

Физикалық және коллоидтық химия

Дәріс № 14

Тақырып: Дисперсті жүйелердің тұрақтылығы мен коагуляциясы

МАҚСАТЫ: Дисперсті жүйелердің тұрақтылығы, коагуляция түрлері, коллоидты бөлшектерді қорғау туралы білімді қалыптастыру.

ЖОСПАР:

1. Дисперсті жүйелердің тұрақтылығы
2. Коагуляция түрлері
3. Коллоидты бөлшектерді қорғау

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. Шукин, 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.,Әбілкасова 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 жүйелер шын ерітінділерге қарағанда меншікті беті үлкен болғандықтан беттік энергиясы артық мөлшерде болады, сондықтан термодинамиканың екінші заңына сай термодинамикалық тұрақсыз жүйе болып табылады. Бос энергия минимумы принципіне сәйкес коллоидты жүйелер бос беттік энергияның артық мөлшерінің азаю жолымен тұрақты жағдайға ауысуға өздігінен ұмтылады.

Дисперсті жүйенің **тұрақтылығы** дегеніміз оның жағдайының және негізгі қасиеттерінің: дисперстілігінің, дисперсті орта көлемінде дисперсті фаза бөлшектерінің біртекті таралуы мен бөлшектер арасындағы өзара әрекет сипаттарының уақыт бойынша тұрақтылығы болып саналады. Дисперсті жүйелердің тұрақтылығының екі түрін ажыратады: **агрегаттық** және **кинетикалық (седиментациялық)**.

Седиментациялық тұрақтылық – дисперсті жүйенің жүйе көлемінде бөлшектердің таралуының уақыт бойынша өзгеріссіз сақталу қабілеттілігі, яғни жүйенің ауырлық күші әсеріне қарсы тұру қабілеттілігі.

Седиментациялық тұрақтылық негізінен дисперсті фаза бөлшектерінің өлшемімен анықталады:

- *лиофобты зольдер* (10^{-7} - 10^{-5}) – седиментациялық тұрақты жүйе, диффузия тән, жүйе көлемінде бөлшектердің біркелкі таралуын қамтамасыз етеді;
- *микрөгетерогенді жүйелер* (10^{-5} - 10^{-3}) – жүйе көлемінде бөлшектердің гипсометриялық (ұзындық бойынша) таралуы тән седиментациялық – диффузиялық тепе-теңдік орнайды;
- *ірі дисперсті* (10^{-3} жоғары) – седиментациялық тұрақсыз жүйелер, седиментация тез өтеді.

Агрегаттық тұрақтылық – дисперсті жүйенің уақыт бойынша дисперстілік дәрежесі өзгермейтіндігін сақтау қабілеттілігі, яғни бөлшектердің өлшемі мен олардың жекелілігі. Агрегаттық тұрақтылық бұзылғанда коагуляция болады.

Бұл жағдайда дисперсті жүйелер екі классқа бөлінеді:

1) Термодинамикалық тұрақты, немесе өздігінен диспергирленетін және қосымша тұрақтандырусыз болатын лиофильді коллоидтар (мицелярлы ББЗ ерітінділері, ЖМҚ ерітінділері және т.б.). Бұл жүйелер түзілгенде Гиббстың бос энергиясы азаяды ($\Delta G < 0$);

2) Термодинамикалық тұрақсыз, немесе лиофобты жүйелер (зольдер, суспензиялар, эмульсиялар). Олар үшін $\Delta G > 0$.

Зольдердің агрегаттық тұрақтылығын қамтамасыз ететін бес фактор болады:

- **Электростатикалық** – беттік потенциал (ϕ) мен электрокинетикалық потенциал (ζ) көбейгенде жоғарылайтын электростатикалық тебілу күшінің пайда болуына жағдай жасайды;
- **Адсорбциялық-сольваттық** – фаза арлық керілудің азаюына және бөлім бетіндегі Гиббс энергиясының төмендеуіне әкеледі;
- **Энтропиялық** – алдындағы екі факторға қосымша болып табылады, дисперсті фаза бөлшектері броун қозғалысына қатысатын жоғары дисперсті жүйелерде болады; жүйе көлемінде біртекті таралуына жағдай жасайды;
- **Құрылымдық-механикалық** – бетінде механикалық берік, бұзылуға тұрақты қорғаныштық қабат бөлшектері түзілуіне байланысты;

• Гидродинамикалық – орта тұтқырлығының, дисперсті фазамен дисперсті орта тығыздығының өзгеруі салдарынан агрегаттық жылдамдығының төмендеуі.

Ең негізгісі коллоидты бөлшектер үстінде ҚЭҚ-тың және электрокинетикалық потенциалдың болуымен шартталған тұрақтылықтың электростатикалық факторы болып табылады. Дзета шамасының - 0,025-0,040 В-қа дейін потенциал төмендеуі коагуляцияның басталуына әкеледі. Бұл зольге кез-келген күшті электролитті енгізумен жүзеге асады.

Коагуляция

Бөлшектердің бірігіп седиментациялық тұрақтылықтың жойылып ірі агрегаттар түзілуі **коагуляция** деп аталады. Сұйық тамшыларының бірігу процесі **коалесценция** деп аталады.

Коагуляцияны тудыратын факторлар әр түрлі:

- температураның өзгеруі,
- механикалық әсер (сілкілеу, қайта құю);
- жарықтың әсері, әр текті сәуле түсіру;
- электролит қосу.

Дегенмен, теориялық және практикалық ең маңыздысы электролит қосылғандағы коагуляция болып табылады. Коагуляция басталатын электролит концентрациясының ең аз мөлшері *коагуляция табалдырығы* деп аталады. Коагуляция табалдырығына қарсы шама *коагуляциялық қаблеттілік* деп аталады.

Коагуляция ережесі Шульц-Гарди ережесіне бағынады. Электролиттердің коагуляциясында бірнеше ережелер бар:

1. Коагуляциялық қасиет бүкіл электролиттер емес, коллоидты бөлшекке қарама-қарсы заряд бар ионның ғана коагуляциялық қасиеті бар. Мысалы, темір гидроксидінің золінің оң зарядталған бөлшегіне коагуляциялық әсерді аниондар береді.

2. Коагуляция нөлге тең болғанда, изоэлектрлік жағдайда болмайды, ξ – потенциалдың кейбір критикалық мәніне жеткенде болады.

3. Ионның коагуляциялық қасиеті үлкен болған сайын, валенттігі де жоғары болады. Егер бір валентті коагуляциялық қабілетті 1 деп қабылдасақ, онда 2 валентті ионның коагуляциялық қабілеті 10 есе көп болады, ал 3 валенттінікі – бірнеше жүздеген болады.

4. Бірдей валенттігі бар иондардың коагуляциялық қабілеті ион радиусы өскен сайын жоғарылайды. Коагуляциялық қабілетіне қарай сілтілік металлдардың катиондарын келесі лиотропты қатарға орналастыруға болады: $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$.

5. Органикалық қосылыстардың иондарының коагуляциялық қасиеттері бейорганикалық қосылыстарға қарағанда жоғары болады: $KNO_3 < Ca(NO_3)_2 < Al(NO_3)_3 < CH_3COONa$

Коагуляция пайда болатын дзета потенциалдың ξ үлкен мәні *критикалық потенциал* деп аталады. Коагуляция критикалық потенциал $\xi = 30$ мВ жеткенде болады. Изоэлектрлік жағдайда коагуляция болмайды.

Коагуляцияны *тез және жай* деп ажыратады. Тез коагуляцияда броундық қозғалыста болатын бөлшектер бірімен бірі бірігеді. Жәй коагуляцияда коллоидты бөлшектердің бетінде қос электрлік қабат, сольваттық қабық және т.б. сақталады, бөлшектердің бірігуі ерекше жағдайда ғана болады. Жәй коагуляция ν (коагуляция жылдамдығы) жылдамдығы электролит концентрациясына тәуелді. Тез коагуляция ν концентрацияға тәуелсіз.

Коагуляция кинетикасын М.Смолуховский жасаған және теңдеумен сипатталады:

$$\nu_{\Sigma} = \frac{\nu_0}{1 + \kappa \cdot \nu_0 \cdot \tau} \quad \text{немесе} \quad \nu_{\Sigma} = \frac{\nu_0}{1 + \tau / \theta} \quad (7.1)$$

мұнда ν_{Σ} - дисперсті фаза бөлшектерінің уақытқа қатысты жиынтық саны τ , ν_0 – бөлшектердің бастапқы саны; $\theta = 1/\kappa \cdot \nu_0$ – жартылай коагуляция уақыты; κ - коагуляция жылдамдығының константасы:

$$\kappa = \frac{4 \cdot k_B \cdot T}{3 \cdot \eta} \cdot P \exp\left(-\frac{\Delta E}{k_B \cdot T}\right) \quad (7.2)$$

мұнда P – стерикалық көбейткіш, k_B – Больцман тұрақтысы, ΔE – бөлшектердің өзара әрекетінің энергиясы.

Электролиттермен болатын коагуляция түрлері

Зольге электролитпен әсер еткенде *концентрациялық* немесе *нейтралдық* коагуляция пайда болады.

Концентрациялық коагуляция қарсы иондардың диффузиялық қабатының сығылуы және дзета потенциалдың абсолюттік мәнінің азайуы салдарынан болады. Сығылу екі себептің салдарынан жүзеге асады:

1. Қарама-қарсы иондардың диффузиялық қабаттан адсорбциялық қабатқа ауысуынан;
2. Қарама-қарсы иондардың диффузиясының басылуынан.

Концентрациялық коагуляция коллоидты ерітіндінің компоненттерімен химиялық әрекетке түспейтін электролит концентрацияларының ұлғаюы кезінде байқалады. Мұндай электролиттер индифферентті деп аталады, оларда агрегаттың кристаллдық торын құруға қабілеті болмайды. Индифферентті электролиттің концентрациясы жоғарылағанда диффузиялық қабат сығылады және адсорбциялыққа ауысады, соның салдарынан $\xi=0$.

Мысалы, $\{m[\text{AgI}]n\Gamma^{-(n-x)}\text{K}^+\}_x\text{K}^+$, мұндай мицелла үшін индифферентті электролиттер KNO_3 , NaNO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$.

Нейтралдық коагуляция бөлшектің беттік потенциалдың төмендеуі нәтижесінен пайда болады. Нейтралдық коагуляция әлсіз зарядталған бөлшектері бар коллоидті жүйелерге тән. Нейтралдық коагуляция кезінде қосылатын электролиттердің иондары потенциал түзетін иондарды нейтралдайды, беттік потенциалды φ және сәйкес электрокинетикалық потенциалды (ξ) азайтады.