

№13-СӨЖ

Электрокинетикалық потенциал.

Электр өрісі әсерінен дисперстік фаза дисперстік ортаға қатысты (электрофорез) немесе дисперстік орта дисперстік фазаға (электроосмос) қатысты орын ауыстыруы мүмкін. Егер дисперстік фазаның дисперстік ортаға қатысты орын ауыстыруы электрлік потенциал тудырса, ол седиментация потенциалы деп аталады. Егер дисперстік ортаның дисперстік фазаға қатысты орын ауыстыруы потенциал тудырса, ол ағу потенциалы деп аталады.

Электроосмос немесе электрофорез кезіндегі электрокинетикалық потенциал шамасын Гельмгольц – Смолуховский теңдеуі бойынша есептейд:

$$\zeta = \frac{\eta U_0}{\varepsilon \varepsilon_0 E} \quad \text{немесе} \quad \zeta = \frac{\eta \aleph \mathcal{G}}{\varepsilon \varepsilon_0 I}$$

мұндағы: η – орта тұтқырлығы; U_0 – фазалар қозғалысының сызықтық жылдамдығы; E – электр өрісінің кернеулігі; \aleph – ортаның меншікті электр өткізгіштігі; \mathcal{G} – ортаның қозғалысының көлемдік жылдамдығы; I – ток күші.

$\zeta \sim \lambda$ тәрізді.

Мысал №1. Келесі электроосмос берілгені бойынша сулы ерітінді – кезекті шыны мембрана шекарасындағы электрокинетикалық потенциалды есептеңіз. Тоқ күші $I = 3 \cdot 10^{-3} \text{ A}$, 60 с ішінде 0,63 мл ерітінді орын ауыстырады, дисперстік орта тұтқырлығы $\eta = 10^{-3} \text{ Па} \cdot \text{с}$, ортаның салыстырмалы диэлектрлік өтімділігі $\varepsilon = 80,1$. Дисперстік ортамен толтырылған мембрананың кедергісі $R_1 = 4500 \text{ Ом}$, 0,1М *KCl* ерітіндісімен толтырылған мембрана кедергісі $R_2 = 52 \text{ Ом}$, 0,1М *KCl* ерітіндісінің меншікті электр өткізгіштігі $\aleph_{KCl} = 1,167 \frac{\text{См}}{\text{м}}$.

Шығарылуы. Электрокинетикалық потенциал

$$\zeta = \frac{\mathcal{G} \cdot n \cdot \aleph}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

Электроосмос кезінде ортаның тасымалдануының көлемдік жылдамдығы

$$\mathcal{G} = \frac{6,3 \cdot 10^{-7}}{60} = 1,05 \cdot 10^{-8} \frac{\text{м}^3}{\text{с}}$$

Мембрана кеуектерінде ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігі көлемдік электр өткізгіштік \aleph_V + беттік өткізгіштік \aleph_S , яғни $\aleph = \aleph_V + \aleph_S$.

Дисперстік орта бар мембрана электр өткізгіштігі:

$$R_1 = \frac{k}{\aleph_V + \aleph_S} = \frac{k}{\aleph}$$

мұндағы: k – мембрана тұрақтысы.

Егер мембрана KCl толтырылса, \aleph_s ескермеуге болады:

$$R_2 = \frac{k}{\aleph_v} = \frac{k}{\aleph_{KCl}}$$

$$R_1 \aleph = k = R_2 \aleph_{KCl}$$

$$\aleph = \aleph_{KCl} \frac{R_2}{R_1} = 1,167 \cdot \frac{52}{4500} = 1,35 \cdot 10^{-2} \frac{C_M}{M}$$

Мысал №3. Керамиканың сүзгі – KCl суда ерітіндісі шекарасындағы электрокинетикалық потенциалды есептеңіз, егер ерітінді $p = 3,1 \cdot 10^4 \text{ Па}$ қысыммен аққанда ағу потенциалы $u = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ В}$ болса. 298К – де ортаның меншікті электр өткізгіштігі $\aleph = 0,141 \frac{C_M}{M}$ ($0,01 \text{ M KCl}$). $\eta = 8,94 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с}$, $\varepsilon = 78,5$.

Шығарылу: Ағу пщтенциалының берілген қысыммен дисперстік жүйе қасиеттерімен байланысы келесі теңдеумен беріледі:

$$U = \frac{\varepsilon \varepsilon_0 \zeta \cdot p}{\eta \aleph}$$

$$\zeta = \frac{U \eta \aleph}{\varepsilon \varepsilon_0 p} = \frac{1,2 \cdot 10^{-2} \cdot 8,94 \cdot 10^{-4} \cdot 0,141}{78,5 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \cdot 3,1 \cdot 10^4} = 0,07 \text{ В}$$

Жарық шашыраудың толқын ұзындығына, бөлшектердің өлшемдеріне тәуелділігі.

Жарықтың шашырауы, немесе опалесценция, дифракциялық құбылыс болып табылады, ол түсетін жарық толқын ұзындығынан кіші әртектіліктерден туады (обусловлен неоднородностями). Мұндай әртектіліктер жарықта барлық бағытта шашыратады. Жарықтың шашырау теориясын алғаш Рэлей жасаған. Оның негізінде сфералық диэлектрлі бөлшектері бар жүйенің көлем бірлігі шашыратқан жарықтың үдемелілігін есептейтін теңдеу жатыр. Бөлшектердің өлшемі түскен жарықтың тоқынынан көп кіші болоды:

$$I_{ш} = I_0 \left[F \frac{v \mathcal{G}^2}{\lambda^4 R^2} (1 + \cos^2 \theta) \right]$$

мұндағы: $I_{ш}$ – сыну көрсеткіштері функциясы;

v – жүйенің уөлем бірлігіндегі бөлшектер концентрациясы;

\mathcal{G} – бөлшек көлемі;

λ – түскен жарық толқын ұзындығы;

R – бөлшектің жарық көзінен ара қашықтығы;

θ – түскен жарық пен шашыраған жарық бағыттары арасындағы бұрыш;

n_1 және n_0 – дисперстік фаза мен дисперстік орта заттарының сыну көрсеткіштері.

Рэлей теңдеуі ультрамикроскопиялық, нефелометрия, турбидиметрия негізі болып табылады.

Ультрамикроскопияның микроскопиядан айырмашылығы дисперстік жүйе бір қапталынан жарықтанады да, шашыраған жарық бақыланады. Нәтижесінде бөлшектер жарық нүктелері тәрізді болады. $d = 2 - 3 \text{ нм}$ бөлшектерді бақылауға болады.

Нефелометрия – дисперстік жүйе құйылған кюветаға түсірілген жарықтың шашырағаннан кейінгі үдемелігін өлшеуге негізделген. Әдетте, көлемдік концентрация с белгілі не табуға болады, сондықтан Рэлей теңдеуін

$$I_{ш} = I_0 k \nu \mathcal{G}^2 = I_0 k c \mathcal{G}$$

мұндағы: k – константа; $c = \nu \mathcal{G}$ – дисперстік жүйе көлемінің концентрациясы.

Стандарт жүйедегі c немесе \mathcal{G} біле отырып, дисперстік жүйе үшін есептеуге болады.

Турбидиметрия дисперстік жүйе арқылы өткен жарықтың үдемелігін өлшеуге негізделген. Шашыраған жарықты жұтылған деп болжап жарықтың шашырау заңдылықтары Бугер – Ламберт – Бер заңына бағынады деуге болады:

$$\ln \frac{I_\theta}{I_0} = 2,3D = \tau \cdot l$$

мұндағы: I_0 – жүйе арқылы өткен жарық үдемелілігі; $D = \lg \frac{I_\theta}{I_m}$ – оптикалық

тығыздық; τ – жүйенің лайлануы; l – жүйе қабатының қалыңдығы.

$\tau = \frac{I_{ш}}{I_0}$, яғни $D \sim c^\nu$ және \mathcal{G}^2 . Олай болса, D бойынша (стандарт жүйелермен

салыстыру арқылы) бөлшектің өлшемін және концентрациясын анықтауға болады.

Мысал №1. Толқын ұзындығы $\lambda = 528 \text{ нм}$ жарық ағыны CCl_4 – н судағы эмульсиясы арқылы өткенде жарықтың шашырауы нәтижесінде 2 есе әлсірейді.

Эмульсия қабатының қалыңдығы $l = 5 \text{ см}$. Дисперстік фаза бөлшектерінің көлемдік үлесі $C_v = 0,8 \%$, CCl_4 – н сыну көрсеткіші $n_1 = 1,46$, судың $n_0 = 1,333$. Жарық Рэлей теңдеуіне сәйкес шашырайды және Бугер – Ламберт – Бер теңдеуі бойынша әлсірейді. Дисперстік фаза бөлшектерінің радиустарын есептеңіз.

Шығарылуы. Дисперстік жүйенің бірлік көлемі барлық бағытта шашырататын жарық үдемелілігіне арналған Рэлей теңдеуі:

$$I_{ш} = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \nu \mathcal{G} \cdot I_0 = \frac{24\pi^3}{\lambda^4} \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot C_v \cdot \frac{4}{3} \pi \cdot I_0 r^3 = \tau \cdot I_0$$

Ақ золь арқылы өткенде жарық үдемелілігі Бугер – Ламберт – Бер теңдеуі бойынша азаяды:

$$D = \lg \frac{I_{\theta}}{I_m} = \frac{\tau \cdot l}{2,3}$$

Есеп шарты бойынша: $\frac{I_{\theta}}{I_m} = 2$

Олай болса, $\tau = \frac{2,3D}{l} = \frac{2,3 \lg 2}{0,05} = 13,85 \text{ м}^{-1}$

τ шамасын Рэлей теңдеуіне қойып, эмульсия тамшыларының радиусын табамыз :

$$r = \sqrt[3]{\frac{\tau \cdot \lambda^4}{32\pi^3 C_V} \cdot \left(\frac{n_i^2 + 2n_0^2}{n_i^2 - n_0^2}\right)^2} = \sqrt[3]{\frac{13,85 \cdot (5,28 \cdot 10^{-7})}{32 \cdot (3,14)^4 \cdot 8 \cdot 10^{-3}} \cdot \left(\frac{(1,460)^2 + 2(1,333)^2}{(1,460)^2 - (1,333)^2}\right)^2} =$$
$$= 2,23 \cdot 10^{-8} \text{ м} = 22,3 \text{ нм}$$