bölünmek kanuny Perren tarapyndan tejribe arkaly tassyklanyldy. Şeýle hem diffuziýa – sedimentasiýa deňagramlylyk merkeze ymtylýan güýjiň täsir edýän wagtynda hem ýüze çykýar. Bölejikleriň merkeze ymtylýan güýjiň ugruna bölünmeginiň deňlemesini almak üçin Bolsmanyň kanunyny peýdalanylýar. Ýagny hemişelik burç tizligi wagtynda bölejigiň energiýasy şeýle bolar:

$$E = E_0 - \frac{V(\rho - \rho_0)w^2 x^2}{2}$$

E_0 - aýlaw okundaky bölejigiň energiýasy. x – aýlaw okundan bölejigiň daşlygynyň arasy.

Aýlaw okundan x_1 we x_2 daşlykdaky hususy konsentrasionalaryň gatnaşygy Bolsmanyň kanunyna laýyklykda aşakdaka deňdir.

$$\frac{v_1}{v_2} = e^{\frac{V(\rho - \rho_0)w^2 (x_1^2 - x_2^2)}{2k_B T}}$$

Bu deňleme polimerleriň molekulýar massasyny kesgitlemek üçin peýdalanylýar. Ýagny $M = N_A V \rho$ deňlikden ugur alyp ýazarys:

$$M = \frac{2RT \ln \frac{v_1}{v_2}}{(1 - \frac{\rho_0}{\rho})w^2 (x_1^2 - x_2^2)}$$

5.5. Kolloid sistemalaryň osmos häsiýeti.

Kolloid erginlerine osmos hadysasy hem mahsusdyr. Egerde konsentrasionaly boýunça tapawutlanýan iki sany ergin biri-birinden ýarym syzyp geçiriji membrana bilen bölünse, onda eredijiniň molekulalarynyň pes konsentrasionaly erginden uly

konsentrasiýaly ergine tarap birtaraplaýyn hereketi bolup geçýär. Bu hadysa osmos hadysasy diýilýär. Osmos hadysasy diňe bir iki dürli konsentrasiýaly erginleri däl-de, eýsem ergin bilen arassa eredijini ýarym syryp geçiriji membrana bilen bölünende hem ýüze çykýar. Osmos hadysasy netijesinde ýüze çykýan basyş erginde eredilen maddanyň tebigatynda däl-de, eýsem eredilen bölejikleriň sanyna baglydyr. Want-Goffyň kanunyna görä, erginiň osmos basyşy erginde eredilen maddanyň konsentrasiýasyna we absolýut temperatura göni proporsionaldyr:

$$P = CRT \quad (20)$$

Kolloid erginleri üçin konsentrasiýa (C) derek göwrüm birligindäki bölejikleriň sany (ýa-da, bölejikleriň sany) boýunça konsentrasiýa diýen düşünjeden peýdalanylýar. (v)

$$C = v / N_a$$

Onuň bahasyny deňlemede ýerinde goýup:

$$P = v K_b T \quad (21) \text{ alarys.}$$

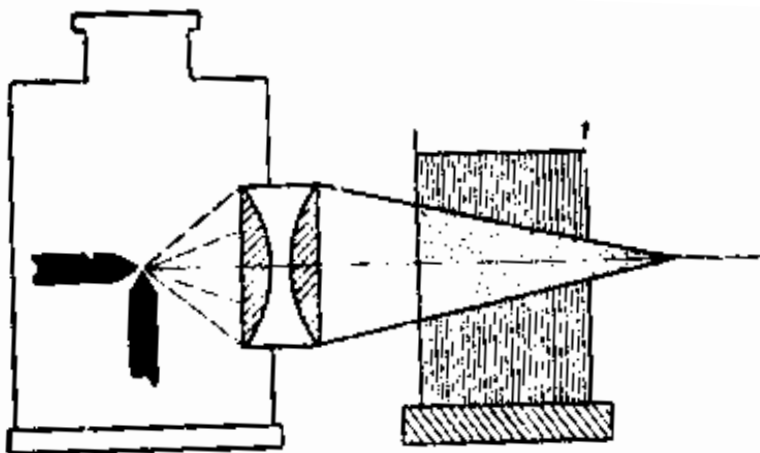
Deňlemeden görnüşi ýaly, birmeňzeş agram konsentrasiýaly hakyky ergin bilen kolloid ergini deňeşdirilende, kolloid erginleriň göwrüm birligindäki bölejikleriň sany, ýa-da bölejikleriň sany boýunça konsentrasiýasy örän ujypsyzdyr. Şonuň üçin, ol erginleriň osmos basyşy hakyky erginleriňkä garaňda has pesdir.

Ösümlikleriň we haýwanlaryň organizmindäki erginler biri-birlerinden ýarym syzyp geçiriji membrana bilen bölünendir. Şol membrananyň üstünden diňe bir eredijiniň molekulalary däl-de, eýsem erginde bar bolan elektrolitleriň ionlary hem geçip bilýärler. Membrananyň üstünden möçberi uly bolan ýokary molekulaly elektrolitleriň ionlary (polionlar) geçip bilmeýärler.

VI. Kolloid sistemalaryň optiki häsiýetleri

6.1. Dispers sistemada ýagtylygyň ýaýramagy

Dispers sistemalaryň üstünden ýagtylyk şöhlesi goýberilse, dispers fazanyň bölejikleriniň möçberine baglylykda, onuň geçip gitmegi, pytradylmagy, siňdirilmegi (adsorbsiýasy), serpikmegi we beýleki hadysalaryň ýüze çykmagyna gözegçilik edilýär. Kolloid bölejikleriň ululygy (şar şekilli bölejikleriň diametri, kub şekilli bölejikleriň gapyrgasynyň uzynlygy) ýagtylygyň tolkun uzynlygyna golaý bolany sebäpli, olara ýagtylygy pytratmak we adsorbirlemek (siňdirmek) mahsusdyr. Ýagtylygyň tolkun uzynlygy 0.4-0.7mkm. deňdir, kolloid bölejikleriň ululygy 10^{-5} - 10^{-7} sm çemesidir. Şeýlelikde, kolloid bölejikleriň ululygy ýagtylygyň tolkun uzynlygyndan iki esse çemesi kiçidir. Şonuň üçin, kolloid erginleriň üstünden ýagtylyk şöhleleri goýberilse, ýagtylyk şöhleleri kolloid bölejikleriň daşyndan aýlanyp geçýärler we şonda onuň pytramagyna we adsorbsiýasyna gözegçilik edilýär. Ýagtylygyň pytradylmagy ilki bilen 1857-nji ýylda Faradeý we 1868-nji ýylda Tindal tarapyndan gözegçilik edilendir. Garaňky ýerligi bolan ekranda hakyky we kolloid erginleri gezekli - gezegine ýerleşdirip, olaryň üstünden ýagtylyk şöhlesini goýbersek, onda hakyky erginiň optiki durudygyny, kolloid ergininiň bolsa, ýagtylyk şöhleleriniň geçýän ýeriniň şöhlelenýändigini görmek bolýar. Şol hadysa başgaça Tindalyň-Faradeýiň effekti hem diýilýär. Şonda kolloid bölejikleri ýagtylyk şöhlesini pytradyp, özleri ýagtylanýan nokatjyklar ýaly bolup görünýärler (15-nji surat).



15-nji surat. Faradeýiň – Tindalyň effekti.

Şeýlelikde, ýagtylyk şöhlesini kolloid erginleri tanamak üçin indikator hökmünde peýdalanmak bolar.

Iňlis alymy D.Releý tarapyndan kolloid erginleriň ýagtylyk şöhlelerini pytradyşynyň intensiwligi öwrenilip, şeýle kanun beýan edilýär (Releýiň kanuny): pytradylýan şöhläniň intensiwligi (I) göwrüm birligindäki bölejikleriň sanyna (v) we şol kolloid bölejikleriň göwrüminiň kwadratyna (θ), hem-de kolloid erginiň üstüne düşýän ýagtylygyň intensiwligine (I_0) göni proporsionaldyr, düşýän ýagtylygyň tolkun uzynlygynyň dördünji derejesine bolsa, ters proporsionaldyr. Ol kanun aşakdaky formula bilen aňladylýar:

$$I = I_0 \left[k \frac{v \theta^2}{\lambda^4 R^2} (1 - \cos^2 \theta) \right]$$

şu ýerde K hemişelik san bolup, ol dispersion sredanyň (n_0) we despers fazanyň (n_1) döwürleme görkezijisine baglydyr.

$$k = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

λ - ýagtylygyň tolkun uzynlygy.

Releýiň kanuny kolloid erginleriň optiki gözegçilik usullarynda ulanylýar.

Bu kanun elektrik toguny geçirmeýän bölejikler üçin adalatlydyr. Metallaryň zollary üçin has çylşyrymly kanunalaýyklyk mahsusdyr. Ýagtylyk tolkunlarynyň üýtgäp durýan elektromagnit meýdany metallaryň bölejiklerinde elektrik toguny ýüze çykarýar. Şol ýüze çykan toguň bir bölegi ýylylyga öwrülär we netijede ýagtylygyň ep-esli siňdirilmegine bolup geçýär. Ýagtylygyň siňdirilmegi elektrik toguny geçirmeýän bölejiklerde hem gözegçilik edilýän hadysalaryň biridir. Mysal üçin, berlin lazurnyň zoly, ýagtylygyň siňdirýändigini sebäpli, ýiti gök reňklidir.

Molekulýar erginler we kolloid erginleri ýagtylygy adsorbirleýşi (siňdirişi) boýunça biri-birine golaýdyrlar, ýagny olaryň ikisi üçin hem Lambertiň-Beerini kanuny adalatlydyr. Bu kanun aşakdaky deňleme bilen ýazylyp beýan edilýär:

$$I = I_0 e^{-kc\delta}$$

şu ýerde : I -erginiň üstünden geçen ýagtylygyň intensiwligi;

I_0 - erginiň üstüne düşýän ýagtylygyň intensiwligi;

C -erginiň konsentrasiýasy;

δ -erginiň gatlagynyň galyňlygy;

k - siňdiriş koeffisiýenti.

Kolloid erginlerinde şol bir wagtda hem pytradylmak, hem adsorbsiýa hadysalary bolup geçýändigini sebäpli, Lambertiň-Beerini deňlemesine ýagtylygyň pytradylmagyny hasaba alýan

düzediş

girizmeli

bolýar.

$$I = I_0 e^{-kc\delta \frac{v^2}{\lambda^2}}$$

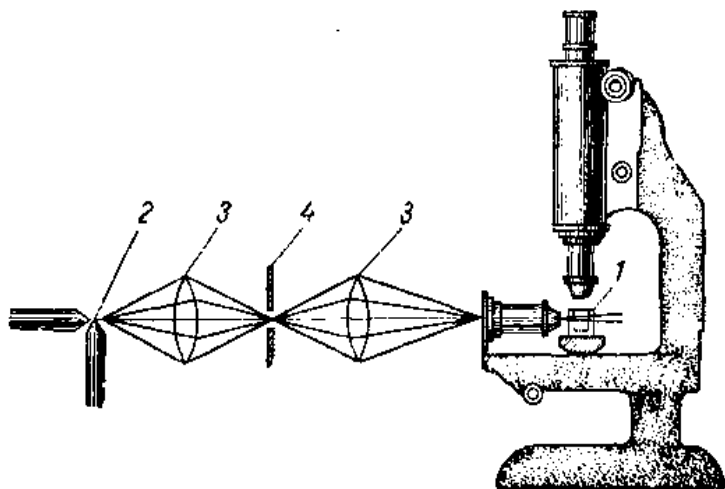
Metallaryň zollarynyň ýagtylygy siňdirişiniň saýlaýjylyk häsiýeti bardyr. Ol saýlaýjylyk dispersililigiň funksiýasydyr, ýagny dispersililigiň artmagy bilen ýagtylygyň siňdirilmegi gysga tolkunly tarapa süýşýär. Şonuň üçin ýokary dispersililigi bolan altynyň zolunyň intensiw gyzyň (ýiti gyzyň) reňki bardyr, dispersililigi pes bolsa – gök-mawy reňkli bolýar. Şu sanalan reňkler geçýän şöhläniň reňkidir, pytradylýan şöhläniň reňki degişlilikde gök we gyzyň bolýar.

Düzüminde ýokary dispers ýagdaýyndaky metallary saklaýan gymmat bahaly daşlaryň (minerallaryň) reňki hem olaryň ýagtylygy pytradysynyň we adsorbsiýasynyň saýlaýjylyk häsiýetlerine baglydyr.

6.2. Kolloid sistemalaryň optiki gözegçilik usullary

Kolloid ulgamlaryň optiki gözegçilik usullaryna ultramikroskopiýa, nefelometriýa we elektron mikroskopiýa degişlidir.

Ultramikroskop 1903-nji ýylda Zidentopf we Zigmondi tarapyndan oýlanyp tapylandyr. Ol adatdaky mikroskopdan garaňky ýerligi bolan ekranda ýerleşdirilen kolloid erginiň üstünden, gapdaldan goýberilýän şöhläniň kömegi bilen gözegçilik etmäge mümkinçilik berýändigini bilen tapawutlanýar. Ultramikroskopda kolloid bölejikleri ýagtylanýan nokatjyklar görnüşinde görünýär. (16-njy surat)



16-njy surat. Ultramikroskop.

1 – ergin; 2 – ýagtylyk çeşmesi; 3 – linza; 4 – diafragma.

Onuň kömegi bilen kolloid bölejikleriniň hereketine gözegçilik edip bolýar we görüş meýdanynda ýerleşdirilen, konsentrasiýasy onçakly uly bolmadyk kolloid erginleriniň bölejikleriniň sanyny sanap, alnan maglumatlaryň kömegi bilen kolloid bölejikleriniň möçberini ölçäp (hasaplap) bolýar. Onuň üçin, konsentrasiýasy g/l aňladylan, onçakly uly bolmadyk konsentrasiýaly kolloid erginini alyp, onuň göwrüm birligindäki kolloid bölejikleriniň sanyny sanap, şol maglumatlar esasynda bir litr erginde bar bolan bölejikleriň umumy massasyny aşakdaky formulanyň kömegi bilen hasaplap bolýar.

$$m=nVd \quad (1)$$

Şu ýerde: n – kolloid bölejikleriniň sany;

V – bir sany kolloid bölejigiň göwrümi;

d – maddanyň dykzlygy.

Eger-de kolloid bölejikleriň şar formasy bar bolsa, onda onuň göwrümini bilip, şol esasyda onuň radiusyny aşakdaky

formulanyň kömegi bilen hasaplap bolýar: bu deňlemäniň tapylyşy aşakdaky ýalydyr:

$$V = \frac{4}{3}\pi r^3 \quad (2)$$

(1) Deňlemeden bir sany bölejigiň göwrümini tapsak, alarys

$$v = \frac{m}{nd}$$

(2) we (3) deňlemeleriň sag tarapларыny deňläp, alarys

$$\frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{m}{nd}$$

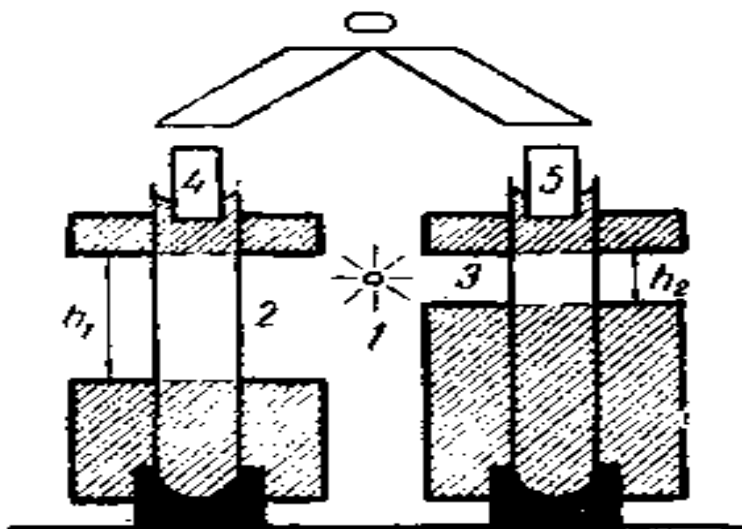
şu deňlemeden kolloid bölejikleriň radiusyny tapsak , alarys

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi nd}}$$

Formasy kub şekilli bolan kolloid bölejikleriň gapyrgasynyň uzynlygyny aşakdaky formulanyň kömegi bilen hasaplap bolýar:

$$l = \sqrt[3]{v} = \sqrt[3]{\frac{m}{nd}}$$

Nefelometriň işi kolloid erginleriň ýagtylygy pytratmak ukybyna esaslanandyr, ýagny kolloid erginiň ýagtylygy pytradyş intensiwligi standart erginiňki bilen deňeşdirilýär. (17-nji surat)



17-nji surat. Neflometr.

1 – ýagtylyk çeşmesi; 2 we 3 – ýş geçiriji; 4 we 5 – silindrler.

Ýagtylygyň pytradylyş intensiwligi kolloid erginiň disperslilik derejesine we konsentrasiýasyna baglydyr. Ýagtylygyň pytradylmagynyň intensiwligi standart we gözegçilik edilýän kolloid erginleriň salnan kýuwetasynyň ýagtylandyrylýan böleginiň beýikligine baglydyr. Şonuň üçin Releýiň deňlemesini standart we gözegçilik edilýän erginler üçin ýazyp, ol deňlemelere erginleriň ýagtylandyrylýan böleginiň beýikligini (h) girizip hem-de birnäçe özgertermeleriň üsti bilen aşakdaky yzygiderlikde nefeometrik hasaplamalar üçin deňlemäni alarys:

$$I = \frac{kVv^2I^0}{\lambda^2} = \frac{kVvvI_0}{\lambda^2} = \frac{kcvI_0}{\lambda^4}$$

$$\frac{k c_1 v I_0 h_1}{\lambda^4} = \frac{k c_2 v I_0 h_2}{\lambda^4}$$

$$k c_1 v I_0 h_1 = k c_2 v I_0 h_2$$

$$\frac{kc_1vl_0h_1}{kvl_0} = \frac{kc_2vl_0h_2}{kvl_0}$$

$$c_1h_1 = c_2h_2$$

Şu ýerde h_1 we h_2 deňşilikde erginleriň salnan gabyndaky ýagtylandyrylýan böleginiň beýikligi;

C_1 we C_2 deňşilikde erginleriň konsentrasiýasy.

Eger-de C_1 belli bolsa, onda C_2 aşakdaky deňlemäniň kömegi bilen tapylýar:

$$C_2 = \frac{h_1 c_1}{h_2} \quad (5)$$

Elektron mikroskopynda ýagtylyk şöhlesine derek elektronlaryň akymyndan peýdalanylýar we onuň kömegi bilen kolloid bölejiklerini görüp we suratyny alyp bolýar. Ýöne gözegçilik etmek üçin ergin taýarlamak kyndyr we kolloid erginiň tebigy ýagdaýyna gabat gelmeýär, ýagny ony taýarlananda dispers sreda dispers fazadan aýrylýar.

Elektron mikroskoplarda barlag geçirmegiň käbir kemçilikleri bu usuly giňden ulanmaga päsgel berýär. Elektron mikroskoplarda gözegçilik edilýän madda gaty görnüşde we örän ýuka gatlakly bolmalydyr. Erginiň damjasyny ýukajyk kolloid örtük geçirmeli we bugartmaly. Şu ýagdaýda sistemanyň häsiýeti doly üýtgäp bilýär. Netijede alynýan parametrler barlanylýan parametrlerden düýpli tapawutlanyp bilýär. Diýmek elektron mikroskoplarda kolloid bölejikleriň ölçegini we görnüşine gözegçilik edip bolýar Şol bir wagtda-da elektromikroskoplaryň tehnikasy aerózollary, gidrozollary, dispersliligiň üýtgeýiş hadysalaryny öwrenmäge mümkinçilik bermeýär.

Bu usullar biri-biriniň ýetmezçiliklerini dolduryp, kolloid erginlerini has içgin öwrenmäge ýol açýar. 1968 ýylda ion mikroskopiýa usuly işlenip düzüldi.

VII. Dispers sistemalarynyň elektrik häsiýetleri

7.1. Kolloid bölejikleriniň elektrohimiýa ýagdaýy

Zarýadly bölejikleri saklaýan sistemanyň üstünden elektrik togy goýberilse, onda adatça elektrohimiýa prosesleriň geçmegine gözegçilik edilýär. Kolloid bölejikleriň zarýady bardyr. Kolloid bölejikleriň zarýadynyň ýüze çykmagynyň (emele gelmeginiň) iki hili mehanizminiň bardygyny bellemek gerek:

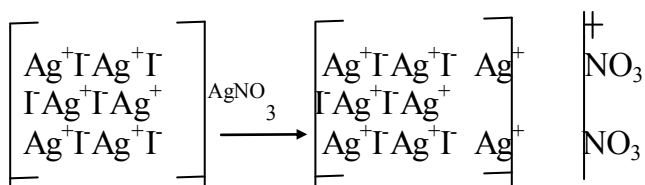
- 1) Zarýadly bölejikleriň adsorbsiýasy;
- 2) Üst ýüzündäki molekulalaryň ionlaşmagy.

Gaty jisimleriň üst ýüzüne zarýadly bölejikleriň belli bir görnüşi adsorbirlenende onuň üst ýüzi zarýadlanýar. Mysal üçin, metal plastinkasyny onuň öz ionlaryny saklaýan ergine batyrylsa, onda metalyň tebigatyna baglylykda ergindäki metal plastinkasynyň üstüne (Cu) ýa-da metal plastinkasynyň üst ýüzündäki atomlaryň ionlaşyp, emele gelen ionlaryň ergine geçmegi (Zn) mümkin. Metal plastinkasy suwa batyrylanda hem onuň üst ýüzündäki atomlaryň ionlaşyp, metal ionlary ergine geçýärler. Aýna plastinkasy kislotanyň erginine batyrylsa, onda protonlaryň adsorbsiýasy netijesinde aýna plastinkasy položitel zarýadlanýar. Şeýlelikde, haýsy mehanizm bilen zarýadyň emele gelýändigine garamazdan, zarýadly bölejikleriň bir fazadan beýleki faza geçmegi netijesinde fazalaryň biri položitel, beýlekisi bolsa otrisatel zarýadlanýar. Adsorbirlenen we ergine geçen ionlar gaty maddany ýa-da ergini zarýadlandyrýarlar. Şonda ionlar gaty fazanyň üst ýüzünden bir sany gidratirlenen ionyň möçberinden uzak bolmadyk aradaşlykda ýerleşýärler hem-de gaty fazanyň özi garşydaş zarýad bilen zarýadlanyp, zarýadly bölejikleriň emele gelmeginiň haýsy mehanizm bilen geçýändigine garamazdan, ikileýin elektrik gatlagy emele gelýär.

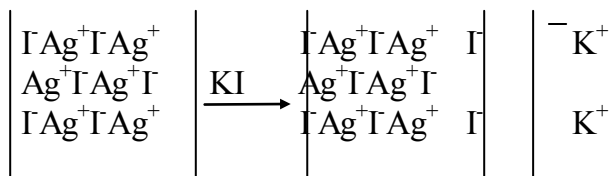
Kolloid bölejikleriniň ikileýin elektrik gatlagynyň adsorbsion mehanizm boýunça emele gelmegini aşakdaky ýaly göz önüne getirmek bolar.



Şu reaksiýa boýunça koloid bölejikleriniň iki hili zarýadly görnüşleri emele gelýär. Kolloid bölejikleriniň emele gelmegi iňlis alymlary Faýansyň-Panetiň-Hanyň düzgünine boýun egýär. Bu düzgüne görä, ýadronyň üstüne onuň düzümindäki ionlaryň haýsydyr biri bilen kyn ereýän birleşmäni emele getirýän ionlar adsorbirlenip, şol ionlar potensial kesgitleýji ionlaryň roluny oýnaýarlar. Eger-de (24) deňleme boýunça AgNO_3 artykmaç mukdarda alynsa, onda ýadronyň üstüne kümüş kationlary adsorbirlenip, hut şol ionyň özi potensial kesgitleýji iona öwrülýär. Şu ýagdaýda kolloid bölejigi polojitel zarýadlanýar.

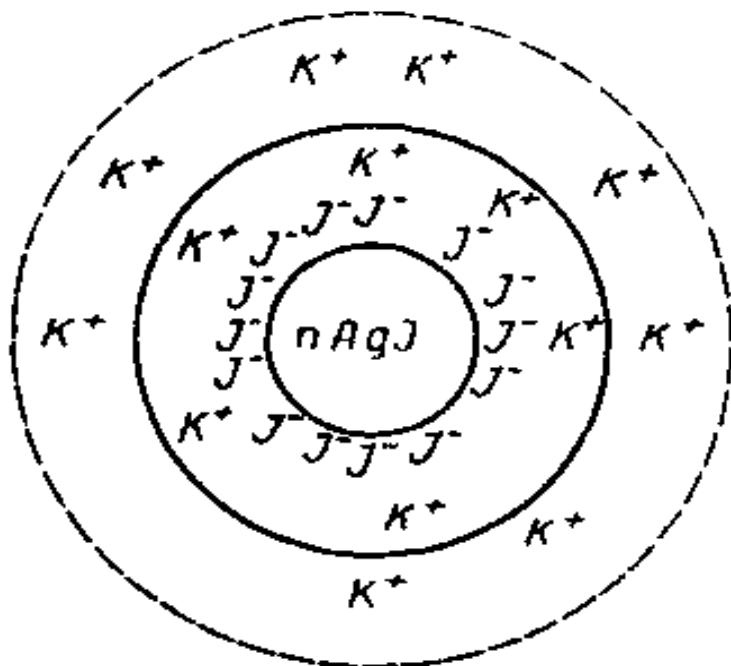


(24) deňleme boýunça, eger-de KI artykmaç mukdarda alynsa, onda ýadronyň üstüne I^- ionlary adsorbirlenýärler we kolloid bölejigi otrisatel zarýadlanýar.



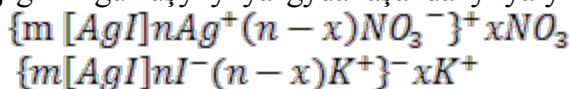
Soňky ýagdaýda ýod ionlary potensial kesgitleýji ionlara öwrülýärler.

Kolloid bölejikleriň üst ýüzüne köplenç halatlarda tekizlik görnüşinde göz önüne getirilse - de, hakykatda onuň şar formasy bardyr. Şar formaly kolloid bölejigiň töweregi ionlar bilen gurşalyp alnandyr. (18-nji surat)



18-nji surat. Kümüşň iodidiniň kolloid bölejiginiň gurluşy.

Şonda kolloid bölejigi gurşap alan ionlara potensial kesgitleýji ionlar, ol ionlaryň golaýyndaky beýleki ionlara bolsa, garşydaş ionlar diýilýär. 4-nji surat esasynda kolloid bölejiginiň gurluşyny ýazgyda aşakdaky ýaly görkezilýär.



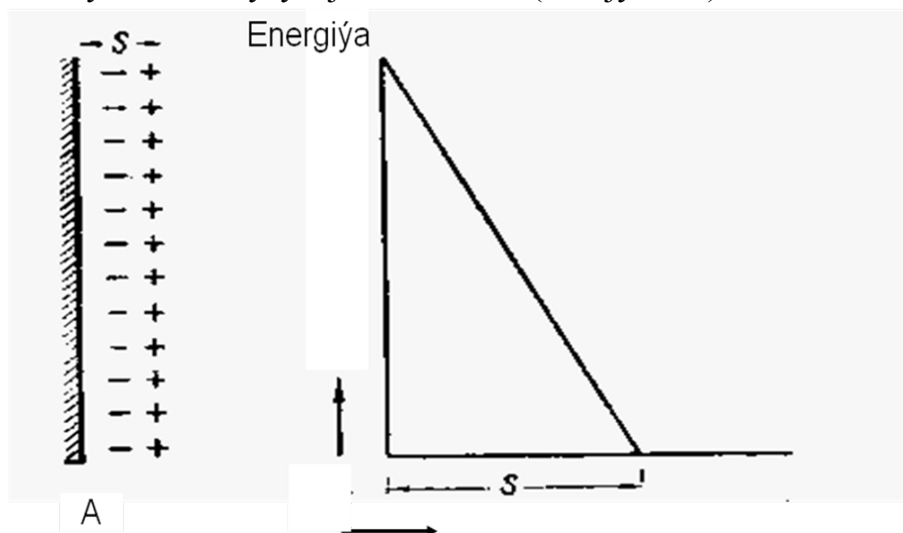
m Mukdardaky ýadro, **n** mukdardaky potensial kesgitleýji ionlar we **n-x** mukdardaky garşydaş ionlar hemmesi bilelikde granulany emele getirýärler. Potensial kesgitleýji ionyň zarýady granulanyň (ýa-da kolloid bölejigiň) zarýadyny kesgitleýär. Granula we **x** mukdardaky garşydaş ionlar bilelikde misellany düzýärler.

Üst ionlaşmasy netijesinde ikileýin elektrik gatlagy alýuminiý gidroksidiniň kolloid ergininde emele geiýär. Alýuminiý gidroksidiniň kolloid bölejikleriniň üst ýüzi otrisatel zarýadlydyr, položitel zarýadlanan gidroksoniý ionlary bolsa, garşydaş ionlar bolup, olar kolloid bölejigiň üst ýüzüniň golaýynda ýerleşýärler. Ikileýin elektrik gatlagynyň içki gatlagy üçin (biziň mysalymyzda Ag^+ , I^- ýa-da O^{2-}) himiki özbaşdaklyk mahsusdyr we olar adatça hereketlenmeýärler. Ikileýin elektrik gatlagynyň daşky gatlagy üçin himiki özbaşdaklyk mahsus dälir we olar hemişe tertipsiz hereketdedirler. Şonuň üçin garşydaş ionlar beýleki ionlara çalşylyp bilner, potensial kesgitleýji ionlar bolsa, adatça, çalşylmaýar. Eger-de çalşylýan ion ýadronyň kristallik gözenegini mundan beýläk gurup bilýän bolsalar, onda seýrek ýagdaýda potensial kesgitleýji ionlaryň hem çalyşmagy mümkin.

Potensial kesgitleýji ionlar bilen garşydaş ionlaryň özara gatnaşygy elektroneýtrallyk ýörelgesi boýunça düzülendir, ýagny $n=(n-x) + x^-$.

Ikileýin elektrik gatlagynyň gurluşy barada birnäçe nazarýet garaýyşlar bardyr. Olaryň ilkinjileriniň biri 1879-njy ýylda tekliplenen Gelmgolsyň-Perreniň taglymatydyr. Şol döwürde ionlaryň tabigaty ýaňy belli bolýar. Ýöne şeýle-de bolsa, olar öz nazary garaýyşlaryny hödürlediler we oňa görä, ikileýin elektrik gatlagynyň ýerleşiş ýasy kondensatoryň içki we daşky örümlerine çalymdaşadyr. Ýagny onuň içki örüm

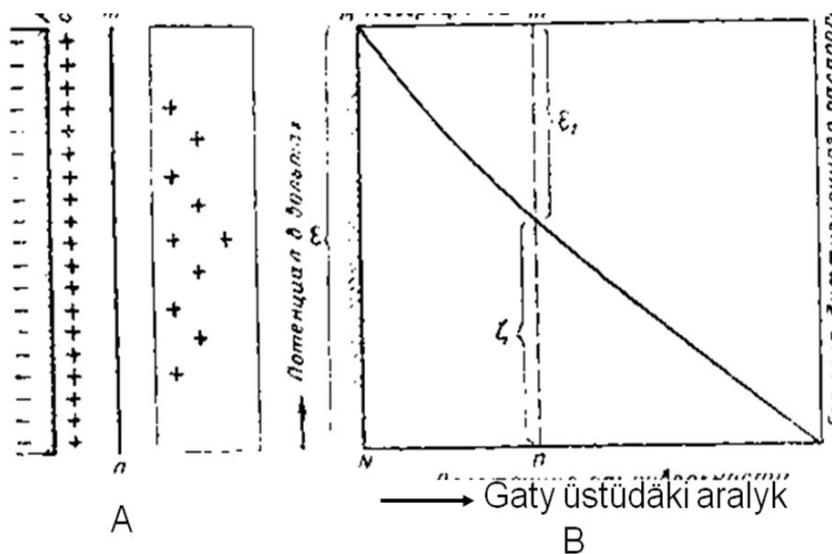
gaty fazanyň üst ýüzünde, daşkysy bolsa, oňa parallel ýagdaýda erginiň içinde molekulýar aradaşlykda ýerleşendir. Bu ýagdaýda ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygy biri-birine galtaşyp duran ionlaryň merkezleriniň aradaşlygyna, ýa-da ionlaryň radiuslarynyň jemine deňdir (19-njy surat).



19-njy surat. Gelmgolsyň ikileýin elektrik gatlagy.
A – zarýadlaryň ýerleşiş; B – energiýanyň üýtgemegi.

Gelmgolsyň-Perreniň taglymaty garşydaş ionlaryň özara itekleşmesini, daşky sreda ionlaryň diffuziýasyny, ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygyna temperaturanyň, ionlaryň möçberiniň we beýlekileriň täsirini hasaba almaýar.

1910-nji ýylda esaslandyrylan Guiniň-Çepmeniň taglymatyna görä bolsa, garşydaş ionlar diffuzion gatlagy emele getirýärler.(20-nji surat)



20-nji surat. Guiniň we Çetmeniň ikileýin elektrik gatlagy.

A – zarýadlaryň ýerleşşi; B – energiýanyň üýtgemegi.

Birmeňzeş zarýadly garşydaş ionlaryň itekleşmegi netijesinde olar kolloid bölejikleriň diwaryndan daşlaşýarlar. Olaryň giňişlikde diffuzion ýagdaýda bolmagyna iki sany faktor sebäp bolýar:

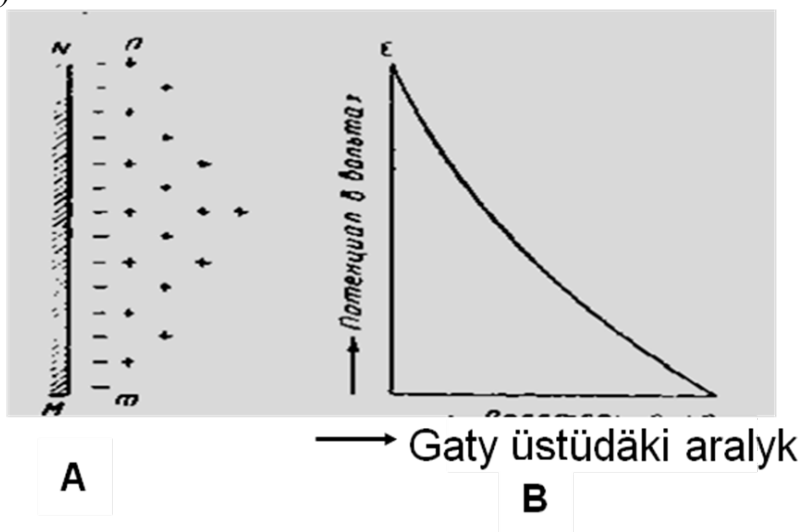
1) Kolloid bölejikleri bilen garşydaş ionlaryň özara elektrostatik dartyşmasy;

2) Ionlaryň diffuziýasy (ýylylyk hereketi) netijesinde olaryň konsentrasiýasynyň kolloid bölejigiň üst ýüzünde we erginiň göwrümünde deňleşmegi.

Guiniň-Çetmeniň taglymaty ionlaryň tebigatyny, möçberini we gidratasiýasyny hasaba almaýar.

Şterniň taglymaty (1923 ý.) boýunça ikileýin elektrik gatlagy adsorbsion we diffuzion gatlaklardan ybaratdyr. Bu taglymatda ikileýin elektrik gatlagyň emele

gelmeginde, ionlaryň arasynda täsir edýän, elektrostatik güýçlerden başga, adsorbsion güýçleriň täsiri hem hasaba alynýar. Ýöne elektrostatik güýçlerden tapawutlylykda adsorbsion güýçler ýakyn aralykda güýçli täsir edip, aradaşlyk uzaltdygyça, erginiň iç tarapyňyň täsiri çürt-kesik peselýär. Şonuň ýaly-da bu taglymatda ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygyna ionlaryň gabarasynyň, tebigatynyň, polýarlaşma häsiýetiniň we gidratasiýasynyň täsiri hasaba alynýar. (21-nji surat)



21-nji surat. Ikileýin elektrik gatlagy.

A - zaryadlaryň ýerleşşi; B – energiýanyň üýtgemegi.

Adsorbsion güýçleriň täsirinde garşydaş ionlaryň birnäçesi potensial kesgitleýji ionlaryň golaýynda saklanýarlar. Ionlaryň zaryadyna we aýratyn himiki häsiýetlerine baglylykda olar kolloid bölejigiň üst ýüzünde ýa-da iki molekulýar aradaşlykda saklanýarlar. Şol ionlaryň potensial kesgitleýji ionlar bilen bilelikde emele getiren gatlagyna adsorbsion (Şterniň gatlagy) gatlak diýilýär. Potensial kesgitleýji ionlary kompensirlemek

üçin gerek bolan beýleki ionlar bolsa, ýylylyk hereketiniň täsirinde diffuzion gatlagy emele getirýärler.

Şeýlelikde, ikileýin elektrik gatlagy adsorbsion we diffuzion gatlaklardan ybarat bolup, onuň adsorbsion böleginde potensial birden, diffuzion bölegide bolsa, kem-kemden üýtgeýär. Adsorbsion we diffuzion gatlakryň galyňlyklarynyň jemi ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygyna deňdir. Şterniň taglymatyna görä, ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygy ionlaryň himiki tebigatyna, gidratasiýa bolan ukybyna, zaryadyna, möçberine we beýleki häsiýetlerine baglydyr. Ionlaryň gidrat gatlagy dispersion sreda tarapda bütewidir, dispers faza tarapda bolsa, bozulandyr.

7.2. Elektrokinetiki potensial

Kolloid bölejigi dispersion sredada görä otnositel hereketlendirilende şeýle hereket typma tekizligi boýunça geçýär. Typma tekizligi adsorbsion gatlakdan birneme uzagrakda ýerleşip, onuň ýerleşýän ýeri kolloid bölejigi bilen sredanyň ýa-da adsorbsion gatlak bilen diffuzion gatlagyň, araçägene gabat gelmeýär. Typma tekizligine gabat gelýän potensiala (ýa-da potensiallaryň tapawudyna) dzeta potensial (ζ) diýilýär. ζ –potensialyň ululygyny kesgitlemek üçin kolloid bölejigi elektrik meýdanynda hereketlendirmeli bolýar. Şonuň üçin oňa elektrokinetiki potensial hem diýilýär. Elektrokinetiki potensial kolloid bölejigiň dynçlyk (hereketlenmeýän) ýagdaýynda hem bardyr, ýöne ony bu ýagdaýda kesgitlep bolmaýar.

ζ -potensialyň ululygy kolloid sistemalaryň häsiýetlerine, ýagny kolloid bölejikleriň zaryadlarynyň dykzlygyna we ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygyna baglydyr. Onuň birden onlarça milliwalta çenli ululygy bolup, ol adatça φ potensialdan kiçidir.

Elektrokinetiki potentsialyň ululygyna ergine goşulan keseki ionlar güýçli täsir edýärler. Keseki ionlaryň täsirinde ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygy we – potentsialyň ululygy üýtgeýär. Şol sebäpli kolloid erginleriň durnuklylygy üýtgeýär.

7.3. Elektrokinetiki hadysalar

Elektrokinetiki hadysalaryň iki topary bellidir: birinjisi, elektrik meýdanynyň täsirinde kolloid sistemalaryň dispers fazanyň dispersion sredasyna görä ýa-da dispersion sredasynyň dispers faza görä otnositel hereketiniň netijesinde ýüze çykýan elektrokinetiki hadysalardyr. Olara elektroforez we elektroosmos degişlidir.

Bu hadysalar 1808-nji ýylda F.F. Reýss tarapyndan gözegçilik edilendir. Ol dispers fazanyň bölejikleriniň dispersion sreda görä otnositel hereketine elektroforez we tersine, dispersion sredanyň dispers faza görä otnositel hereketine bolsa, elektroosmos diýip at berdi. Bu hadysalar biri-birine baglanyşykly bolup, ikisi şol bir wagtda bolup geçýärler. Elektrik meýdanynyň täsirinde kolloid bölejigi garşydaş zaryadly elektroda tarap hereketlenende, bu hereket onuň ikileýin elektrik gatlagynyň typma tekizligi boýunça bolup geçýär. Diffuzion gatlakdaky garşydaş ionlar ters tarapa hereketlenenlerinde özi bilen bilelikde gidrat gatlagyndaky suwy hem alyp gidýärler we şeýlelikde elektroosmos hadysasy bolup geçýär.

Şeýlelikde, bu elektrokinetiki hadysalar daşky görnüşi boýunça elektrolize meňzeşdir, ýöne ondan tapawutlylykda elektroforez we elektroosmos hadysalaryň haýsy elektrodyň golaýynda geçjekdigi kolloid bölejigiň zaryadyna baglydyr. Ondan başga-da, elektroliz netijesinde elektrodларыň üstünde okislenme-gaýtarylma reaksiýalary geçýän bolsa, elektroforez hadysasy kolloid bölejikleriň koagulirlenmegi bilen gutarýar.

Garşydaş ionlaryň zarýadyna baglylykda, katodyň we anodyň golaýynda geçýän elektroosmos hadysasynyň himizmi, elektrolizde degişli elektrodalaryň üstünde geçýän okislenme-gaýtarylma reaksialaryna meňzeşdir.

Ikijisi elektroosmosa weeletrofareze ters bolan hadysalar bolup, akymyň potensialy we sedimentasiýanyň potensialy diýilýär. Akymyň potensialy 1959 – nji ýylda Kwinke tarapyndan öwrenilýär. Syzyp geçiriji maddalardan suw ýa-da suwly ergin geçende potensiallaryň tapawudy ýüze çykyp, oňa akymyň potensialy diýilýär. Sedimentasiýanyň potensialy bolsa 1878 – nji ýylda Dazn tarapyndan öwrenilýär. Ýagny, dispers fazanyň bölekleri çökende potensiallaryň tapawudy emele gelip, oňa sedimentasiýanyň potensialy diýilýär.

Elektrokinetiki hadysalaryň nazaryeti işlenilip düzülende aşakdaky çaklamalardan ugur alynýar.

1) Ikileýin elektrik gatlagyň gurluşy ýasy kondensatoryň gurluşyna meňzeşdir. Onuň galyňlygy molekulalaryň möçberine barabar bolup, ýasy kondensatoryň örümleriniň aradaşlygyna deňdir.

2) Ikileýin elektrik gatlagynyň elektrik häsiýetleri onuň zarýadynyň dykzlygy bilen kesgitlenilýär.

3) Dispers fazanyň böleklerini dispers sreda görä, ýa-da dispers sredany dispers faza görä otnositel hereketlendirilende olaryň arasyndaky baglanşygyň üzülýän ýeri, typma tekizligi, ýagny elektrokinetiki potensialyň ölçenýän ýeri boýunça bolup geçýär.

4). Ikileýin elektrik gatlagyndaky suwuklygyň hereketi gidrodinamikanyň kanunlaryna boyun egýär. Ol akanda gatlaklar garyşman, laminar akym boýunça akýar.

5). Gaty faza (kolloid bölejigi) we suwuklyk (dispersion sreda) elektrik toguny geçirmeýärler.

Ýasy kondensatoryň nazaryetine görä, ikileýin elektrik gatlagyň galyňlygynyň (δ), zarýadyň dykzlygynyň (σ) we

elektrokinetiki potensialyň (ζ) arasynda aşakdaky ýaly baglanşyk bardyr:

$$\zeta = \frac{4\pi\delta\sigma}{\epsilon}$$

şu ýerde ϵ -ýasy kondensatoryň örümleriniň arasyndaky maddanyň dielektrik geçirijiligi.

Elektrik meýdanlarynda kolloid bölejikleriniň dispers sreda görä otnositel hereketiniň tizligi hemişelikdir. Elektroforeziň tizliginiň hemişeligi, elektrik meýdanynyň täsirinde ýüze çykýan tangensial güýçleriň sürtülme güýçleri bilen deňleşýändigini bilen düşündirilýär, ýagny:

$$F_1 = \sigma H$$

$$F_2 = \eta \frac{U}{\delta}$$

$$F_1 = F_2$$

Şu ýerde F_1 – tangensial güýç;

F_2 - sürtülme güýji;

H – potenciallaryň gradiýenti;

η – şepbeşiklik;

deňlemeleriň sag taraplaryny deňläp, aşakdaky deňlemäni alarys

$$\sigma H = \eta \frac{U}{\delta}$$

$$\frac{\epsilon \zeta H}{4\pi \delta} = \eta \frac{U}{\delta}$$

$$\frac{\epsilon \zeta H}{4\pi} = \eta U$$

$$U = \frac{e\zeta H}{4\pi\eta}$$

Şu ýerde U -elektroforeziň tizligi.

Şeýlelikde, elektroforeziň tizligini kesgitlemek ýoly bilen elektrokinetiki potensialyň san bahasyny hasaplap bolýar:

$$\zeta = \frac{U4\pi\eta}{eH}$$

deňlemelerden görnüşi ýaly, elektrokinetiki potensial elektroforeziň tizligine göni proporsionaldyr.

VIII. Dispers sistemalaryň durnuklylygy we koagulýasiýasy

8.1.Dispers sistemslaryň agregatiw we kinetiki durnuklylygy

Kolloid sistemslaryň durnuklylygy baradaky düşünje ilkinji gezek 1922-nji ýylda N.P.Peskow tarapyndan esaslandyrylandyr. Ol kolloid ulgamlarynyň kinetik we agregatiw durnuklylygyny tapawutlandyrdy.

Kinetik durnuklylyk - bu kolloid sistemalaryň agyrlyk güýjüne garşy durnuklylygydyr. Kolloid dispers sistemalaryň kinetik durnuklylygy dispers fazanyň bölejikleriniň broun hereketine, dispers sredanyň şepbeşikligine, temperatura we dispers fazanyň dispersliligine (maýdalanyş derejesine) baglydyr.

Agregatiw durnuklylyk - bu dispers fazanyň disperslilik derejesini saklamaga bolan ukybydyr. Dispers sistemanyň agregatiw durnuklylygy dispers fazanyň (kolloid bölejigiň) zaryadynyň ululygyna, solwatasiýa derejesine baglydyr.

Kolloid sistemalaryň agregatiw durnuklylygynyň bozulmagyna başgaça kolloid bölejikleriň biri-birleri bilen birleşip, has iri möçberli bölejikleri emele getirmegine we

netijede sistemanyň disperslilik derejesiniň peselmegine koagulyasiýa diýilýär. Kolloid bölejikleriň irileşmegi (koagulyasiýa) uýamak hadysasyna meňzeşdir. Kolloid bölejikleriň möçberi näçe ulaldygyça, olaryň broun hereketi boýunça hereketlenmek ukyby peselýär. Irileşen bölejikler agyrylyk güýjiniň täsirinde gabyň düýbüne çökýärler. Bu hadysa bolsa sedimentasiýa diýilýär. Sedimentasiýa kolloid sistemanyň kinetik durnuklylygynyň bozulmagy netijesinde bolup geçýär.

Koagulyasiýa we sedimentasiýa kolloid sistemalaryň agregativ we kinetik durnuklylygynyň bozulmagy netijesinde bolup geçýän yzygider hadysalardyr.

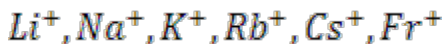
Koagulyasiýa hadysasy, öz gezeginde, yzygider geçýän iki tapgyrdan ybaratdyr: 1) gizlin koagulyasiýa; 2) aç-açan koagulyasiýa. Gizlin koagulyasiýa geçende daşdan hiç hili üýtgeşiklige gözegçilik edilmeýär. Aç-açan koagulyasiýa kolloid erginiň bulançaklanmagy, reňkiniň üýtgemegi, çökündiniň emele gelmegi ýaly wizual (daşdan görünýän) üýtgemeleriň ýüze çykmagy bilen bolup geçýär.

Koagulyasiýa, ýa-da kolloid erginleriň agregativ durnuklylygynyň bozulmagyna, birnäçe faktorlar täsir edýärler. Ol faktorlara uzak dowamly dializ, elektrolitleriň goşulmagy, elektrolit dälleriň goşulmagy, mehaniki garyşdyrmak, gyzdirmek, sowatmak, elektrik toguny goýbermek, şohläniň täsiri we beýlekiler degişlidir. Şol faktorlardan elektrolitleriň täsiri oňat öwrenilendir.

Kolloid erginleriň durnuklylygyna täsir edýän elektrolitleri iki topara, ýagny indifferent (kolloid bölejigiň ýadrosynyň kristallik gözenegini mundan beýläk gurup bilmeýän ionlardan ybarat bolan elektrolitler) we indifferent däl elektrolitlere, bölýärler.

Kolloid erginlere indifferent elektrolitler goşulanda, olaryň ionlarynyň täsirinde kolloid bölejikleriň ikileýin elektrik gatlagynyň diffuzion bölegi ýa-da diffuzion gatlagyň galyňlygy

gysylýar, ikileýin elektrik gatlagyň typma tekizligi bolsa, üýtgemeýär. Şeýlelikde, goşulýan indifferent elektrolitiň mukdary, ýa-da ionlaryň konsentrasıýasy, näçe uly bolsa, ikileýin elektrik gatlagy hem şonça güýçli gysylýar. Ikileýin elektrik gatlagy şeýle tertipde gysylanda elektrokinetiki potensialyň peselmegine gözegçilik edilýär. Elektrokinetik potensialyň peselmegi (kiçelmegi) şu ýagdaýda nula çenli bolup biler. Onuň bahasynyň nola golaýlaşdygyça kolloid sistemalaryň agregatiw durnuklylygy peselýär. Goşulýan elektrolitleriň ionlaryň zarýadynyň ululygyna we olaryň ion radiusyna baglylykda kolloid bölejikleriň ikileýin elektrik gatlagynyň galyňlygy dürliçe üýtgeýär. Položitel zarýadly kolloid bölejikleri anionlar, otrisatel zarýadly kolloid bölejikleri bolsa, kationlar koagulirleýärler. Aşgar metallarynyň kationlarynyň ion radiusy aşakdaky yzygiderlilik boýunça artýar.



Ion radiusynyň artmagy bilen olaryň gidratasiýa derejesi peselýär. Şeýlelikde ionyň radiusy näçe kiçi bolsa, onuň gidrat gatlagy şonça galyňdyr. Ionyň radiusy näçe uly bolsa hem-de şonuň bilen baglanyşyklylykda gidrat gatlagy näçe ýuka bolsa, onuň koagulirleýji güýji şonça uludyr. Şeýle ionlaryň täsirinde elektrokinetik potensial güýçli kiçelýär. Ion radiusynyň artmagy bilen olaryň polýarlaşdyryjy ukyby hem artýar. Şonuň bilen baglanyşyklylykda radiusy uly bolan ionlaryň adsorbsiýa bolan ukyby hem uludyr. Kationlaryň ion radiusynyň täsirinde elektrokinetik potensialyň kiçelmegi onuň ionlaryň konsentrasıýasynyň täsirinde üýtgeýşine kybapdaşdyr. Ionlaryň zarýadynyň artmagy bilen elektrokinetik potensialyň kiçelmesi has güýçlenýär.

Köp zarýadly indifferent ionlaryň täsirinde elektrokinetik potensialyň has güýçli peselmegi ol ionlaryň elektrostatik

täsiriniň güýçlidigi we polýarlaşdyryjy ukybynyň ulydygy bilen düşündirilýär. Şol sebäpli köp zarýadly ionlaryň adsorbirlenmäge bolan ukyby hem uludyr. Düzümünde köp zarýadly ionlary saklaýan elektrolitiki kolloid ergini goşulanda şol ionlar diňe bir güýçli adsorbirlenip kolloid bölejigi neýtrallaşdyrmak bilen çäklenmän, eýsem olaryň zarýadyny hem üýtgedýär.

Koagulirleýji ionyň zarýady näçe uly bolsa, onuň koagulyasiýa prosesi, şonça az konsentrasiýasynda başlanýar. Koagulyasiýanyň başlanmagy üçin zerur bolan, elektrolitiň kolloid ergindäki konsentrasiýasyna (ölçeg birligi mol/l) koagulyasiýanyň başlanmak konsentrasiýasy diýilýär.^{1,2} we 3 zarýadly ionlar üçin koagulyasiýanyň başlanmak konsentrasiýasy deňşililikde aşakdaky ýalydyr:

1- 25- 100 mmol/l

2 - 05 - 2 mmol/l

3-0,01-0,1 mmol/l

Ionlaryň zarýadynyň artmagy bilen olaryň koagilirleýji güýjiniň artmagy 1882-nji ýylda Şulse we Gardi tarapyndan ýüze çykarylandyr. Şonuň üçin oňa Şulseniň-Gardiniň düzgüni diýilýär. Bu düzgüne görä, koagulirleýji ionyň zarýady bir birlige artanda, onuň koagulirleýji güýji on esse çemesi artýar.

Kolloid erginlere indifferent däl elektrolitler goşulanda hem koagulyasiýanyň geçmegi hem-de olaryň zarýadynyň üýtgemegi ýaly hadysalara gözegçilik edilýär. Şonda başlangyç maddalaryň haýsydyr biri artykmaç mukdarda alynsa, onda haýsy maddanyň artykmaç mukdarda alynýandygyna baglylykda položitel ýa-da otrisatel zarýadly kolloid bölekleriň emele gelmegine gözegçilik edilýär. Eger-de başlangyç maddalaryň ekwiwalent mukdarlary alynsa, onda koagulyasiýa geçip, çökündi emele gelýär.

Kolloid erginlere elektrolitleriň garyndylary täsir etdirilse, onda additiwlik, antogonizm we sinergizm ýaly hadysalara

gözegçilik edilýär. Eger-de goşulan elektrolitleriň garyndysyndaky koagulirleýji ionlaryň täsirleri goşulyssa, oňa additiwlik, biri-birleriniň koagulirleýji täsirlerini peseltseler-antagonizm, biri-biriniň koagulirleýji täsirlerini güýçlendirse bolsa - sinergizm diýilýär.

Koagulyasiýa haçan-da zarýadlary dürli ýa-da birmeňzeş bolan dürli kolloid erginleri biri-biriniň üstüne goşulanda hem gözegçilik edilýär. Koagulyasiýanyň şeýle görnüşine kolloidleriň özara koagulyasiýasy ýa-da geteroakoagulyasiýa diýilýär.

8.2. Hidrofob kolloid erginleriň durnuklylygy

Elektrolitleriň täsirinde geçýän koagulyasiýanyň himiki (Dýuklo), adsorbsion (Freýndli), elektrostatik (Mýuller) we beýleki birnäçe nazaryetleri belli bolup, olaryň diňe taryhy ähmiýeti bardyr. Bu nazaryetler koagulyasiýanyň aýry-aýry görnüşlerini düşündirse-de, olaryň aralarynda umumylyk ýokdyr. Häzirki wagtda olar – da in ýörgünlisi fiziki nazaryet bolup, ol sowet alymlary Derýagin we Landau hem-de golland alymlary Ferweý we Ozerbek tarapyndan esaslandyrylandyr (1937-1941 ý.ý.). Başgaça oňa DLFO-nyň nazaryeti diýilýär. Şoňa görä koagulyasiýa prosesi kolloid bölejikleriň molekulaara dartýşma we elektrostatik itekleşme güýçleriniň bilelikdäki täsiriniň netijesidir. Biri-birine golaý ýerleşen iki sany plastinka üçin DLFO-nyň nazaryetiniň esasynda aşakdaky deňlemxnetirip cykarypdyrlar ýalydyr:

$$U = U_i + U_d = \frac{64cRT}{\epsilon} \gamma^2 e^{-2\kappa h} - \frac{A}{48\pi h^2}$$

bu ýerde,

U_i - elektrostatik itekleşme güýçleriniň energiýasy;

U_d - molekulaara dartýşma güýçleriniň energiýasy;

æ - Debaýyň parametri ýa-da ikileýin elektrik gatlagynyň effektiw galyňlygynyň tersine bolan ululyk;

$\gamma_1 A$ - hemişelik sanlar;

h - plastinkalaryň ortaarasýndan başlap hasaplanýan koordinata.

Uzak aralykda bölejikleriň arasynda dartyşma güýji agdyklyk edýär. Kolloid bölejikleri biri-birlerine golaýlaşanlarynda olaryň arasynda itekleşme güýji ýüze çykýar. Olaryň arasyndaky aradaşlyk has kiçi bolan halatynda ýene-de dartyşma güýji agdyklyk edýär. Potensial päsgelçiligiň beýikligi U_1 elektrolitleriň konsentrasiýasynyň we ionlaryň zarýadynyň artmagy bilen peselýär. Soňky ýagdaýda kolloid erginleriň koagulyýasiýasyna gözegçilik edilýär. Kolloid bölejikleri uzak aralykdaky minimum boýunça hem biri – birleri bilen baglanyşyp, deňagramlylyk ýagdaýynda tutuş sistema boýunça strukturirlenen sistemany emele getirip bilýärler.

8.3.Koagulasiýa tizligi

Elektrolitleriň täsirinde geçýän koagulyýasiýa haçan-da kolloid bölejikleriň elektrokinetik potensialy belli bir kritiki ululyga çenli kiçelen ýagdaýynda başlanýar. Kolloid erginiň üstüne elektrolit goşulanda onuň koagulyýasiýasy birbada geçmeýär. Ilki goşulýan elektrolitiň konsentrasiýasy belli bir ululyga (koagulyýasiýanyň porogyna) ýetende koagulyýasiýa başlanýar. Elektrolitiň konsentrasiýasy näçe uly bolsa, koagulyýasiýanyň tizligi hem şonça uludyr. Elektrolitiň konsentrasiýasyna görä koagulyýasiýanyň tizliginiň şeýle üýtgemegi, kesgitlenilýän elektrokinetik potensialyň bahasynyň ortaçadygy, şol bir wagtda elektrokinetik potensialy kritiki ululyga ýeten we ondan uly bolan kolloid bölejikleriň bardygy hem-de olaryň elektrokinetik potensialy uly bolanlarynyň sanynyň elektrolitiň konsentrasiýasynyň artmagy bilen azalýandygy, elektrokinetik potensialy kritiki ululyga ýeten

kolloid bölejikleriniň sanynyň bolsa köpeliýändigini bilen düşündirilýär. Elektrolitiň konsentrasiýasy belli bir maksimal ululyga ýetende koagulyasiýanyň tizligi mundan beýläk artmaýar, ýagny ol hem maksimal baha eýe bolýar.

Kolloid bölejiginiň elektrokinetik potensialynyň bahasy noldan uly bolsa, ol erginlerde geçýän koagulyasiýany şertli haýal koagulyasiýa diýip atlandyryrlar. Eger-de elektrokinetik potensialyň bahasy nola deň bolsa, onda bu ýagdaýda geçýän koagulyasiýa şertli çalt koagulyasiýa diýip atlandyrylýar.

Çalt koagulyasiýanyň kinetik deňlemesi polýak alymy M.Smoluhowskiý tarapyndan işlenilip düzüldi. Onuň nazaryetine görä, kolloid bölejikleriniň arasynda, şol bir wagtda, dartýşma we itekleşme güýçleri täsir edýärler. Elektrolitiň goşulýan mukdary çalt koagulyasiýanyň geçmegi üçin ýeterlik bolanda, kolloid bölejikleriniň arasynda täsir edýän itekleşme güýçleri azalyp, onuň bütinleý ýitip gitmegi hem mümkin. Şeýle ýagdaýda, broun hereketi netijesinde, kolloid bölejikleriniň islendik ýakynlaşmasy koagulyasiýa bilen gutarýar. Netijede, biri-birleri bilen birleşen kolloid bölejikleriniň agregatlary mundan beýläk bütewi bir uly bölejik görnüşinde, özbaşdak, broun hereketi bilen hereketlenip başlaýarlar.

Emele gelen iri bölejikler özara birleşip, öz gezeginde has iri agregatlary emele getirýärler.

Smoluhowskiý öz nazaryetini işläp düzende koagulyasiýanyň tizligi, ýagny kolloid erginiň dispers fazanyň bölejikleriniň erginiň göwrüm birligindäki sanynyň wagta görä üýtgemesi, kolloid erginiň bölejikleriniň sany boýunça konsentrasiýasyna (v), broun hereketiniň intensiwligine ýa-da diffuziýanyň koeffisiýentine (D) we koagulyasiýanyň geçmegi üçin zerur bolan kolloid bölejikleriniň ýakynlaşmaly aradaşlygyna (ρ) baglydyr diýip hasap edýär. Şonda ol, koagulyasiýa prosesiniň iki sany kolloid bölejiginiň ýa-da

agregatyň arasynda geçýändigini sebäpli, ony ikinji tertipli reaksiýalara formal taýdan meňzeşdir diýip hasap edýär. Onda koagulyýasiýanyň tizligi ikinji tertipli reaksiýalaryň kinetik deňlemelerine boýun egýär we aşakdaky deňleme bilen ýazylyp beýan edilýär:

$$\frac{dv}{dt} = kv^2$$

Şu ýerde k - kolloid bölejikleriniň biri-birine golaýlaşmak ähtimallygyny häsiýetlendirýän hemişelik sandyr, ýagny

$$k = 4\pi D\rho$$

(30) deňlemäniň üýtgeýän ululyklaryny deňlemäniň iki tarapyna paýlap, alnan deňlemäniň çep tarapyny v_0 - dan v çenli sag tarapyny bolsa, 0-dan t çenli çäkli integrirläp, alarys:

$$-\frac{dv}{dt} dt = kv^2 dt$$

$$-dv = kv^2 dt$$

$$-\frac{dv}{dt} = \frac{kv^2 dt}{v^2}$$

$$-\int_{v_0}^v \frac{dv}{dt} = \int_0^t k dt$$

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = kt$$

Şu ýerden

$$v = \frac{v_0}{1 + kv_0 t}$$

Eksperimental usul bilen diffuziýanyň koeffisiýentini D we koagulyýasiýanyň geçmegi üçin zerur bolan kolloid bölejikleriň golaýlaşmaly aradaşlygyny ρ kesgitlemek örän kyn bolanlygy sebäpli, Smoluhowskiý kolloid bölejikleriň

ýarpysynyň koagulirlenmegi üçin zerur bolan, ýarym koagulýasiýa döwri diýen ululygy girizýär θ .

$$kv_0 = \frac{1}{\theta}$$

Şonda (33) deňleme aşakdaky görnüşini alýar:

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{\theta}}$$

deňlemeler boýunça, eger-de dürli wagtlar aralygynda kolloid erginiň başlangyç we ahyrky konsentrasiýalary belli bolsa, ýarym koagulýasiýa döwrüni we k hemişelik sany hasaplap bolýar.

Smoluhowskiý tarapyndan hödürlenen nazaryet esasynda koagulýasiýa prosesiniň geçmegi üçin kolloid bölejikleriň ýakynlaşmaly aradaşlygyny deňlemäniň kömegi bilen hasaplap bolýar. Onuň üçin şol deňlemäni aşakdaky ýaly özgertmeli:

$$\theta = \frac{1}{kv_0} = \frac{1}{4\pi D\rho v_0}$$

Eýnşteýniň- Smoluhowskiniň deňlemesine görä:

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

deňlemeden diffuziýanyň koeffisiýentiniň bahasyny deňlemede ýerine goýup, alarys:

$$\theta = \frac{1}{4\pi \left(\frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} \right) \rho v_0} = \frac{6\pi\eta r N_A}{4\pi \rho v_0 RT} = \frac{6\eta r N_A}{4\rho v_0 RT} = \frac{3\eta r N_A}{2\rho v_0 RT}$$

Şu ýerden:

$$\rho = \frac{3\eta r N_A}{2\theta v_0 RT}$$

IX. Dispers sistemalaryň we gaty jisimleriň fiziki-himiki mehanikasy

9.1. Dispers sistemanyň gurluşy barada umumy düşünje

Maddalaryň gurluşyny olary düzýän böeljikleriň (atomlaryň, molekulalaryň) giňişlikde özara ýerleşişi kesgitleýär.

Sistemalaryň gurluş-mehaniki häsiýetini reologiýanyň usullary bilen barlanylýar. Reologiýa deformasiýalar baradaky ylymdyr. Reologiýa daşky güýjiň täsirinde deformasiýanyň ýüze çykmagy bilen mehaniki häsiýetleriň üýtgemesini öwrenýär. Kolloid himiýada reologiýanyň usullary dispers sistemalaryň strukturasyny barlamak we şepbeşik akyjylyk häsiýetini beýan etmek üçin ulanylýar.

Deformasiýa düşünjesi sistemanyň bütewiliginiň bozulmaýan nokatlarynyň otnositel süýşmegini aňladýar. Deformasiýa ikä, ýagny maýyşgak we galyndy deformasiýa bölünýär. Maýyşgak deformasiýa güýç aýrylandan soňra maddanyň strukturasyny doly dikelýär (gaýtarylýar). Galyndy deformasiýa öwrülišiksiz bolup, sistemadaky üýtgeşme güýç aýyrylandan soň hem şo bolşuna galýar.

Reologiýanyň esasy iki sany aksiomasy bolup, olar aşakdakylardyr:

1) hemmetaraplaýyn deň derejede (izotrop) gysylanda ähli maddy sistemalar özlerini birmeňzeş, ýagny ideal maýyşgak jisim ýaly alyp barýar. Metal, smola, suw, kislorod (gaz) ýaly

strukturasy därli bolan maddalarda, izotrop gysylmada maýyşgak deformasiýa bolýar. Has takygy, sistemanyň ölçegi onyň formasyny saklap kiçelýär, dykzlygy bolsa ýokarlanýar. Güýç aýyrylandan soňra bolsa jisimiň ähli parametrleri öňki ýagdaýyny alýar. Bu ýerden gelip çykyşy ýaly izotrop gysylma maddanyň strukturasynda hil tapawudy ýüze çykarmaýar.

2) Islendik maddy sistema ähli reologiki häsiýetlere eýedir. Olaryň esasylyry maýyşgaklyk, plastiklik, şepbeşiklik we berklikdir.

Strukturo-mehaniki häsiýetleriň giň gerimi tebigy we sintetiki maddalaryň köp dürliligini kesgitleýär. Olardan esasyly dispers sistemalar bolup, olar tebigaty we agregat ýagdaýy, bölejikleriniň ölçegi hem-de olaryň arasyndaky özara täsir boýunça biri-birinden tapawutlanýarlar. Dispers sistemalardaky strukturalaryň köpdürli häsiýetleriniň analizi netijesinde P.A.Rebinder olary dispers fazanyň bölejikleriniň özara täsir edişmeginiň görnüşleri boýunça iki sany esasy topara bölýär. Ýagny, kondensirlenme-kristallaşma we koagulirlenme strukturanyň emele gelmegi. Strukturasy dürli görnüşli bolan real dispers sistemalarda olary şol iki görnüş, takyk bölüp bolmaýar. Sebäbi aralyk ýagdaýdaky sistemalar hem gürrüňsiz emele gelýärler.

Jisimleri olaryň reologiki häsiýetleriniň esasynda hem toparlara bölýärler. Şol häsiýetleriniň esasynda ähli real jisimleri iki topara bölünip, olar:

1. gaty görnüşli jisimlere (akyjylygyň çägi nula deň $PT=0$).
2. suwuk görnüşli jisimlere ($PT>0$).

Gowşadylan liozollaryň (suspenszialaryň) şepbeşiklik nazarýetiniň esasy Eýnşteýn tarapyndan işlenildi. Dispers sistemanyň şepbeşikligi (η) bilen dispers fazanyň göwrüm paýynyň (φ) arasyndaky baglanyşyk Eýnşteýn tarapyndan şeýle kesgitlenildi:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi)$$

bu ýerde η_0 - disper sredanyň şepbeşikligi.

Deňlemedäki φ - niň koeffisiýenti bölejikleriň görnüşine bagly bolup, Eýnşteýniň deňlemesi aşadaky umumy görnüşini alar:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha\varphi)$$

bu ýerde α -dispers fazanyň bölejikleriniň görnüşine bagly bolan koeffisiýent.

Içki strukturanyň, molekulalaryň özara täsiriniň hasabyna emele gelmegi we onuň netijesinde erginiň şepbeşikliginiň artmagy, struktura şepbeşikligi bilen häsiýetlendirilýär.

Şeýlelikde polimerleriň konsentrlenen ergininde Nýutonyň we Pauzeyliniň deňlemeleri boýunça hasaplanan şepbeşiklikden gyşarmalary, struktura şepbeşikliginiň bolmagy bilen kesgitlenilýär.

Polimerleriň şepbeşikligi erginiň konsentrasiýasyna, bölejikleriň görnüşine, ölçegine we sredanyň pH-na baglydyr. Temperaturanyň ýokarlanmagy bilen ÝMB-iň ergininiň şepbeşikligi peselýär. Ýagny, bu şert, sistemanyň molekulýar-ýylylyk hereketiniň artmagy netijesinde, içki strukturanyň emele gelmegini kynaldýar.

Ýokary molekulýar birleşmeler (ÝMB) tebigy maddalar hökmünde ähli janly materiýanyň esasyny düzýärler we sintetiki madda hökmünde bolsa birnäçe müňden milliona çenli molekulýar massasy bolan makromolekulalaryň zynjyryndan emele gelendirler. Olar himiki baglanyşygy emele getirip, uly bolmadyk atomlaryň toparlaryndan düzülendir. Amfoter we kristalliki ÝMB-iň dürli görnüşli fiziki häsiýetleri makromolekulalaryň himiki düzümi we temperatura bilen kesgitlenilýär.

Polimeriň molekulýar massasyny, makromolekulalaryň görnüşini we olaryň erediji bilen özara täsir ediş energiýasyny

ÝMB-iň erginleriniň häsiýeti boýunça kesgitlenilýär. Polimeriň köpüsi molekulýar massalarynyň ýokarlygyny emele kesgityärler. Olar polimolekuladyrlar we olar üçin ortaça molekulýar massa diýen düşünje ulanylýar. Ortaça molekulalary massany, massasy M_w ýagny, bölejikleriň ortaça massasy we sany M_n , ýagny bölejikleriň ortaça sany boýunça iki topara bölýärler. Polidispers sistemalar üçin $M_w > M_n$. Molekulýar agyrlyk ýagtylygyň ýaýramagy, osmos basyşy, şepbeşiklik we beýlekiler boýunça kesgitlenilýär. Has giň ulanylýan usullaryň biri bolsa wiskozimetriýa usulydyr. Bu usul bilen M_w kesgitlenilýär. Ol polimeriň ergininiň şepbeşikliginiň onuň molekulýar agyrlygyna baglylygyna esaslanandyr. Polimeriň ergininiň şepbeşikligi η eredijiniň şepbeşikliginden η_0 uludyr. $\frac{\eta}{\eta_0}$ gatnaşyga otnositel şepbeşikliklik,

$\eta_{otn.} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$ gatnaşyga bolsa udel şepbeşiklik η_{ud} diýilýär.

Ştaudingeriň deňlemesi boýunça polimerleriň gowşadylan erginleriniň şepbeşikligi, polimeriň molekulýar massasy we konsentراسيýasy bilen baglydyr.

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{ud} = kCM$$

bu ýerde η we η_0 - erginiň we eredijiniň şepbeşikligi;

η_{ud} - erginiň udel şepbeşikligi;

k – her bir aýratyn gomolitiki hatar üçin konstanta;

M – erän polimeriň molekulýar massasy;

C – erginiň konsentراسيýasy.(mol) “Esay mol” bu monomeriň molekulýar massasyna deň bolan polimeriň gram sany.

Ştaudingeriň deňlemesini molekulýar massasy 80 000-den uly bolmadyk polimerleri kesgitlemek üçin ulanmak bolýar.

Bu deňlemeden $\frac{\eta_{ud}}{C} = \eta_{get} = kM$ gatnaşyk konsentراسيýa bagly däldir. Bu ýerde η_{get} - getirilen şepbeşiklik. Hakykatyn -

da konsentrasiýanyň ýokarlanmagy bilen η_{get} ulalýandyr. Muny makromolekulalaryň biri – birlerine täsiri bilen düşündirilýär.

1. Ştaudingeriň deňlemesine boýun egýän ergin.

2. Eksperimental bahalar boýunça polimeriň ergini

Getirilen şepbeşikligiň erginiň konsentrasiýasyna baglylygy.

Ordinata okunda bölünip alnan $[\eta]$ kesim berlen konsentrasiýada şepbeşikligiň predel sany diýilip häsiýetlendirilýän şepbeşikdir. Ol nola ymtylýandyr, ýöne nola deň däl. Ol diňe ordinata okundaky kesim bilen aňladylýandyr.

Barlaglaryň görkezişi ýaly, k - hemişelik polimeriň molekulýar massasyna baglydyr. Polimeriň molekulýar massasyny kesgitlemek üçin gowşadylan erginlerdäki makromolekulalaryň özara täsirini hasaba almak bilen, Mark-Huwink aşakdaky deňlemäni hödürledi

$$[\eta] = \left[\frac{\eta_{\text{ud}}}{c} \right]_{c \rightarrow 0} = kM^{\alpha},$$

bu ýerde k - berlen eredijidäki polimergomologiki hataryň erginleri üçin hemişelik.

α - ergindäki makromolekulalaryň görnüşini häsiýetlendirýän ululyk.

Ol zynjyryň maýyşgaklygyna baglydyr. k we α ululyklaryň bahalaryny käbir polimerler üçin aşakdaky tablisada getirilendir. Käbir polimerleriň şepbeşikligi häsiýetlendirýän ululyklary 3-nji tablisada getirilen.

3-nji tablisa

Polimer	Erediji	Temperatura	$K \cdot 10^{-4}$	α
Krahmal	Suw	20	1,32	0,68

Poliwinil spirti	Suw	25	5,95	0,63
Poliakrilamid	Suw	25	0,63	0,80

Grafikden häsiýetlendirilýän şepbeşikligi $[\eta]$ tapyp, K-hemişeligini we α -ny, bilip polimeriň molekulýar massasy hasaplanylýar.

$$M^\alpha = \frac{[\eta]}{K}; \lg M = \lg \frac{[\eta]}{K}; \lg M = \frac{\lg [\eta]}{\alpha}$$

9.2. Suwuk görnüşli sistemalaryň reologiki häsiýetleri

Strukturirlenen dispers sistemalaryň reologiýasyny mälim etmäge agregasiýa durnukly we durnukly däl sistemalar üçin dürli bolan sedimentasiýa görwürleriň aýratynlygyna seredeliň. Agregasiýa durnukly dispers sistemalarda bölejikler çökenden soň sedimentasiýa görwürmi kiçi bolan dykyz çökündi emele gelýär. Agregasiýa durnukly däl sistemalarda bolsa uly görwürmi tutýan dykyz däl çökündi emele gelýär. Dekantasiýadan soňra bolsa dispers fazanyň bölejiklerinden durýan ýokary konsentrasiýaly sistema alynýar. Ol sistema dispers fazanyň bölejikleriniň giňişlikde çatylmagy bilen strukturasyňyň emele gelmegine alyp barýar. Şolar ýaly strukturanyň emele gelmeginiň minimal konsentrasiýasyna struktura emele gelmäniň kritiki konsentrasiýasy diýilýär. Sedimentasiýa görwürmden we çökündidäki dispers fazanyň konsentrasiýasyndan ugur alyp, bölejikleriň ýerleşişini iki bölege bölýärler: dykyz we erkin görnüşli ýerleşiş. Ýerleşiş dykyz görnüşli bolanda dispers fazanyň konsentrasiýasy maksimaldyr. Erkin görnüşli bolsa minimal konsentrasiýa laýyk gelýär we bu ýagdaýda struktura tory emele gelip biler. Bölejikleriň ýerleşiş ol ýa-da beýleki bolanda-da sistemanyň strukturasy üçin akyjylyk häsiýetlidir.

Mikroheterogen sistemada strukturanyň emele gelmek mümkinçiligi (broun hereketi ýok bolanda) esasan bölejikleriň otnositel agyrylyk güýji we onuň töweregindäki bölejikler bilen ilteşme güýjiniň arasyndaky gatnaşyklar bilen kesgitlenýär:

$$\sum_{i=1}^n P_k \geq m_{otn}g$$

bu ýerde m_{otn} —bölejigiň otnositel massasy; P_k —galtaşmadaky ilteşme güýji; n —bölejikleriň töweregindäkiler bilen galtaşma sany; g —erkin gaçma tizlenmesi ($g=981,56 \text{ sm/sek}^2$)

Formuladan görnüşi ýaly bölejikleriň ölçeginiň ýa-da massasynyň kiçelmegi we galtaşma meýdanynyň giňelmeginiň hasabyna bölejikleriň dispersliliginiň artmagy bilen ýokarlanyp bilýär, ilteşme güýjiniň ulalmagy dykyz däl giňişlik strukturanyň emele gelmegine getirýär. Bölejikleriň ölçegi ulalyp, ilteşme güýji kiçelse sistemada dykyz struktura , ýagny kiçi sedimentasiýa göwrümlü çökündi emele gelýär.

Umuman, bölejikleriň erkin we dykyz ýerleşmegi, struktura dispers fazanyň konsentrasiýasy bilen düýpli tapawutlanýar. Erkin we dykyz ýerleşmäniň aralygyndaky konsentrasiýa çägi sistemanyň plastiki akymyna laýyk gelýär. Suspenziýa bölejikleriniň täsirli çägi üst gatlagyň we örtügiň hasabyna artýan bolsa, onda olardaky plastiki akym has-da giňdir. Agregasiýa durnukly sistemalar, durnuksyzdan tapawutlylykda erkin ýerleşmä degişli strukturany praktiki emele getirmeyär. Şonuň üçin hem olarda plastiki häsiýetleriň emele gelmek konsentrasiýa çägi kiçidir. Bular ýaly sistemalarda plastiki häsiýetler köplenç ýagdaýda üstki gatlaklary hasaba almak bilen dykyz ýerleşmä ýakyn konsentrasiýalarda ýüze çykarýarlar. Umuman gaty görnüşli jisimlerde suwuk görnüşlä üznüksiz geçişi akyjylygyň çäginin

ýuwaş-ýuwaşdan peselmeginiň, şeýle hem iki sany nýuton şepbeşikliginiň aratapawudynyň kiçelmeginiň kömegi bilen amala aşyrylyp bilner. Soňky ýagdaýda geçişi şepbeşikligiň

1 çenli ulalmagy ýa-da 1 çenli peselmegi bilen amala aşyrylyp bilner.

9.3.Gaty görnüşli sistemalaryň reologiki häsiýetleri

Dispers sistemalar haçan-da olarda akyjylygyň çägi ýüze çykanda gaty görnüşli bolýarlar we sistemanyň бүтewiliginiň saklanmagy bilen satrukturanyň aňrybaş bozulmak ýagdaýyna geçmek mümkinçiligi bozulýar.

Gaty görnüşli sistemalar koagulyýasiýa ýa-da kondensasiýa-kristallaşma strukturaly bolup bilerler. Koagulyýasiýa strukturaly gaty görnüşli sistemalar üçin otnositel uly bolmadyk akyjylygyň çägi we ýeterlik derejede giň akyjylyk ýaýrawa häsiýetlidir. Strukturanyň durnuklylygynyň artmagy bilen akyjylygyň çäginin artmak, akyjylygyň ýaýrawynyň bolsa daralmak ähtimallygy bardyr. Akyjylygyň giň ýaýrawy bolan gaty görnüşli dispers sistemalar möhüm tehnologiki häsiýetlere eýedirler. Akyjylygyň çäginden birnäçe ýokary bolan güýç täsir edende olar islendik görnüşli alýarlar we akyjylygyň çäginden pes güýçleriň täsirinde akym ýüze çykmaýar. Olara meňzeş materiallar keramikada we beýleki önümçilikde giňden ulanylýar.

Güýç aýyrylandan soňra wagtyň geçmegi bilen strukturanyň dikeldilmegi diňe erkin ýerleşen strukturirlenen sistemalarda bolup biler. Ol haçan-da güýjiň täsirinde bölejikler biri-birine otnositellikde olaryň arasyndaky çekişme örän kiçelen ýagdaýyndaky garyşmagy (ýaýramagy) netijesinde bolýar.

Strukturanyň güýjiň täsir etmeginde üýtgemesine poroşoklarda gözegçilik edilýär.

Kondensasiýa strukturaly polimerler üçin has mahsus bolan relaksasiýa hadysasy elastikanyň, plastikligiň we akyjylygyň ýüze çykmagydyr. Polimerlerde akyjylygyň ýaýrawynyň bolmagy ilkibaşlangyç strukturanyň bozulmagy we makromolekulalaryň kesgitli orientirlenmegi bilen düşündirilýär. Olar ýaly orientirlenme gutarandan soň, güýjiň artmagy bilen bozulýan materialyň käbir tertipleşmegi bolup biler.

Keramika we polimerleriň häsiýetleri bilen aralykdaky reologiki häsiýetleri bilen, belli bir derejede metallar hem-de gaty erginleri ýüze çykarýar.

Tutuşlaýyn giňişlik tory suwuklyk bilen doldurylan gaty görnüşli dispers sistemalara kolloid himiýada geller diýilýär. Guran gelleri kserogeller diýip atlandyrmak kabul edilendir. Organiki ÝMB-den emele gelýän gellere studenler hem diýilýär. Şolara laýyklykda struktura emele gelmäni gel ýa-da studen emele gelme bilen çalýşýarlar.

Esasan hem struktura suwuk dispers sredaly sistemalarda emele gelen, gellere kömür, torf, agaç, karton, kagyz, toprak we beýlekiler degişlidir.

Koagulyasiýa strukturaly studenler elastiki häsiýeti bilen tapawutlanýarlar. Koagulyasiýa gurluşly studenler temperaturanyň ýokarlanmagy bilen bozulyp bilerler we olar nýuton suwuklyk ýagdaýyna geçýärler. Bu prosese studeniň eremegi diýilýär. Kondensasiýa görnüşli studenler bolsa erginlerden ýa-da giňişleýin polimerleriň çişmeginiň netijesinde üç ölçegli polimerleşmäni emele getirýärler.

Makromolekulalaryň arasyndaky himiki baglanyşyk gyzdyrylanda bozulmaýar. Şonuň üçin hem olar ýaly studenler eremeýärler.

Geller üçin wagtyň geçmegi bilen garramak häsiýetlidir. Ýagny olarda ýuwaş-ýuwaşdan strukturanyň tertipleşmesi bolup geçýär we onuň gysylmagy bilen strukturadan suwuklylaryň bir bölegi boşadylýar. Bu hadysa sinerezis diýilýär. Sinerezisiň netijesinde gel görnüşli sistema tutuşlaýyn kristalliki görnüşli jisime geçip biler. Koagulýasiýa strukturanyň kondensasiýa-kristallizasiýa struktura suwuklyklaryň gysylp çykarylmagy bilen özakymlaýyn geçmegi sinerezisiň aýdyň mysalydyr.

Struktura emele gelmä beloklara häsiýetli bolan denaturasiýa ýaly hadysalar hem degişlidir.

X. Daş töweregimizi goramagyň kolloid himiýa esaslary

10.1. Suspenziýalaryň we zollaryň koagulýasiýasy

Dispers sistemalaryň durnuklylygyny olaryň dispers sredalarynyň agregat ýagdaýlaryna görä mälim etmek bolar. Dispers sistemalaryň içinde möhüm hem-de giň ýaýranlarynyň biri gaty jisimler bolup, olaryň dispers sredasy gatydyr. Gaty jisimler üçin durnuklylyk we koagulýasiýa, erkin dispers sistemalar ýaly häsiýetli däl. Eýsemde bolsa, liofob gaty dispers sistemalarda üst energiýasynyň peselmegi bilen haýal hem bolsa prosesler geçýändir. Ol prosesler porly (öýjüklü) jisimlerde, esasan hem suwuk faza bolup, az - kem hem bolsa ereýjilik mümkin bolanda çalt bolup geçýär. Şulara laýyklykda liofob gaty dispers sistemalar, dispers sredanyň örän ýokary şepbeşikligi bolan kinetiki durnukly sistemalarydyr. Şeýle hem olary göwrüm strukturasynyň emele gelmegi bilen koagulirlenen sistemalar hökümünde mälim etmek bolar. Ol gaty materiallaryň almagyň usullarynyň biri bolup, adatyça olar erkin dispers sistemalardan ýa-da dispers sistemalaryň emele gelmegi bilen alynýar. Liofil gaty dispers sistemalar wagta görä ýokary durnuklylygy bilen tapawutlanýar.

Dispers sredasy suwuk bolan dispers sistemalar durnuklylyk faktorlarynyň we koagulýasiýa usullarynyň köpdürliligi bilen tapawutlanýarlar. Olar üçin hem termodinamiki, hem kinetiki durnuklylyk faktorlary mahsusdyr. Sebäbi, deň suwuk sredalarda fazaara dartylmany peseldip, IEG-i we solwatasiýany emele getirýän elektrolitiki dissosisýasiýa mahsusdyr. Suwuk sredalarda üst energiýanyň minimal baha çenli adsorbsion peselmegine gözegçilik etmek bolar. Netijede özakymlaýyn dispergirleme ýa-da durnukly geterogen dispers sistemalaryň emele gelmegi bolup biler. Suwuk sredalarda giň gerimde fazalaryň dykzlygynyň üýtgemegi mümkindir. Şonuň üçin hem sedimentasiýa görä termodinamiki durnuklylyk örän aňsat emele gelýär. Suwuk sredaly dispers sistemalar üçin koagulýasiýa we sedimentasiýa görä durnuklylygyň kinetiki faktorlaryny sazlamak mümkindir.

Dispers sredasy gaz halyndaky bolan sistemalar agregasiýa we seimentasiýa durnukly dälirler. Bu ýagdaý gaz halyndaky sreda üst energiýany zerur bolan bahasyna çenli derejede peseldip, dispers faza bilen özara täsirleşip bilmeýärler. Gazlaryň dykzlygynyň pesligi hem sedimentasiýa durnuklylygyny sazlamak mümünçiligini çäklendirýär.

Dispers sistemalaryň durnuklylygynyň we koagulýasiýasynyň faktorlary hem-de kanunalaýyklyklary, esasan liozollara, ýagny gaty dispers fazaly we suwuk dispersion sredaly sistemalara degişlidir. Suspenziýalar we zollar bölejikleriniň ölçegi bilen tapawutlanýarlar. Şeýle hem fazalaryň tebigaty meňzeş bolanda aýratyn bölejikleriň üst häsiýetleri birmeňzeşdir. Bölejikleriň ölçeginiň dürli bolmagy bu sistemalaryň köp göwrüm häsiýetleriniň aýratynlygyny kesgitleýär. Birmeňzeş massa konsentrasiýalarynda suspenziýalaryň bulanyklylygy zollaryňkydan has ýokarydyr. Elektriki potensial we IEG-i strukturasy bölejikleriň ölçegine az baglydyr. Ýöne dispers sistemada udel üsti ýokarlandyrmaga

IEG-i garşylykly ionlarynyň konsentrasiýalarynyň artmagyna getirýär. Bu bolsa öz gezeginde sistemanyň köp häsiýetlerine, şeýlelikde şol gatlagyň öz häsiýetine hem täsir edýär.

Dispers fazanyň bölejikleriniň dürli ölçegde bolmagy dispers sistemalaryň molekulýar-kinetiki häsiýetlerini kesgitleýär. Suspenziýanyň bölejikleri broun hereketine gatnaşýarlar. Olar diffuziýa ukyply däldir. Liozollardan tapawutlylykda suspenziýalar sedimentasiýa durnuksyzdyr. Olarda osmos basyşy ýok diýen ýalydyr. Koagulyasiýanyň tizligi bolsa, bölejikleriň ýylylyk çaknyşmalaryna bagly däldir, esasan üst gatlaklaryň häsiýetleri bilen baglydyr. Liozollaryň agregasiýa durnuklylygynyň entropiýa faktory bölejikleriň özüniň, şeýle hem olaryň üstki gatlaklarynyň ýylylyk hereketi bilen häsiýetlendirilýär. Ol bolsa dispers sredanyň göwrümi boýunça bölejikleriň deňölçegli ýaýramagyny üýjün edýär. Suspenziýarda bu faktor üstki gatlaklaryň ýylylyk süýşmeleriniň hasabyna täsir edip, bölejikleriň biri-birine ýapyşmagyny, koagulyasiýany aradan aýyryp biler. Ýöne ol, adatça sedimentasiýa durnuklylygy üpjün etmek üçin ýeterlik däldir. Suspenziýalarda we liozollarda agregasiýa durnuklylygynyň beýleki faktorlarynyň täsiri umumy häsiýete eýedir.

Agregasiýa durnukly we durnuksyz suspenziýalar we liozollar koagulyasiýanyň netijesinde çökündi emele getirende düýpli tapawutlanýarlar. Ol, esasan hem sedimentasiýa göwrüme we çökündiniň strukturasyna degişlidir. Agregasiýa durnukly sistemalarda bölejikleriň çökmegi haýal geçýär we örän dykyz çökündi emele gelýär. Munuň özi üstki gatlaklaryň bölejikleriň toplanmagyna päsgel bermegi bilen düşündirilýär. Agregasiýa durnuksyz sistemalarda bölejikleriň çökmegi agregatlaryň emele gekmegi bilen örän çalt bolup geçýär. Ýöne bölünip çykýan çökündi uly göwrümi tutýar. Sebäbi bölejikler

tötänleýin ýerleşen ýerinde we ilkinji täsirleşme ýagdaýlarynda galýarlar.

Eger-de bölejikler aralyk ölçegde bolsalar, onda agregasiýa durnukly we durnuksyz sistemalaryň aratapawudy örän aýdyň bildirýär. Durnuksyz sistemalaryň iri bölejikleri agyrylyk güýjiniň ýokarylygy sebäpli has dykyz çökündini emele getirýär. Durnukly sistemalarydaky maýda bölejikler bolsa haýal çökýärler we çökündiler ýokary derejede hereketjeň bolýarlar.

Liozollaryň aýdyň görünýän aýratynlyklarynyň biri, olaryň öwrüşikliligi, ýagny koagulyýasiýadan soňra peptizasiýa ukyplylygydyr. Koagulyatyň zola geçmegi esasan, zoluň liofilligine we wagta baglydyr. Eger-de koagulyýasiýa durnuklylygyň ol ýa-da beýleki faktorynyň täsiriniň peselmegi bilen geçýän bolsa, onda tersine bolan proses hökümünde peptizasiýany amala aşyrmak üçin, şol faktoryň täsiriniň dikeldilmegi zerurdyr.

Koagulyýasiýanyň bolmagynyň bir görnüşi dürli görnüşli dispers sistemalaryň özara koagulyýasiýasy - geterokoagulyýasydyr. Geterokoagulyýasiýa akar suwlary arassalamak we agyz (içimlik) suwlaryny taýarlamak proseslerinde giňden ulanylýar. Geterokoagulyýasiýa ugurdaş geçýän prosese flokulýasiýa diýilýär. Ol flokulýantlar diýlip atlandyrylýan, ÝMB-iň bölejiklerini toplanmagy netijesinde agregatlaryň emele gelmegi bilen häsiýetlendirilýär. Flokulýantlar erginleri ýagtylandyrmak, suwy mehaniki garyndydan arassalamak üçin ulanylýar. Olar petdelerini emele gelmek prosesini we olaryň çökmegini çaltlandyrýar. Agregatlaryň we çökündileriniň dykyzlygyny ýokarlandyrýarlar.

10.2. Emulsiýalaryň, köpüjikleriň hem-de aerzollaryň durnuklylygy we bozulmagy

Emulsiýalary agregasiýa durnuklylygy, durnuklylygynyň köp faktorlary bilen şertlendirilip bilner. Bu sistemalaryň emele gelmegi kesgitli şertlerde özakymlaýyn dispergrlenme bilen bolmagy mümkin. Ýagny, emulsiýalar kritiki ýagdaýa ýakyn bolan garyşma temperaturada iki komponentli geterogen sistemada özakymlaýyn emele gelýärler. Belli boluşy ýaly bular ýaly häsiýetleri kolloid ÜIM we ÝMB-iň erginleri hem ýüze çykarýar. ÜIM sistema goşulanda üst dartylmasynyň güýçli peselmegi we entropiýanyň ýokarlanmagy, diňe bir kritiki garyşma temperaturalarynda däl, eýsem adaty şertlerde-de termodinamiki durnukly emulsiýalary almaga mümkinçilik berýär. Emulsiýalaryň bu häsiýeti durmuşda uly rol oýnaýar.

Termodinamiki durnukly we özakymlaýyn emele gelýän emulsiýalarda bölejikler örän ýokary dispersliligi emele getirýärler. Köp emulsiýalar mikrogeterogen bolup, termodinamiki durnuksyz sistemadyr.

Emulsiýalaryň agregasiýa durnuklylygy mukdar taýdan olaryň gatlaklara bölünmek tizligi ýa-da aýratyn damjanyň beýlekiler bilen galtaşma wagty bilen häsiýetlendirilýär. Köplenç ilkinjisi peýdalanylýar. Ony, emulsiýa alynandan soňra kesgitli wagt aralygynda gatlagy emele getirýän fazanyň beýikligini (göwrümini) ölçäp kesgitleýärler. Emulgatorsyz emulsiýalaryň durnuklylygy adaty uly däl. ÜIM-yň, ÝMB-iň, poroşoklaryň kömegi bilen emulsiýalaryň durnuklylygyny saklamagyň usullary bellidir.

ÜIM-iň emulgirleýjilik ukyby gidrofil-lipofil bolmagy (GLB) ýa-da gidrofil-olefil gatnaşygy (GOG) bilen kesgitlenilýär. Eger-de ÜIM ýagda däl-de suwda gowy ereýän bolsa, gönümel emulsiýa (ýa/s) emele gelýär. Haçan-da onuň ereýjiligi ýagda gowy bolsa, onda garşylykly emulsiýa alynýar. Gönümel emulsiýany GLB sany $8 \div 13$ -e deň bolan emulgatorlar berýär. GLB sany $3 \div 6$ bolanda garşylykly emulsiýa alynýar.

Emulsiýalaryň durnuklylygyny ýokary dispersli poroşoklar bilen hem saklamak bolar. Olaryň täsiri hem ÜIM-e meňzeşdir.

Tebigatda-da dürli senagat pudaklarynda-da emulsiýalar giňden ýaýrandyr. Senagatda köplenç ýagdaýlarda emulsiýalary bozmak zerurlygy ýüze çykýar. Ionogen emulgatorlar bilen stabilleşdirilen gönimel emulsiýalary, köp walentli ionlary bolan elektrolitleri goşmak bilen durnuklylygyny bozmak bolar. Olar ýaly elektrolitler diňe bir IEG-nyň gysylmagyna getirmän, eýsem emulgatory suwda az ereýän görnüşe getirýär. Emulgatorlary garşylykly görnüşli emulsiýalary emele getirmäge ukyply beýleki emulgatorlar bilen bitaraplaşdyrmak bolar. Emulsiýalary temperaturanyň ýokarlanmagy, elektriki usullar, merkeze ymtylýan güýji ulanmak we beýlekiler bilen durnuklylygyny bozmak bolýar.

Köpürjikler suwuk we gaty dispers sredaly bolup bilerler. Suwuk sredaly köpürjikler üçin durnuklylyk we onuň bozulmagy uly ähmiýete eýedir. Suwuk sredaly beýleki dispers sistemalardaky ýaly, köpürjikler üçin hem durnuklylygyň termodinamiki we kinetiki faktorlary mahsusdyr. Ýöne emulsiýalardan tapawutlylykda köpürjikleri, liozollardaky ýaly özakymlaýyn dispergirmek bilen alyp bolmaýar. Ýagny, gaz bilen araçäkde üst dartylmasyny zerur baha çenli peseldip bolmaýar. Şonuň üçin hem köpürjikler ýörite köpürjik emele getirijisiz uzak saklanyp bilmeýär.

Köpürjikleriň durnuklylygy esasan gidrodinamiki faktorlar we sistemanyň degişli häsiýetleri bilen kesgitlenilýär. Köpürjikleriň durnuklylygyny üst işjeň pes hem-de ýokary molekulýar birleşmeleriň kömegi bilen üpjün edilýär. Köpürjikleriň durnuklylygy, olaryň köpürjikleriň ýa-da onuň kesgitli göwrüminiň ýaşaýyş wagty bilen kesgitlenilýär. Köpürjik emele getiriji hökünde ÜIM ulanylanda, olaryň molekulýar massasynyň artmagy bilen köpürjikleriň durnuklylygy kesgitli çäge çenli ýokarlanýar. Molekulýar

massanyň soňraky ulalmagy bilen bolsa peselýär. Şolar ýaly köpürjik emele getirjileriň konsentrasiýasynyň artmagy bilen maksimal durnuklylyga gözegçilik etmek bolar. Olar pes molekulýar birleşmelerden bolan ÜIM-dir. Bular ýaly maddalar birinji görnüşli köpürjik emele getirijilere degişlidir. Olary ulanyp alynýan köpürjikleriň durnuklylygy çalt bozulýar.

Kolloid ÜIM we beloklar ikinji görnüşli köpürjik emele getirijilere degişlidir. Olaryň konsentrasiýasy ýokarlananda köpürjikleriň durnuklylygy üznüksiz artýar. Bu ýagdaýy köpürjikleriň strukturasyňyň berkligi bilen düşündirilýär. Ionogen ÜIM-i köpürjik emele getirmek ukyby ionogen dälleriňkiden düýpli ýokary bolup, ol ionogen ÜIM-den adsorbsiýa gatlaklarynyň emele gelmek tizliginiň ulydygy bilen baglanyşdyrylýar.

Köp önümçiliklerde köpürjikler prosessleriň gidişine gözegçilik etmäge päsgel berýärler. Şonuň üçin hem köpürjikleri öçürmek ýa-da onuň özüni almak zerur bolup, sistema ýörite köpürjik öçürijileri goşýarlar. Şeýle-de himiki däl usullar hem ulanylýar. Köpürjikleri öçürijiler höküminde tebigy ýaglar, organiki kislotalar, spirtler, efirler, käbir kremniý we fosfor organiki birleşmeler ulanylýar. Himiki däl usullaryndan bolsa mehaniki, termiki we akustiki usullar ulanylýar.

Gaz görnüşli dispersion sredasy bolan sistemalar, hususan, aerozollar örän pes agregasiýa durnuklylygy bilen tapawutlanýarlar. Bu durnuksyzlyk olardaky sredanyň inertliligi bilen şertlendirilýär. Aerozollar üçin durnuklylygyň termodinamiki faktory mahsus däl. Sebäbi gaz görnüşli sreda bilen araçäkde üst dartylmasyny minimuma çenli peseldýän üstki gatlagy döredip bolmaýar. Şonuň üçin hem bu sistemalar diňe kinetiki durnuklylygy ýüze çykarýarlar we dispers fazanyň uly konsentrasiýasynda emele gelip bilmeýärler.

Aerозollaryň ýene-de bir aýtarynlyklarynyň biri, olaryň bölejikleriniň durnuksyz we deňagramsyz elektrik

häsiyetleridir. Eger-de liozollar üçin sistemanyň elektriki ýagdaýy bölejikler bilen sredanyň arasynda deňagramlylyga laýyk gelip, elektriki potensialy bölejiklerde birmeňzeş bolsa, onda aerozollarda bölejikleriň zarýady galyberse dürli alamata eýedir. Sebäbi gaz görnüşli sreda deňagramlylygy çalt üpjün edip bilmeýär.

Gaz sredadaky broun hereketiň hasabyna aerozollarda koagulýasiýa prosesi liozollardan çalt geçýär. Areozollaryň koagulýasiýa hemişeligi örän uly bolup, olaryň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy bilen koagulýasiýanyň tizligi artýandyr. Eger-de bölejikler birmeňzeş zarýadly bolsalar, onda olaryň dargamagyny we agregasiýa durnuklylygynyň ýokarlanmagyny ukyplandyýandyr. Garşylykly zarýadly bölejikler bar bolanda aerozollaryň koagulýasiýasy çaltlanýar.

Aerozollar senagatda, oba hojalygynda we durmuşda giňden ulanylýar. Ýöne önümçilikde emele gelýän dürli görnüşli aerozollaryň önüni almak, olaryň durnuklylygyny bozmak zerur bolup, ol daş töweregimizi gurşap alýan sredany goramagyň esasynda amal edilmelidir.

Aerozollaryň durnuklylygyny bozmak we dispers fazanyň bölejiklerini tutup galmak üçin dürli usullar ulanylýar. Iri bölejikler tozan giňişliginde çökdürilýär. Elektrosüzgüçlerde täsirli arassalamak işlerini geçirýärler. Umuman, aerozollary süzmek usuly giň gerime eýedir. Ýöne aerozollaryň dispersliliginiň artmagy bilen bu usulyň täsirliligi peselýändir. Şonuň üçin hem ýokary dispersiýaly aerozollaryň durnuklylygyny bozmak üçin, öňinçä koagulirlmek usuly ulanylýar. Senagatda giň ýaýran usullaryň biri aerozolyň sredasyndaky suwuklyklaryň buglarynyň kondensasiýasyna esaslanýan aerozollary tutup galmak usullarydyr.

10.3. Howany, suwy, topragy arassa saklamagyň nazary esaslary

Durmuşda islendik tehniki ýa-da ekologik meseleler çözülide dispers ulgamlaryň toplумы bilen işlemeli bolýar. Mysal üçin, emulsiýalar, suspenziýalar, aerozollar tebigatda-da gabat gelýär, kärhanalarda hem öndürilýär. Aerozollar бүтін älem möçberinde hem giňden ýaýrandyr. Mysal üçin, kometalar – aerozollar. Olar güniň ýagtysyna ýagtylanýan maýdajyk bölejiklerden, ýagny tozanly gaz bulutlardyr. Şol tozanly – gaz maddalardan hem бүтін gün ulgamy emele gelipdir. Dispers sistemalara – ümür, bulutlar, howa we beýlekiler – hemmesi birigip biziň planetamyzyň ekologiki ulgamyny emele getirýär. Daş - töweregimizi gurşap alýan dispers sistemalara dogry düşüniп, olary dogry ýola gönükdirmek diňe bir biziň tebigy ylymlar hakyndaky düşüňjelerimizi giňeltmän, ol önümçilik bilen baglanşykly meseleleriň hem çözülmegine ýardam eder.

Aerозollar gazylyp alynýan peýdaly magdanlaryň alnyşynyň 1 – basgançagynda ýüze çykýar (burawlamak, ýarylmak işleri, traktorlaryň işleri). Dag jynslary owradylanda-da, iberilende-de aerozollar döreýär. Mehanizasiýa işleriniň köpelmegi bilen tozan has hem köpeliýär. Şonuň üçin hem häzirki döwürde dag magdan işleri geçirilende tozany ýatyrmak işleri iň wajyp çäreleriň biridir. Sebäbi tozan adamda birnäçe keselleriň ýüze çykmagyna alyp barýar. Şonuň bilen birlikde, tozan dürli usullaryň kömegi bilen ýygnalanda goşmaça önüm hem bolýar (kömür, hek).

Kömür şahtalarynda ýönekeý maşynlar bilen işlenilende tozanlylyk $470-500 \text{ mg/m}^3$, rotor görnüşli kombainlar bilen 1300 mg/m^3 , frezerler 3000 mg/m^3 bolýar. Şonuň üçin hem ýörite fiziki – himiki usullar bilen tozany aýyrýarlar.

Wentilýasiýa enjamlary kömür şahtalarynda ýerleşdirilende 1 minutda 12000 m^3 howa bölüp çykarylýar, şonuň $30-40 \text{ mg/m}^2$ tozandyr. Sement zawodlarynda 2-3 km daşlykda-da sement tozanjyklaryna duş gelinýär. Şonuň üçin

hem dürli önümçilik şertlerinde işleýän kärhanalaryň işlerini gözegçilikde saklamaly bolýar. Alynýan önümleriň düzümine, dispersliligine, konsentrasiýalaryna üns bermeli.

Tozany aýyrmaklygyň esasynda siňdirmek, sordurmak ýagdaýlary bolup, oňa öllenmek hadysasy hem degişlidir.

Howa zyňlýan zyýanly galyndalary azaltmagyň 2 ýoly bar: (tozan, gaz)

1. Ol ýa-da beýleki aerezollaryň emele gelmeginiň önüni almaly.
2. Aerezollary ýok etmek, dargatmak

Zyýanly aerezollaryň emele gelmeginiň önüni almak üçin birnäçe çäreler geçirilýär. Mysal üçin, dag magdanlary gazylyp alnanda öllenmek işleri geçirilip, onuň üçin ÜIM (Üst İşjeň maddalar) ulanylsa has hem göwnejaý bolýar.

Käwagtlar dag magdanlaryny partlatmak bilen hem alýarlar. Bu usul bilen alnanda tozanyň, zäherli gazlaryň bölünip çykmazlygyna peýdalydyr. Kärhanalarda tozan sorujy ýörite enjamlar oturdylýar. Adamzadyň iň zerur baýlyklarynyň biride agyz suwudyr. Agyz suwunyň 98% buzluklarda ýygnanandyr. Şonuň üçin hem ýer üstündäki içilýän suwlary aýawly saklamak hemme adamlaryň borjudyr. Onuň üçin ýörite suw arassalaýjy enjamlar ulanylýar. Suwy zähersizlendirmek, zyýansyzlandyrmak üçin hlorlaýarlar, düzümindäki käbir maddalary çökdürýärler, reňksizlendirýärler.

Kärhanalaryň zyňyndy suwlary tebigy ýerasty suwlaryny zaýalap bilýärler. Senagat ähmiýetli suwlary kärhanalar örän ýerli hem-de ekologiýa ýagdaýlaryny göz önünde tutup ulanmalydyrlar.

Tebigaty goramak 3 sany esasy şertler bilen kesgitlenýär.

1. Howanyň arassalygyny saklamak
2. Agyz suwunyň arassalgyny saklamak

3. Ýer üstüni, onuň relýefini, peýdaly meýdanyny, ösümligini, haýwanat dünýäsini arassa saklamak

Bu şertleri doly we dogry berjaý etmek halkara, döwletara meseleler bolup, her bir kärhananyň möçberinde çözülýär we sebitde tebigaty goramaga ýardam edýär.

Eger-de önümçilik galyndysyz işlemeýän bolsa, onda ol atmosfera, suwa göýberýän zyňyndysyny belli bir kada-da saklamaly. Eger-de gürrüň howa hakynda bolsa, onda aërozollaryň arassalygyny saklamaly.

Kada laýyklykda atmosferada 150 mg/m^3 tozan bolmaly. Tozan janly organizme uly zyýan getirýär (öýken, aşgazan, guragyry, deri keselleri). Şonuň üçin umumy howa tozan düşürmezlik üçin aşakdaky işler geçirilýär.

1. Önümçilik hadysalaryny tozansyzlandyrmak
2. Önümçilik hadysalary geçýän howany tozansyzlandyrmak
3. Şahsy gorag (ýörite daňylar, eşik).

Has önjeýlisi 1,2 bölümlerdir, sebäbi şolaryň üsti bilen tebigaty gorap bolýar.

Atmosferanyň tozanlanmagy bütün planetanyň klimatynyň üýtgemegine alyp barýar. Atmosferanyň durulygy günüň şöhlesiniň ýere düşüşine bagly bolýar. Onlarça mln tonna tozan ýeriň dürli sebitlerine howa akymlyry bilen baryp bilýär. Arktika, Antarktida buzlaryna düşen tozan gün energiýasyny özüne siňdirip, buzlaryň eremegine getirýär. Ol bolsa okeanlarda suwuň derejesini galdyrýar. Şeýle-de atmosferadaky tozanly ekran ýer ýüzündäki temperaturanyň peselmegine alyp barýar.

Janly organizme aërozollaryň edýän zyýanyny ýene bir ýagdaýlaryň üsti bilen göz ýetirmek bolýar. Mysal üçin, oba

hojalygynda zyýan beriji mör-möjeklere garşy ulanylýan inseksidleri miwelerde, gök-önümlerde, haýwan organizmlerinde (pingwinleriň bagrynda) hem tapdylar.

Esasy tozanly aerozollary şu aşakdaky önümçilikler çykarýarlar: kömür, silikat senagaty, reňkli we gara metallurgiýa, oba hojalyk meýdanlary dürli himikatlar bilen işlenilende we ş. m. Şonuň üçin hem fiziki we kolloid himiýanyň esaslaryny dogry öwrenmek, önümçilik we ekologiki soraglaryň çözgüdini dogry tapmaga kömek edýär.

Atmosferanyň, gidrosferanyň, biosferanyň hemme obýektleri özaralarynda baglanşyklydyr. Şonuň üçin hem şu ulgamyň bir böleginde bozulma bolsa, onda ekologiki deňagramlylyk hem bozulýar.

Edebiýatlar

Esasy:

1. G.M. Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak Watany, halky Söýmek bagtdyr. A. Türkmen döwlet neşirýat gullugy 2007.

2. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Mälikgulyýewiç Berdimuhamedowyň ýurdy täzedan galkyndyrmak hakyndaky syýasaty. Aşgabat. Türkmen döwlet neşirýat gullugy, 2007
3. G.M. Berdimuhamedow. Türkmenistan sagdynlygyň we ruhbelentligiň ýurdy. A. Türkmen döwlet neşirýat gullugy. 2007.
4. G.M. Berdimuhamedow. Döwlet adam üçindir A. Türkmen döwlet neşirýat gullugy. 2008
5. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. МГУ. 1982.
6. Фридрихсберг Д.А. Курс коллоидной химии. Л. Химия. 1984.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. М. Химия. 1982.
8. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. М. Химия. 1975.
9. Захарченко В.Н. Коллоидная химия. М. Высшая школа. 1974.
10. Никляева Н.И., Нурбердиев Р. Коллоид химия боюнча методики голланма. Ашгабат, 1993.
11. Нурбердиев Р., Никляева Н.И. Коллоид химия боюнча семинар сапаклар учин методики голланма. Ашгабат, 1997.

Goşmaça:

1. Болдырев А.И. Демонстрационные опыты по физической и коллоидной химии. М., Высшая школа, 1976.
2. Маршев П.М. Практикум по физической и коллоидной химии. М., 1967.
3. Маколкин И.А., Шмелов Б.А. Сборник примеров и задач по физической химии. 1963.
4. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1978.
5. Ребиндер П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М., 1978.

6. Зонтаг Г., Штрэнге К. Коагуляция и устойчивость дисперсных систем.Л., 1973.
7. Измайлова В.Н., Ребиндер П.А. Структурообразование в белковых системах. М., 1974.
8. Григоров О.Н. Электрокинетические явления. Л.,1973.
9. Дерягин Б.В. Теория устойчивости коллоидов и тонких пленок. М., Наука. 1986.
10. Поверхностно-активные вещества. Под ред. Абразона А.А.,Л.,1979.
11. Успехи коллоидной химии. Под ред. Петрянова-Соколова В., Ахмедова К.С. Ташкент. ФАН. 1986.
12. Р.Э.Нейман. Диалектика науки о коллоидах. Воронеж. 1989.

Mazmuny

Sözbaşı-----	7
Giriş-----	8
I.Dispers sistemalar-----	10
1.1..Dispers ölçegler barada düşünje-----	10

1.2. Dispers sistemalaryň häsiýetleri-----	12
1.3. Dispers sistemalaryň klassifikasiýasy-----	15
II. Fazalaryň araçäkleşýän üstüniň esasy häsiýetleri-----	19
2.1. Üst hadysalarynyň termodinamikasy-----	19
2.2. Gaty we suwuk üstäki öllenmekligiň we akmagyň termodinamiki şertleri -----	22
III. Adsorbsiýa we onuň dispers ulgamlaryň häsiýetine edýän täsiiri-----	30
3.1. Adsorbsiýa barada umumy düşünje-----	30
3.2. Adsorbsiýa üçin Gibbsiň deňlemesi-----	31
3.3. Gaty madda-gaz we gaty madda – suwuklyk üst ýüz araçägindäki adsorbsiýa-----	37
3.4. Gaz garyndylaryndan we erginlerden adsorbsiýa-----	40
3.5. Adsorbsiýa güýçleriniň tebigaty we adsorbsiýanyň kinetkasy-----	44
IV. Kolloid sistemalaryň alnyşy we arassalanyşy-----	46
4.1. Täze fazanyň bölünip çykmagy bilen kolloid ulgamlaryň alnyşy-----	46
4.2. Dispers sistemanyň dispergirmek usuly bilen emele gelmegi we onuň işi-----	47
4.3. Dispers sistemanyň kondensensasiýa usuly bilen emele gelmegi, onuň termodinamikasy we kinetikasy-----	50
4.4. Üst işjeň maddalar we olaryň häsiýetleri-----	54
4.5. Kolloid sistemalaryň arassalanylyşy-----	61
V. Dispers sistemalaryň molekulýar-kinetik häsiýetleri-----	63
5.1. Dispers sistemalaryň molekulýar-kinetik häsiýetleriniň umumylygy-----	63
5.2. Sedimentasiýa we onuň kanunalaýyklyklary-----	67
5.3. Dispersililigiň sedimentasiýa barlagy-----	69
5.4. Sedimentasiýa – diffuziýa deňagramlygy-----	72
5.5. Kolloid sistemalarynyň osmos häsiýeti-----	74
VI. Kolloid sistemalaryň optiki häsiýetleri-----	76
6.1. Dispers sistemalaryň ýagtylygyň ýaýramagy-----	76
6.2. Kolloid sistemalaryň optiki gözegçilik usullary-----	79

VII. Dispers sistemalaryň elektrik häsiýetleri-----	84
7.1. Kolloid bölejikleriniň elektrohimiýa ýagdaýy-----	84
7.2. Elektrokinetiki potensial-----	91
7.3. Elektrokinetiki hadysalar-----	92
VIII. Dispers sistemalaryň durnuklylygy we koagulyýasiýasy -----	95
8.1. Dispers sistemalaryň agregatiw we kinetiki durnuklylygy-----	95
8.2. Gidrofob kolloid erginleriň durnuklylygy-----	99
8.3. Koagulyýasiýa tizligi-----	100
IX. Dispers sistemalaryň we gaty jisimleriň fiziki-himiýa mekanikasy-----	104
9.1. Dispers sistemalaryň gurluşy barada umumy düşünje-----	104
9.2. Suwuk görnüşli sistemalaryň reologiki häsiýetleri-----	109
9.3. Gaty görnüşli sistemalaryň reologiki häsiýetleri-----	111
X. Daş töweregimizi goramagyň kolloid himiýa esaslary-----	113
10.1. Suspenziýalaryň we zollaryň koagulyýasiýasy-----	113
10.2. Emulsiýalaryň, köpürjikleriň hem-de aërozollaryň durnuklylygy we bozulmagy-----	117
10.3. Howany, suwy, topragy arassa saklamagyň nazary esaslary-----	121
Edebiýatlar -----	125