

## **Физикалық және коллоидтық химия**

**Дәріс № 12**

**Тақырып: Дисперсті жүйелердің молекулалы-  
кинетикалық және оптикалық қасиеттері**

**МАҚСАТЫ:** Дисперсті жүйелердің молекулалы-кинетикалық және оптикалық қасиеттері туралы білімді қалыптастыру.

### **ЖОСПАР:**

1. Броун қозғалысы, диффузия, седиментация, осмос қысымы
2. Жарықты шашыратуы
3. Жарықты абсорбциялау
4. Оптикалық зерттеу әдістері

### **ӘДЕБИЕТТЕР:**

#### **Негізгі әдебиеттер**

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3
2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9
3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2
4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.
5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1
6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0
7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0
8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілқасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

#### **Қосымша әдебиеттер:**

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4
2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6
3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6
4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Коллоидты жүйелердің молекулалы-кинетикалық қасиеттеріне броун қозғалысы, диффузия, седиментация, осмос қысымы процестері жатады.

#### **Броун қозғалысы**

Коллоидты жүйедегі дисперсті фазаның бөлшектері ернітінді мен еріткіш молекулаларының соқтығысуы салдарынан ретсіз қозғалыста болады. Мысалы, кез-келген коллоидты ерітіндіні ультрамикроскоп арқылы қараса ондағы золь бөлшектерінің ретсіз қозғалыста екенін көруге болады. Бұл құбылысты 1827 жылы ағылшын оқымыстысы, ботаник Р.Броун байқаған.

Броун қозғалысы – еріткіш молекулалары (дисперсті орта) соғылуы әсерінен дисперсті фазаның бөлшектерінің үздіксіз хаустық қозғалысы.

Бөлшектердің қозғалысының сандық өлшемі  $\tau$  уақыттың бірлік аралығындағы бөлшектердің ауысуының орташа мәні.

Эйнштейн мен Смолуховский теңдеуі:

$$\Delta x^2 = \frac{RT\tau}{3\pi\eta rNa} \Delta x = \sqrt{\frac{RT\tau}{3\pi\eta rNa}}$$

$\Delta x$  – орташа квадраттық қозғалу;  $\eta$ (эта) – орта ұтқырлығы,  $Na$  – радиус,  $\tau$  - уақыт.

$\Delta$  өзгеруі бөлшек радиусына кері пропорционал. Бөлшектің өлшемі ұлғайған сайын, броун қозғалысы тоқтайды.

### Диффузия

Иондардың, молекулалардың немесе коллоидты бөлшектердің ретсіз жылулық қозғалыс кезіндегі концентрацияны теңестіру бағытында өздігінен жүретін процесін **диффузия** теп атайды.

Диффузия – ерітіндінің барлық көлемінде немесе броундық қозғалыс жылуының әсерінен бөлшектер концентрациясының өздігінен таралу процесі.

Диффузия – қайтымсыз процесс және тегіс емес концентрациялы жүйеде мүмкін болады.

Диффузия мөлшері Фик теңдеуімен өрнектеледі:

$$\frac{dm}{dt} = DS \left( \frac{dc}{dx} \right)$$

Диффузия жылдамдығы өзі диффузияланатын аудан мен концентрациялық градиентке тура пропорционал.

$\frac{dm}{dt}$  – уақыт бірлігінде диффузияланған зат массасы,

$S$  – берілген зат диффузияланған аудан,

$\frac{dc}{dx}$  – концентрация градиенті немесе концентрация кемуі,

$D$  – диффузия коэффициенті, ол әрбір дисперсті жүйенің диффузиялану қабілетін сипаттайды.

$S$  пен  $\frac{dc}{dx}$  - ды 1-ге теңесе, онда  $D = \frac{dm}{dt}$ .

Диффузия уақыт бірлігіндегі диффузияланған зат массасына тең.

Эйнштейн теңдеуі диффузия коэффициентімен абсолютті  $T$ , дисперсті ортаның тұтқырлығы және бөлшек радиусы арасындағы байланысты көрсетеді.

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rNa}$$

Диффузия өлшемі  $m^2/c$ .

Орташа квадрат қозғалысы (сдвиг) және диффузия коэффициенті арасындағы байланыс Эйнштейн-Смолуховский теңдеуін береді:

$$\Delta x^2 = 2\tau.$$

### Осмостық қысым

Осмос құбылысы коллоидтық жүйелерге де тән.

Вант-Гофф заңы бойынша есептеледі:

$$\pi = C_M RT$$

$\pi$  – осмос қысымы,

$C_M$  – молярлық концентрация.

$$C_M = \frac{c}{Na}$$

$c$  – жартылай концентрация (ерітіндінің бірлік көлеміндегі коллоидты бөлшектердің молекула иондарының бөлшек саны).

$$\pi = \frac{c}{Na} RT$$

Қысым әрекетінен жартылай мембрана арқылы бір бағыттағы диффузия процесі – **осмос қысымы** деп аталады.

Осмос қысымы көлем бірлігіндегі еріген немесе диспергирленген заттың еріген бөлшектерінің санына тура пропорционал. Осмос қысымы бөлшектердің табиғатына тәуелсіз.

### Седиментация

Сұйық не газды ортадағы ұнтақталған заттың бөлшектері қарам-қарсы бағытталған екі күштің әсерінде болады. Олардың біріншісі бөлшекті төмен тартып, тұнбаға немесе шөгіндіге түсіруге бағытталған ауырлық күш, ал келесісі бөлшектерді берілген көлемде біркелкі таратуға ұмтылған, яғни бөлшек концентрациясы мол жақтан, аз жаққа қарай ауысуына әсер ететін өздігінен жүретін диффузиялық күш. Дисперстік жүйеге әсер ететін ауырлық және диффузиялық күштің қайсысының басым болуына байланысты оның күші анықталады: ауырлық күші артық болса, ондайда дисперсті жүйенің бөлшектері көбірек шөгеді, ал диффузиялық күш басым болса, онда дисперстік жүйедегі бөлшектер тұнбаға түспей жүзгін түрінде болады. Дисперсті фазаның жүйе көлемінде біркелкі таралып, тұрақты күйде болуын **седиментациялық** немесе **кинетикалық тұрақтылық** деп атайды.

Седиментация ауырлық күші әсерінен сұйық немесе газ тәрізді ортадағы дисперсті фазада бөлшектердің тұну процесі.

Тұну жылдамдығын Стокс заңы сипаттайды:

$$v = \frac{2g(\rho - \rho_0)r^2}{3\eta}$$

$v$  - бөлшектердің тұнбаға түсу жылдамдығы,  $r$  - бөлшек радиусы,  $g$  – ауырлық күшін жылдамдату,  $\rho$  және  $\rho_0$  – бөлшек пен орта тығыздығы,  $\eta$  – дисперсті ортаның тұтқырлығы.

Седиментация жылдамдығы бөлшек радиустарының квадратына тура пропорционал, орта тұтқырлығына кері пропорционал және  $\rho$  және  $\rho_0$  айырымына тәуелді.

Егер  $\rho > \rho_0$  – тұну,  $\rho < \rho_0$  – бөлшектердің қозғалуы, яғни қосылыстардың бөлшектерінің жылдамдығы бөлшектің өлшеміне,  $\rho$  және  $\rho_0$  бөлшектердің тығыздықтарының айырымына және орта тұтқырлығына тәуелді. Заттардың табиғатына тәуелсіз.

Дисперсті жүйенің бүкіл көлемі бойынша бөлшектердің біркелкі таралуын сақтауы *седиментациялық және кинетикалық тұрақтылық* деп аталады.

Ірі дисперсті жүйелер (шаң, суспензия) – тұрақсыз.

Жоғары дисперсті жүйелер (газдар, ерітінділер) – жоғары кинетикалық тұрақты.

Аэрозольдер аралық жағыдайда болады.

Коллоидты жүйелер үшін диффузиялы – седиментациялық тепе-теңдік тән: ауырлық күші әсерінен бөлшектер тұнуға (седиментациялануға) тырысады, диффузия күші керісінше бөлшектерді бүкіл көлем бойына таратады - биіктігі бойынша бөлшектердің біркелкі таралуы, газдар үшін молекулалардың биіктік бойына біркелкі таралуы Лапласстың гипсомериялық немес барометрлік заңына бағынады: *золь бағанасының биіктігін арифметикалық прогрессияда көбейткенде, бөлшек концентрациясы геометриялық прогрессияда кемиді.*

$$\ln \frac{p_0}{p} = \frac{Mgh}{RT}$$

$p_0$  – бастапқы деңгейдегі газ қысымы;  $p$  –  $h$  биіктіктегі газ қысымы;  $M$  – 1 моль газдың массасы;  $g$  – жылдамдату немесе еркін түсу үдеуі.

Газ қысымы көлем бірлігінде молекула санына тура пропорционал.  $M = mN_A$  – 1 бөлшектің массасы. Коллоидтық жүйелер үшін:

$$\ln \frac{c_0}{c} = mN_A g h (RT)$$

$c_0, c$  – бастапқы деңгейдегі және  $h$  биіктіктегі жартылай концентрация.

$h$  мәні масса ( $d$  бөлшектер) ұлғайған сайын күрт төмендейді, бөлшектің өлшемі аз болған сайын коллоидты ерітінді тұрақты болады.

Седиментацияға қабілеттілік ( $S$  константасы) тұну жылдамдығының еркін түсу үдеуін ( $g$ ) жылдамдатуға қатынасымен анықталады:

$$S_{\text{сед.}} = \frac{g}{g}$$

$S$  константасы бөлшектердің өлшеміне, орта тығыздығына, температураға тәуелді. Седиментация константасына кері шама кинетикалық тұрақтылық шамасы болып табылады.

$$\frac{1}{S_{\text{ссед.}}} = \frac{g}{\vartheta}$$

Коллоидты жүйедегі бөлшектердің дисперстік дәрежесі өте жоғары болғандықтан, ондағы бөлшектердің тұнбаға шөгу жылдамдығы баяу. Оны кейде жылдамдату үшін ультрацентрифугалар аспабын пайдаланады. Осындай аспаптардың көмегімен көптеген белоктың, күрделі және жоғары молекулалық қосылыстардың молекулалық массалары мен дисперстілігі анықталады.

### **Дисперсті жүйелердің оптикалық қасиеттерінің ерешеліктері**

Дисперсті жүйелердің оптикалық қасиеттерінің негізгі белгілері – дисперстілігі мен гетерогенділігімен анықталады. Дисперсті жүйелердің оптикалық қасиеттері бөлшектер құрылымына, өлшеміне, формасына тәуелді.

Оларға келесі құбылыстар тән:

- жүйе арқылы жарықтың өтуі;
- дисперсті фазаның бөлшектерінің жарықты шағылыстыруы;
- жарық энергиясының жылу энергиясына ауысуымен дисперсті фазаның жарықты абсорбциялауы (жұтуы);
- шашырату.

Бақыланатын құбылыстардың артықшылық сипаты дисперсті фазалардың бөлшектерінің өлшеміне, олардың түскен сәулелінің толқын ұзындығының қатынасына тәуелді.

Жарықтың өтуі түсетін жарықтың толқын ұзындығынан аз бөлшектері бар мөлдір (түссіз) жүйелер үшін байқалады. Бұл құбылыс шын ерітінділер үшін (молекулярлы-ионды дисперсия) және жеке сұйық заттар үшін байқалады.

Дисперсті фазаның бөлшектері түскен жарық толқын ұзындығынан көп жүйелер үшін жарықтың сынуы мен шағылысуы байқалады. Бұл құбылыстар жүйелердің лайлылығы түрінде визуальды бейнеленетін микрогетерогенді және ірі дисперсті жүйелер үшін тән.

Жарықты шашырату дисперсті фаза бөлшектері аз жүйелер үшін байқалады, бірақ түсетін жарық толқынының ұзындығымен сәйкес келеді. Мұндай қатынас коллоидты ерітінділер үшін орындалады. *Жарықшашырату (опаласценция)* коллоидты ерітінділердің оптикалық қасиетіне тән.

### ***Жарықты шашырату***

*Жарықты шашырату* өлшемдері  $10^{-7}$ - $10^{-9}$  болатын барлық коллоидты жүйелерге тән. Коллоидты жүйелерде жарықты шашырату *опаласценция* түрінде білінеді.

Коллоидты ерітінділерге өте жарық шоғымен жарық түсіргенде, оның жолы жарық конус түрінде – Тиндаль конусы (*опаласценция*) түрінде көрінеді. Шын ерітінділер үшін бұл құбылыс байқалмайды.

Опаласценция себебі – коллоидты ерітінділердің микробіртекті емес ортада оның дифракциясы салдарынан жарықты шашырату болып табылады.

Жарықты шашырату теориясын Рэлей ұсынған:

Шашыраған жарықтың интенсивтілігі әр түрлі бағытта әртүрлі болады.

Рэлей шашыраған жарықтың интенсивтілігі түскен жарықтың интенсивтілігімен байланыстылығы келесі шарттарда дұрыс болатын теңдеу шығарды:

- бөлшектер сфера пішінді болады;
- бөлшектер электр тогын өткізбейді;
- бөлшектер жарықты жұтпайды, түссіз болып табылады;
- коллоидты ерітінділер сұйылтылған болады, бөлшектер арасындағы арақашықтығы түскен жарық толқыны ұзындығынан үлкен.

Рэлей теңдеуі:

- шашыраған және түскен жарықтың интенсивтілігі;
- көлем бірлігіндегі бөлшектердің концентрациясы;
- бөлшектердің көлемі;
- түскен жарықтың толқын ұзындығы;
- дисперсті фаза мен дисперсті ортаның сыну көрсеткіштері.

Рэлей теңдеуінен келесі қорытынды жасауға болады:

- шашыраған жарықтың интенсивтілігі үлкен болған сайын, бөлшек пен ортаның сыну көрсеткіштері де көп ажыратылады. Егер  $n_1$  және  $n_2$  сыну көрсеткіштері бірдей болса, онда жарықты шашырату біртекті емес ортада да болмайды.
- Шашыраған жарықтың интенсивтілігі үлкен болса,  $v$  жартылай концентрация да үлкен болады. Жалпы концентрация жартылай концентрациямен байланыстылығы былай бейнеленеді:

$$C = vV \rho$$

$\rho$  – бөлшек тығыздығы.

Егер Рэлей теңдеуінде жартылай концентрация орнына жаппай концентрацияны қойса, онда:

Жарықты шашырату бөлшек концентрациясына, бөлшек көлемі квадратына тура пропорционал, және түскен жарық толқын ұзындығының төртіншілік дәрежесіне кері пропорционал.

Қысқа толқын ұзындықты жарықты шашырату интенсивті жүреді (көгілдір түсте толқын ұзындығы аз болады). Қызыл сәулеледе нашар шабырайды.

Аспан - көгілдір түсті, теңіз толқыны түстес (атмосфералық жердің күн сәулесінің қысқа толқындарының шашырауы). Күннің шығуы мен батуы – қызыл түсті.

Толқын ұзындығына қарай жарықты шашыратуға байланысты көк түсті жарық (маскировкасында) жасырынуға негізделген (көк түсті самолеттер көрінбес үшін пайдаланады). Қызыл түс сигнал беру үшін пайдаланылады.

Көк түс ауа қабаты арқылы өткенде – шашырайды.

Қызыл түс ауа қабаты арқылы өткенде – аз мөлшерде шашырайды.

Флуоросценция – бояулардың шын молекулалы ерітінділерінің жарық өткенде жарық шығаруы. Флуоросценцияның себебі ішкі молекулалық қозудан болып табылады.

## Жарықты сіңіру

Біртекті сұйық орта немесе ерітінді арқылы өткен шашыраған жарықтың интенсивтілігі түскен жарықтың интенсивтілігінен әрқашан аз болады.

Бұл ортаның жарықты сіңіру құбылысымен (адсорбция) түсіндіріледі. Әр орта физикалық және химиялық қасиеттеріне байланысты түскен жарық спектрінің белгілі бір бөлігі таңдамалы сіңіріледі.

Жарықты сіңіру заттың табиғатына тәуелді:

- түскен жарықтың барлық сәулесін сіңіретін заттар (қара заттар),
- жарықты сіңіру қабілеті мүлдем жоқ заттар (ақ, мөлдір заттар) ( $\epsilon = 0$ )  $\epsilon$  – сіңіру коэффициенті;
- спектрдің белгілі бір сәулесі бөлігін сіңіретін заттар (таңдамалы).

Жоғары дисперсті жүйелер үшін (молекулярлы–ионды дисперсті жүйелер үшін де) Ламберт–Бер теңдеуі қоладнылады:

- түскен ( $I_0$ ) және өткен жарықтың ( $I_p$ ) интенсивтілігі;
- жұтылатын жарықтың қылңдығы;
- сіңірілу коэффициенті;
- концентрация.

Коллоидты жүйелер жарықты таңдамалы сіңіреді. Сіңіру максимумы дисперстілікке тәуелді, зольдің өлшемі аз болған сайын, қысқа толқындар күштірек сіңіріледі. Жоғары дисперсті золь  $Au$  – спектрдің көк бөлігін сіңіреді және қызылды өткізеді.

## Дисперстілікті талдаудың оптикалық әдістері

Талдаудың оптикалық әдістері жүйенің дисперстілігін, пішінін және дисперсті фазаның құрылысын, поралылығын, адсорбциялық қабаттардың қалыңдығын, пленкаларды анықтауға мүмкіндік береді.

Коллоидты жүйелердің оптикалық қиаеттерін өлшеу үшін:

- ультра микроскопия;
- электрондық микроскопия;
- нефелометрия;
- турбодиметрия.

Ультрамикроскопия кәдімгі оптикалық микроскопта жарықты шашыратуды бақылауға негізделген. Ультрамикроскоп көмегімен  $2 \cdot 10^{-8}$  см өлшемі бар бөлшектерді көрге болады.

Электронды микроскоп жарық сәулесінің орнына толқын ұзындығы 0,02-0,05 А болатын тез электрон шоқтарын жарық сәулесінің орнына пайдалануға байланысты. Бұл микроскоптың рұқсат ету қабілетін көбейтеді және тікелей коллоидты бөлшектерді көруге немесе суретке түсіруге мүмкіндік береді. Бөлшектердің өлшемі 1-10 мк аралығында болуы керек.

Нефелометрия – дисперсті жүйе шашырататын сәуле интенсивтілігін өлшеумен шектеледі және коллоидты бөлшектердің орта өлшемі мен концентрациясын анықтауға мүмкіндік береді.

Турбодиметрия – жарық шашырату нәтижесінде жарықтың коллоидты жүйе арқылы өтетін әлсізденуін өлшеуге негізделген зерттеу әдісі. Өлшеуді лайылығын анықтауға мүмкіндік беретін колориметр немесе спектрофотометрлер көмегімен жүргізеді.