

770008



Б. НАЗИРМАДОВ

КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ



544. 970008.
97-19 Магнуссон Т.
Минувшиi калуги.
2018. 60.

970008



ДОНИШГОҶИ МИЛЛИИ ТОҶИКИСТОН

Б. НАЗИРМАДОВ

КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ

Китоби дарсӣ

*Бо қарори мушовараи Вазорати маориф ва илми
Ҷумҳурии Тоҷикистон ба ҷоп тавсия шудааст*



Душанбе
«Полиграф-Групп»
2018

544(075.8)

Н-19

ББК: 24 УДК: 541.183 (075.3)

Н-19

Муқарризон:

У. Р. Раҷабов – доктори ҷиҳҳои кимиё, профессор

Ш. Т. Юсунов – доктори ҷиҳҳои техникӣ, профессор

Ю. Ф. Баҳодуров – номзади ҷиҳҳои кимиё, дотсент

Н-19 **Б. Назирмадов.** Кимиёи коллоидӣ. Китоб барои муассисаҳои таҳсилоти олии. – Душанбе: «Полиграф-групп», 2018. – 448 с.

Китоб дар асоси барномаи таълими кимиёи коллоидӣ таҳия гардидааст, ки иборат аз чордаҳ фасл мебошад.

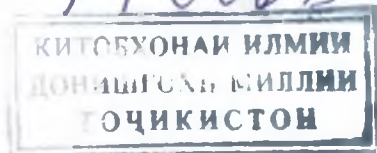
Дар китоб онд ба системаҳои коллоидӣ ва фанни кимиёи коллоидӣ, хосиятҳои оптикӣ ва молекулавӣ-кинетикӣ системаҳои коллоидӣ, омӯзиш дар бораи абсорбсия, хосиятҳои электрикӣ ҳосил ва тоза кардани системаҳои коллоидӣ, устуворӣ ва коагулятсияи системаҳои коллоидӣ, хосиятҳои структури механики системаҳои дисперсӣ, системаҳое, ки муҳити дисперсиашон моддаҳои газӣ ва сахт мебошанд, нисфколлоидҳо, табиат ва баъзе хосиятҳои моддаҳои калонмолекула маълумоти муфассал оварда шудааст.

Аз китоб донишҷӯёни ихтисосҳои кимиё, биология, тиб, геология, кишоварзӣ ва алоқамандон метавонанд ба таври васеъ истифода кунанд.

ISBN 978-99975-901-0-7

ББК24 УДК:541.183(075.3)

© Б. Назирмадов, 2017.



Китоби «Кимиёи коллоидӣ» маҳсули меҳнати чандинсолаи муаллиф дар ин замина буда, ба донишҷӯён, толибилмон ва шюкамандони ин соҳа пешниҳод карда мешавад. Имрӯз, ки зарурати таҳрири китоб ва дастурҳои таълимӣ бо забони давлатӣ ба миён омадааст, мо маводи дар тӯли чандин сол ҷамъовардаамонро ба ҷоп омода сохтем. Таълифи он дар асоси барномаҳои таълимии кимиёи коллоидӣ барои донишҷӯёни ихтисосҳои кимиё, биология, геология, кишоварзӣ ва тиб сурат гирифтааст. Аз сабаби гуногун будани мақсад ва мароми хонандагон, мо аз бисёр амалиёти душвори риёзӣ сарфи назар намудем, ҳамчунин ба хоҳири маҳдуд будани ҳаҷм баъзе мавзӯҳо ба шакли мухтасар баён карда шудааст.

Барои тараққиёти техникаи ҳозиразамон кимиёи коллоидӣ бениҳоят аҳамияти калони амалӣ дорад. Дар замони ҳозира ҳамин гуна соҳаи саноате дар ҳоҷагии халқ мавҷуд нест, ки муваффақиятҳои илми кимиёи коллоидиро истифода набарад. Ҳамаи ин муваффақиятҳо дар соҳаи кимиёи коллоидӣ ба он оварда расонид, ки ин соҳа ҳамчун як шохаи мустақили илм ё ин ки як фанни алоҳида омӯхта шавад. Барои дурусттар сарфаҳм рафтан ва омӯхтани нозуқиҳои фанни кимиёи коллоидӣ, мо бояд ҳадди ақал ба мафҳумҳои ҳамин фан ва системаҳои коллоидӣ хубтар шиносӣ пайдо намоем. Ба системаҳои коллоидӣ, ки дар табиат волеҳӯранд, инсонҳо дар зиндагонии ҳаётро аз давраҳои хеле қадим сари қор доштанд. Аммо омӯзиши ин гуна системаҳо аз аввали асри XVIII оғоз шудааст.

Дар ин курс мафҳуми умумӣ ва қонунҳои кимиёи коллоидӣ, ки дар бораи хосиятҳои системаҳои коллоидӣ ва усулҳои таҳқиқ ва татбиқи он барои ҳалли масъалаҳои амалӣ мебошад, дарҷ гардидааст.

Аз ин рӯ, ин китоб бори аввал бо забони тоҷикӣ нашр мешавад ва мутобиқи барномаи таълимӣ тартиб дода шудааст. Китоб аз ҷордаҳ фасл иборат мебошад: фасли якум аз муқаддима, роҳҳои тараққиёт ва усулҳои тадқиқоти системаҳои коллоидӣ ҳамчун як шохаи мустақили илм ва инчунин хусусиятҳои

алоҳидан фарқкунандагии маҳлулҳои коллоидӣ аз маҳлулҳои ҳақиқӣ иборат аст:

Дар фасли дуюм ҳосиятҳои оптикӣ системаҳои коллоидӣ, пахншавии рӯшноӣ дар маҳлулҳои коллоидӣ ва усулҳои оптикӣ таҳқиқи системаҳои коллоидӣ дарҷ карда шудааст.

Дар фасли сеюм ҳосиятҳои молекулавӣ-кинетикӣ системаҳои коллоидӣ, ҳаракати Броунӣ, диффузия ва фишори осмоси маҳлулҳои коллоидӣ, седиментатсия ва таҳлили седиментатсионии системаҳои дисперсӣ дарҷ карда шудааст.

Фасли чорум адсорбсия, адсорбсия дар сарҳади ҳисмҳои сахт ва газ, назарияҳои адсорбсионӣ ва шаклҳои он, инчунин истифодаи адсорбсия дар амалияро дар бар мегирад.

Фасли панҷум оид ба адсорбсия дар сарҳади маҳлул ва газ, кашиши сатҳии моддаҳои сатҳашон фаъол, муодилаи Гиббс, сохти қабатҳои адсорбсионӣ дар маҳлул-газ, қоидаи Траубе баҳс мекунад.

Дар фасли шашум омӯзиши адсорбсия дар сарҳади ҳисмҳои сахт-маҳлул, шаклҳои адсорбсия ва ҳодисаи таркунӣ иншо шудааст.

Фасли ҳафтум бошад, маълумот дар бораи ҳосияти электрикӣ системаҳои коллоидӣ, ҳосилшавии қабати дучандаи электрикӣ, назарияҳои ҳосилшавии қабати дучандаи электрикӣ, ҳодисаҳои электрофорез ва электроосмос дар маҷмӯъ маълумот дар бораи ҳодисаҳои электрокинетикӣ ва усулҳои муайян намудани онро фаро мегирад.

Дар фасли ҳаштум дар бораи ҳосил ва тоза кардани системаҳои коллоидӣ, сохти митсела ва мисолҳои ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ сухан меравад.

Фасли нӯҳум дар хусуси устуворӣ ва коагулятсияи системаҳои коллоидӣ, кинетикаи коагулятсия, қоидаи коагулятсия ба воситаи электролитҳо, назарияи физикӣ ва электролитии коагулятсия, инчунин ҳодисаҳои ҳосе, ки ҳангоми таъсири электролитҳои гуногун ба коагулятсия дар натиҷаи таъсири омилҳои физикӣ ба амал меояд, баҳс менамояд.

Дар фасли даҳум оид ба ҳосиятҳои структурӣ механикӣ системаҳои дисперсӣ, хусусиятҳои ҳосилшавии онҳо,

часпакии махлулҳо ва усулҳои муайян намудани часпакии махлулҳои коллоидӣ маълумот оварда шудааст.

Дар фасли ёздаҳум роҷеъ ба системаҳои, ки муҳити дисперсиашон газӣ мебошад, аз ҷумла дар бораи аэрозолҳо, роҳҳои ҳосил ва вайрон кардани онҳо ва аҳамияти амалӣ дошати аэрозолиҳо баён шудааст.

Фасли дувоздаҳум ба системаҳои, ки муҳити дисперсиашон моддаҳои моеъ ва саҳт мебошанд, яъне суспензияҳо ва эмулсияҳо, усулҳои ҳосил ва вайрон кардани эмулсияҳо, аҳамияти амалӣ эмулсияҳо, кафкҳо, системаҳои, ки муҳити дисперсиашон моддаҳои саҳт мебошанд, бахшида шудааст.

Дар фасли сиздаҳум оид ба нисфколлоидҳо, собунҳо ва ҳосиятҳои онҳо, ҳолати собунҳо дар махлулҳо, аҳамияти амалӣ собунҳо, танидҳо ва рангҳо ҳамчун нисфколлоидҳо маълумот дода шудааст.

Дар фасли чордаҳум дар бораи моддаҳои калонмолекула ва ҳосиятҳои махлулҳои пайвастаҳои калонмолекула, монандӣ ва фарқияти махлулҳои коллоидӣ аз махлулҳои моддаҳои калонмолекула суҳан меравад.

Китобро ҳамчун дастури амалӣ донишҷӯёни муассисаҳои таҳсилоти олии аспирантҳо, ки ба омӯзиш ва таҳқиқи системаҳои коллоидӣ машғуланд, инчунин муҳассилини коллечҳо ва кормандоне, ки дар истеҳсолот ба истеҳсоли молҳои хӯрокворӣ, доруворӣ сару кордоранд, метавонанд истифода баранд.

Кимиёи коллоидӣ дар соҳаҳои гуногун: биология, геология, ҳоҷагии қишлоқ, тиб, илм, технология ва саноат татбиқ карда мешавад. Аксарияти равандҳои технологӣ ва истеҳсоли моддаҳои мухталиф, ки бо истифода аз катализаторҳо ба даст меоянд, ба қонунбандиҳои кимиёи коллоидӣ иртиботдоранд. Бояд гуфт, ки дар мавҷудоти зинда равандҳои гуногуни физикиву кимиёвӣ амал мекунад. Бинобар ин, ҳар як мутахассиси соҳаи тиб, биология, экология, кишоварзӣ ва ғайраро лозим меояд, ки дар бораи асосҳои кимиёи коллоидӣ маълумоти кофӣ дошта бошад. Ҳамчунон бояд ёдовар шуд, ки бисёр моддаҳо дар шакли коллоидӣ ба таври васеъ истифода бурда мешаванд. Ҳар тигийроҳе, ки дар узвияти инсон рӯй медиҳад ба тағйирёбии моддаҳои коллоидӣ иртиботдоранд. Бинобар ҳамин доштани

маълумоти кофӣ дар мавриди назария ва амалияи кимиёи коллоидӣ дар таҳқиқи васеъ ва комили илмҳои гуногун зарур мебошад.

Муаллиф бо эҳтироми хоса нисбат ба муқарризон доктори илмҳои кимиё, профессор, мудири кафедраи фарматсевтӣ ва заҳриносии Донишгоҳи давлатии тибии Тоҷикистон ба номи А. Сино, Раҷабов У. Р., доктори илмҳои техника, профессори Донишгоҳи технологияи Тоҷикистон Юсупов Ш. Т. ва мудири кафедраи кимиёи ғайриорганикии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон дотсент Баҳодуров Ю. Ф. миннатдории худро баён менамояд.

Ҳамчунин ба дотсенти кафедраи кимиёи физикӣ ва коллоидии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон Суяров Қ. Қ. барои ғамхорӣ ва ҳамаҷониба ва маслиҳатҳои муфид дар омода ва мураттаб намудани китоби мазкур сипос ва миннатдории хешро арза мебарояд.

Муаллиф ба муҳаррири китоб Фаридуни Умарбек ва мудири озмоишгоҳи таълимии кафедраи усули тадриси кимиёи Донишгоҳи миллии Тоҷикистон Абдурасулова Р. Т. Инчунин ассистенти кафедраи кимиёи татбиқӣ Мудинов Х. ва ассистенти кафедраи кимиёи физикӣ ва коллоидии Донишгоҳи миллии Тоҷикистон Файзуллоев Э. Ф. барои кӯмаку дастгирӣ дар омода ва chop намудани китоб изҳори ташаккур мекунад.

Ба сабаби то ба имрӯз маълум набудани баъзе истилоҳоти кимиёӣ шояд дар таҳияи китоби мазкур баъзе нуксонҳое аз ҷониби муаллиф ба миён омада бошад, бинобар ин, бо арзи сипос пешниҳодҳои беғаразонаи хонандагони азизро мепазирам.

МУҚАДДИМА. СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА ФАННИ КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ

1.1. МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ ҲАМЧУН ИЛМ

Кимиёи коллоидӣ ин системаҳои махсуси гетерогениро, ки бо номи коллоид маълум мебошанд, таҳқиқ менамояд. Ин гуна системаҳо дар табиат васеъ паҳн шудаанд ва татбиқи онҳо дар техника ва саноат аҳамияти калони амалӣ дорад. Дар аввал кимиёи коллоидӣ як боби кимиёи физикиро ташкил медод, лекин бо гузашти вақт дар натиҷаи тараққиёти ҷамъият, илму техника боби кимиёи коллоидӣ тараққӣ карда, бо идеяҳои худ ва таҷрибаҳои амалии ҳосилшуда ба як шохаи мукаммал ва мустақили илм табдил ёфтааст. Усулҳои хоси системаҳои коллоиди ба монанди ултрамикроскопия, микроскопи электронӣ, ултрасентрифигуровани, электрофорез, диализ ва ғайра пешниҳод шудаанд. Барои тараққиёти техникаи ҳозиразамон кимиёи коллоидӣ беинҳоят аҳамияти калон дорад ва метавон гуфт, ки ҳеҷ гуна соҳае дар ҳоҷагии халқ нест, ки муваффақиятҳои илми кимиёи коллоидиро истифода набарад.

Ин муваффақиятҳо ба он оварда расонид, ки кимиёи коллоидӣ ҳамчун як шохаи мустақили илм, ё ин ки як фанни алоҳида омӯхта мешавад. Барои сарфаҳм рафтан ва омӯзиши пахлуҳои фанни кимиёи коллоидӣ, мо бояд дар аввал ба мафҳумҳои фанни кимиёи коллоидӣ ва системаҳои коллоидӣ шиносӣ пайдо намоем. Бо системаҳои коллоидӣ инсон дар табиат аз давраҳои қадим вомехӯранд. Аммо омӯзиши ин гуна системаҳо дар аввал ва охири асри XVIII аз қорҳои М. В. Ломоносов оғоз шудааст. Олими итолиёвӣ Франческо Селми дар солҳои 40-уми асри XIX ба ҳосиятҳои аномалии як қатор маҳлулҳои аҳамияти калон тохир намуд, ки онҳо дар замони ҳозира маҳлулҳои коллоидӣ ҳанда мешаванд. Ин маҳлулҳои ҳосияти баланди пароканда кардани рӯшноиро доранд. Моддаҳои, ки ба ин гуна маҳлулҳои ҳам-

роҳ карда мешаванд, такшоншавиро ба амал меоранд, лекин ҳарорат ва ҳаҷми системаро тағйир намедиханд. Селми барои фарқ кардани онҳо аз маҳлулҳои ҳақиқӣ онҳоро «псевдо маҳлулҳо» номгузорӣ намуд. Баъдтар ин гуна маҳлулҳоро золҳо номиданд. Кимиёгари англис Томас Грем дар нимаи дуюми асри XIX ҳосиятҳои ҳамин ҳел маҳлулҳоеро, ки Селми аҳамияти калон зоҳир карда буд ва моддаҳоеро, ки онҳо ҳосил карда буданд, пурра омӯхта, онҳоро коллоид номид, чунки моддаҳои омӯхташуда ҳаспакии калони ширешмонанд доштанд («колла» калимаи юнонӣ буда, манояш ширеш мебошад). Акнун ба ҳосиятҳои ҳоси маҳлулҳои коллоидӣ, ки дар солҳои шастуми асри XIX маълум буданд, шинос мешавем.

1. Ҳамаи маҳлулҳои коллоидӣ қобилияти рӯшноиро пароканда кардан доранд. Парокандашавӣ (опалисентсия) ҳамин қадар дурахшонтар мешаванд, агар дар байни вай манбаи рӯшноӣ диҳем ва қюветаи маҳлулдор линза гузорем, яъне таҷрибаи гузаронидаи Тиндалро такрор намоем, ҳангоми аз паҳлӯ нигоҳ кардан конуси Тиндалро дида метавонем. Интенсивнокии опалесенсия дар система ин исботи мавҷуд будани сатҳи ҷудошаванда намебошад вале аз таркиби якхела надоштани маҳлулҳои коллоидӣ маълумот медиҳад.

2. Маҳлулҳои коллоидӣ аз маҳлулҳои ҳақиқӣ ба он фарқ мекунанд, ки суръати диффузия дар онҳо бисёр суст мегузарад.

3. Маҳлулҳои коллоидӣ қобилияти диализ шудан дошта, ба воситаи манбаъи нимгузаронанда аз моддаҳои кристаллии дар он ҳалшуда тоза карда мешаванд. Яъне аз нимгузаронандаи моддаҳои кристаллӣ ҳал шуда мегузарад, аммо зарраҳои коллоидӣ, ки аз мембранаи нимгузаронанда намегузаранд дар дохили диализатор нигоҳ дошта мешавад. Барои он, ки андозаи зарраҳои коллоидӣ нисбат ба андозаи молекулаҳои, ки моддаҳои кристаллиро ташкил медиҳад, чандин маротиба калон аст.

4. Дар муқоиса бо маҳлулҳои ҳақиқӣ маҳлулҳои коллоидӣ ноустувор мешаванд, чунки агрегативии ноустувор мебошад. Бо гузаштани вақт ҳолати онҳо тағйир ёфта меистад. Яъне бо осонӣ коагулятсия шуда, такшон мешаванд. Ҳар қадар моддаҳои кристаллӣ дар таркиби маҳлулҳои коллоидӣ зиёд бошанд, аз ҷиҳати агрегатӣ ноустувортар мешаванд. Аз ҳамин нуктаи

назар ҳосил кардани маҳлулҳои коллоидии концентратсияи баланддошта муяссар намегардад. Аз омилҳои беруна ҳарорат ва pH-и муҳит ба системаҳои коллоидӣ таъсир карда, ҳодисаи коагулятсияро ба амал оварда метавонад. Ба омилҳои беруна инҳо дохил шуда метавонанд; гарм кардан, яхкунонидан, хангоми саҳт омехта кардан ва муҳимтаринаш он, ки хангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо (коагулянтҳо) ба моддаҳои дар маҳлулҳои коллоидӣ мавҷуд буда, реаксияи кимиёвӣ дохил нашуда, фақат коагулятсияро ба амал меоранд. Коагулятсия ин раванди кимиёвӣ набуда, балки физикӣ мебошад.

5. Дар маҳлулҳои коллоидӣ ҳодисаи электрофорез мушоҳида мегардад, ки ин ҳодисаро аввалин маротиба олими Рус Ф. Ф. Рейсс соли 1808 кашф кардааст.

Электрофорез ин гузаронандагӣ ё ин ки ҳаракати зарраҳои коллоидӣ дар майдони электрикӣ ба самти электроди муқобил заряднок меноманд.

Ҳодисаи электрофорез аз электролиз бо он фарқ мекунад, ки дар электрофорез ҳаракати зарраи коллоидӣ ба самти қутби муқобил мебошад. Аммо электролиз бошад хангоми ҳаракати ионҳо ба қутбҳои муқобил буда, дар сатҳи электродҳо ба миқдори эквивалентӣ ҷудо шудани моддаҳо мебошад. Ҳардуи ин ҳодиса ба ҳамдигар монандӣ доранд, аммо хангоми ба амал омадани электрофорез қонуни Фарадей иҷро намешавад. Аз ҳамин сабаб ин ду ҳодиса алоҳида, яъне электрофорез ва электролиз ҳонда мешаванд. Ҳаминро қайд кардан зарур аст, ки системаҳои коллоидӣ на фақат дар шакли моеъгӣ мавҷуд буда метавонанд, балки аз сарчашмаҳо ба мо маълум аст, ки системаҳои коллоидӣ дар намуди газӣ ва моддаҳои саҳт ҳам воқеъ мегарданд. Лекин системаҳои коллоидие, ки дар намуди моеъ мавҷуд мебошанд, аксаран дар саноат, хоҷагии қишлоқ, саноати дорусозӣ ва ғайраҳо истифода бурда мешаванд. Чунки ҳосият ва сохти онҳо омӯхта шудааст. Барои ҳамин мо ба омӯзиши системаҳои коллоидӣ, ки дар намуди моеъгӣ мавҷуд мебошанд, бисёртар аҳмият медиҳем. Ба сифати мисол мо системаҳои коллоидии гуногунро: буғи об (туман), ҳар гуна дудҳо, маҳлулҳои коллоидии металлҳо (мисол; маҳлули платина, тилло, нукра) оғирда метавонем. Ба маҳлулҳои коллоидӣ йодиди нукра ва

сулфиди арсеникум, маҳлулҳои як қатор моддаҳои органикӣ, рангҳои органикӣ ва собунҳо, дар шакли эмулсия (мисол шир) ва пемза, шишаи рубинӣ, минерали опал ва инчунин як қатор хулаҳои металлҳо дохил шуда метавонанд. Бо осонӣ пай бурдан мумкин аст, ки аз системаҳои коллоидии сахт, он хосиятҳое, ки маҳлулҳои коллоидии моеъгӣ доранд, хос намебошанд. Системаи коллоидии сахт аз ҷиҳати агрегатӣ моддаҳои устувор мебошанд, чунки ин гуна системаҳо имконият намедиханд, ки ҳангоми ҳал қардани онҳо дар ҳалқунандаҳо имконияти таъсири кашиши зарраҳо ба агрегатҳои алоҳида ҷудо шудан намедихад. Ҳангоми ғудохтани системаҳои коллоидии сахт ҳолати ноустувории агрегатӣ ҳамон замон пайдо мешавад. Дар золҳои сахте, ки аз хулаҳои металлҳо тайёр қарда мешаванд, ҳодисаи опаллесенсия мушоҳида қарда намешавад, чунки ин гуна золҳо шаффофияти хуб надоранд. Дар дигар системаҳои коллоидии сахт, ки шаффофият доранд (ба монанди шишаи рубинӣ, минерали опал), ҳодисаи опалесенсияро нағз мушоҳида қарда метавонем. Бесабаб нест, ки номи ҳодисаи опалесенсия аз минерали опал пайдо шудааст. Хосияти системаҳои коллоидиро на танҳо моддаҳои ғайриорганикӣ, балки дар моддаҳои органикӣ низ мушоҳида мешавад. Дар охир ҳаминро хотиррасон қардан мумкин аст, ки дар табиат бисёр системаҳое воқеъранд, ки хосияти коллоидӣ доранд. Хосияти системаҳо коллоидӣ пайдо шудаанд ва моддаҳое, ки вайро ташкил медиҳанд ва ҷигуна табиати кимиёвӣ доранд ва дар қадом ҳолати агрегатӣ қарор доранд, вобастагӣ надорад.

Грэм аз рӯи зарурат дар аввалҳо ҳамин ҳел ақида дошт, ки гуё системаҳои коллоидӣ аз рӯи хосиятҳо ва табиаташон аз маҳлулҳои ҳақиқӣ фарқи калон доранд. Барои ҳамин вай мавҷуд будани оламо ба ду қисм ҷудо мекунад. Аз рӯи гуфтаҳои Грэм маҳлулҳои коллоидӣ ҳангоми ҳалшавиашон тақсони атоламонанди аморфӣ доранд, ки ин ба кристаллоидҳо хос намебошад. Чунин ақидаи Грэм албатта ҳато мебошад.

Дар ҳамон давра яке аз ҳамсафони Грэм И. Г. Борщов нишон дода буд, ки мумкин аст зарраҳои моддаҳои сохти кристаллидошта якҷоя дар маҳлули коллоиди аслӣ вучуд дошта метавонанд. Дар ибтидои асри XX олими рус П. П. Веймарн

нишон додааст, ки як модда дар як шароит хосияти кристаллоид ва дар шароити дигар коллоиди ҳосил карда метавонад. Мисол, ҳангоми дар спиртҳо ҳал кардани канифол маҳлулҳои ҳақиқӣ ва ҳангоми иваз кардани спирт бо об маҳлулҳои коллоидӣ ҳосил мешавад. Баръакс ҳлориди натрий ҳангоми дар об ҳал кардан маҳлули ҳақиқӣ ва ҳангоми иваз кардани об бо бензол маҳлули коллоидӣ ҳосил менамояд. Ҳамин тавр моддаҳои коллоидӣ нагуфта, балки ҳолати коллоидии моддаҳо хондан дуруст мебошад. Корҳои зиёди тадқиқотӣ, ки дар давоми даҳсолаҳои зиёд гузаронида шудааст, нишон медиҳанд, ки ҳолати коллоидии модда ин ҳолати баланди дисперсӣ (аз ҳад майда кардашуда), ки зарраҳои алоҳидаи он молекула набуда, балки аз агрегатҳои аз молекулаҳои зиёд таркиб ёфта иборат мебошад. Ҳолати коллоидӣ (системаҳои коллоидӣ) муайян шудааст ва дар ҳамин асос метавонем хусусиятҳои хоси фарқкунандагии маҳлулҳои коллоидиро аз маҳлулҳои ҳақиқӣ нишон диҳем. Агар зарраҳои коллоидӣ аз миқдори зиёди молекулаҳо таркиб ёфта бошанд, он гоҳ ҳамаи хосиятҳои термодинамикии фазаро навишта наметавонем. Молекулаҳои муҳити дисперсионӣ, ки дар он зарраҳои коллоидӣ майда карда шудааст, фазаи дигар ҳосил мекунанд, ки ин аломати фарқкунандагии маҳлулҳои коллоидӣ мебошад. Аз ин чунин хулоса бароварда мешавад, ки ҳамаи системаҳои коллоидӣ гетерогенӣ буда, шароити ҳосилшавии он моддаҳои ҳалнашаванда ё ин ки камҳалшавандаи як фаза дар фазаи дигар мебошанд ё ин ки дар байни моддаҳо қабати ҷудокунанда пайдо мешавад. Яъне системаи коллоидӣ ҳосилшавии фазаи гетерогенӣ мебошад. Қонун ё қоидаҳои қабулшуда дар бораи маҳлулҳои коллоидӣ ҳеҷ вақт ба системаҳои коллоидӣ, ки дар боло номбар шудаанд, муқобилият намекунад. Ҳамаи системаҳои коллоидӣ рӯшноиро нағз пароканда мекунанд. Қобилияти бисёр кими диффузия шудан ва қобилияти хуби диализ шуданро доро мебошанд, ки дар поёнтар ба хосият ва аз ҷиҳати агрегатӣ нустувор будани онҳо шинос хоҳем шуд. Аз ин хулоса бароварда мешавад, ки ҳамаи системаҳои коллоидӣ дар ҳудаш дисперсияро таҷассум мекунанд. Як ҷисм (фазаи дисперсионӣ) ва дигараш (муҳити дисперсӣ), лекин дар маҷмӯъ системаҳои коллоидӣ тапиффуз карда мешаванд, ки дар оянда ҳаминро истифода меба-

рем. Баъди ин қадар муҳокимҳое, ки дар бораи системаҳои коллоидӣ оварда шуд, мо акнун пурра муайян карда метавонем, ки кимиёи коллоидӣ ҳамчун илм чиро меомӯзад.

Кимиёи коллоидӣ ҳамчун илм хусусиятҳои хоси системаҳои гетерогенӣ, ки дисперснокии баланд доранд ва равандҳоро, ки дар ин гуна системаҳо ба амал меоянд, меомӯзад. Мо ба ҳама шароитҳое, ки дар кимиёи коллоидӣ омӯзонда мешавад, бояд риоя намоем.

Системаҳои коллоидӣ нишон медиҳанд, ки зарраҳои дисперснокиашон гуногун аз молекула не, балки аз агрегатҳое, ки молекулаҳои онҳоро ташкил медиҳанд, иборат мебошанд. Аз ҳама равандҳое, ки барои системаҳои коллоидӣ хос аст, ин раванди коагулятсия мебошад. Худи коагулятсия ба ҳамдигар таъсир кардани зарраҳо дар натиҷаи қувваҳои кашиши онҳо мебошад, ки ба калоншавии агрегатҳо оварда мерасонад ва дар натиҷа тақшоншавии зарраҳои коллоидӣ ба амал меояд. Ба ҳамин тариқ дар омӯзиши кимиёи коллоидӣ дар асоси донишҳои физикӣ ва кимиёвӣ бештар баргарӣ, якум ҳосилшавии системаҳои гетерогенӣ, ки ҳис карда мешавад. Лекин таърихан қабул карда шудааст, ки мо дар омӯзиши системаҳои коллоидӣ ё ин ки кимиёи коллоидӣ, вале дурустараш хосиятҳои физико-кимиёии системаҳои гетерогенӣ дисперснокии баланд доранд, ҳонда мешаванд. Ҳангоми дар бораи кимиёи коллоидӣ ва системаҳои коллоидӣ сухан гуфтан, ҳатман аз камбудихое, ки дар система вучуд дорад, гуфта мегузарем. Яъне дар табиат ҳамин ҳел системаҳо мавҷуд мебошанд, ки барои тараккиёти кимиёи коллоидӣ нақши калон бозидааст, аммо дар асл системаи коллоидӣ шуда наметавонанд. Синфҳои пайвастагиҳои калонмолекула, ки аз ҷиҳати хосиятҳояш ва соҳаи истифода бурданашон муҳим мебошанд, аз молекулаҳои калон таркиб ёфтаанд, ки онҳоро пайвастагиҳои калонмолекула меноманд. Ба ин гуна пайвастагиҳо мисол шуда метавонад: сафедаҳо, целлюлоза, каучук, крахмал ва як қатор пайвастагиҳои синтетикӣ, ки хосиятҳои гуногун доранд. Андозаи молекулаи онҳо дар баъзе ҳолатҳо аз андозаи зарраҳои коллоидӣ калон мебошанд. Аммо саволе пайдо мешавад, ки маҳлулҳои ин гуна моддаҳоро маҳлули коллоидӣ гуфтан мумкин аст ё не, чунки аз нигоҳи аввал аз рӯи

андозаи молекулашон калон будан ба системаҳои коллоидӣ дохил мешаванд ва аз рӯи баъзе хосиятҳояшон ҳам ба монанди имкони диализ шудан доранд. Суръати диффузия шуданаш ҳам бисёр кам мебошанд, ки ин хосиятҳо ба системаҳои коллоидӣ ва ҳам ба пайвастагиҳои калонмолекула тааллуқ доранд. Корҳои тадқиқотии даҳсолаҳои охир нишон додаанд, ки маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула, яъне молелукулаҳои моддаҳои ҳалшавандаро бо роҳи майда кардан то андозаи молекула овардан мумкин аст. Вале маҳлули ин пайвастагиҳо, яъне пайвастагии калонмолекула системаҳои гомогенӣ буда, фақат аз як фаза иборат мебошанд ва аз рӯи ин аломаташон ба системаҳои коллоидӣ дохил шуда наместавонанд. Барои иштибоҳ накардан маҳлулҳои қанд, селлюлоза, крахмал, каучук ва ба ин пайвастагиҳо монандро дар табиат, ки бо роҳи сунъӣ ҳосил карда мешаванд, барои фарқ кардан аз маҳлулҳои коллоидӣ маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула хонда мешавад. Якум, маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула аз рӯи бисёр хосиятҳояшон ба маҳлулҳои ҳақиқӣ монанд мешаванд. Дуюм ин ки маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула аз молекулаҳои андозаашон бисёр калон иборат мебошад. Ба ҳамин нигоҳ накарда, аник муайян карда шудааст, ки маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула ба маҳлулҳои коллоидӣ дохил намешаванд, лекин омӯхтани сохт ва хосиятҳои хоси онҳо дар курси кимиёи коллоидӣ дохил шудааст. Сабаб дар он аст, ки аз бисёр ҷиҳат хосиятҳои маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула ба хосиятҳои маҳлулҳои коллоидӣ монандӣ дорад, ки ин имконият медиҳад дар якҷоягӣ масъалаҳои гуногун барои ҳардуи ин система, (системаҳои коллоидӣ ва системаҳои пайвастагиҳои калонмолекула) якҷоя ҳал карда шавад. Дар курсе, ки хонда мешавад ҳатман мо ба хосиятҳои маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула шинос мешавем.

1.2. ЧЕНАКИ ДИСПЕРСНОКӢ

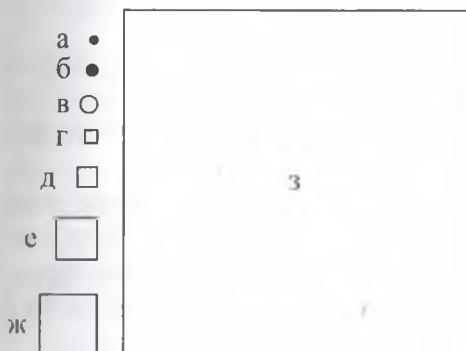
Ченаки майдакунии ҳама гуна системаҳои дисперсӣ кутри зарра шуда метавонад, ки бо a -ишора карда шудааст. Кутри зарраи (a) барои зарраҳои шаклаш сферикӣ диаметри вай d -шуда ва барои заррае, ки шаклаш дар намуди куб мебошад, тегаи куб, ки бо L -ишора карда мешаванд, шуда метавонад.

Дисперснокӣ бо ҳарфи D -ишора мешавад $D = \frac{1}{a}$. Сатҳи хоси

зарраҳои коллоидиро чен карда $S_{с.х.}$ навишта мешавад. Сатҳи хоси байни фазаҳо ба як воҳиди ҳаҷми фазаи дисперсӣ рост меояд. Ҳамаи ин бузургҳои номбаршуда ба ҳамдигар алоқаманд мебошанд. Чӣ қадаре ки андозаи зарраи коллоидӣ хурд бошад, ҳамон қадар дисперснокиаш баланд, ё ин ки сатҳи хосаш зиёд мешавад ва баръакси он, яъне зарраи коллоидӣ андозааш калон бошад, дисперснокиаш кам мешавад. Ба системаҳои коллоидӣ, системаҳое, ки бузургии (a) дар ҳудуди аз 1 то 100 мкм ($10^{-7} - 10^{-5}$ см) бошанд, дохил мешаванд. Дисперснокӣ дар ҳудуди $10^{-7} - 10^{-5}$ см ҳаминаро мефаҳмонад, ки ҳудуди баланди дисперснокӣ 10^{-7} см мебошад. Агар мо майдакуниро давом диҳем, моддаҳое, ки аз агрегатҳои молекула таркиб ёфтааст, майда шуда, аз агрегатҳои молекулавӣ ба молекулаҳои алоҳида табдил меёбад, ки ин андозаи молекулаҳо 10^{-8} см мебошад. Яъне маҳлулҳои коллоидӣ ба маҳлулҳои ҳақиқӣ табдил меёбанд. Ҳудуди пасти дисперснокӣ ҳаминаро нишон медиҳад, ки дар натиҷаи калоншавии зарраҳои коллоидӣ интенсивнокии ҳаракати гармии зарра кам шуда, хосияти паҳн кардани рушноиро гум мекунад. Ин нишонаи аз ҳудуди коллоидҳо гузаштан ва ба агрегатҳои боз ҳам калонтар табдил ёфтан аст.

Ба ин ҳудудҳо нигоҳ накарда дар курси кимиёи коллоидӣ системаҳои дисперсии дағал, ки андозаи зарраҳояш аз рӯи аломати кутри якчанд микрон ва аз ин ҳам калонтар шуданаш мумкин аст, омӯхта мешаванд. Ин барои омӯختани хосиятҳои системаҳои микрогетерогенӣ, ки андозаи зарраҳояш дар микроскоп нағз дида мешаванд ва хосиятҳояшон монанд аст. Ба хосиятҳои коллоидӣ ё ин ки системаҳои ультрамикрогетерогенӣ, ки андозаи зарраҳояш бисёр хурд аст ва дар микроскоп дида намешавад,

мувофиқат мекунанд. Ҳар гуна хокаҳо, суспензияҳо, эмулсияҳо, кифкҳо ва як қатор системаҳои дигаре, ки аҳамияти калон амалӣ доранд, ба системаҳои микрогетерогенӣ дохил мешаванд. Дар расми I.1. аён шудааст, ки нисбати андозаи зарраҳои коллоидӣ ба бузургии якчанд молекула баробар аст, ба ҳамин тариқа андозаи хурди зарраи коллоидӣ мумкин аст аз андозаи молекулаи андозаи калонмолекула (гемоглобин) камтар калонтар бошад. Мод- нозаи молекула (хлорофил) майда мебошад. ва аз



Расми I.1. Нисбати андозаи зарраҳои коллоидӣ ва молекулаҳо: а – молекулаи гидроген ($d = 0,1$ ммк); б – молекулаи хлороформ ($d = 0,8$ ммк); в – молекулаи гемоглобин ($d = 2,5$ ммк); г – зарраи тилло ($d = 1$ ммк); д – золи тилло ($d = 3$ ммк); е – зарраи золи тилло ($d = 10$ ммк); ж – зарраи тилло ($d = 15$ ммк); з – зарраи такшоншудаи тилло

Майда будани андозаи зарраи коллоидӣ аз монанд будани онҳо ба махлулҳои ҳақиқӣ аз рӯи хосияти молекулавӣ-кинетикӣ доштани онҳо муайян карда мешавад. Андозаи доштани зарраҳои коллоидӣ аз қабати нимгузаронанда калон нагустан, қобилияти бисёр ҳам кам диффузия шудан нагу- суръати баланд такшоншавии онҳо дар майдони сентрифуга ва бо мебошанд. Ба тариқи пурра аз хосиятҳои хусусии махлулҳои коллоидӣ дар боби хосияти молекулавӣ-кинетикӣ доштани си- стемаҳои коллоидӣ шинос мешавем. Ҳангоми дар бораи андо- зан зарраи коллоидӣ гап задан, мо бояд ки ду масъаларо ба назар гирем. Дар аввал мафҳуми қутри барои зарраҳои сохта- шон сферикӣ ва кубро доранд. Агар зарраи коллоидӣ аз сохти сферикӣ доштан фарқи калон дошта бошанд, он гоҳ бузургии қутрӣ аз равише, ки чен карда мешавад вобаста аст. Лекин дар гуфта қабул мекунанд ва диаметри зарраҳои коллоидӣ, ки

шартан сферикӣ қабул карда шудааст, эквивалент мебошанд. Дуюм зарраҳо дар системаҳои коллоидӣ бисёр кам во-мехӯранд, ки як андоза дошта бошанд ва ин гуна системаҳоро монодисперсӣ меноманд. Системаҳои монодисперсӣ ба роҳҳои махсуси сунъӣ ҳосил карда мешаванд. Ҳама вақт дар амалия системаҳои коллоидии полидисперсӣ ҳосил мешаванд. Дар бораи системаҳои коллоидии полидисперсӣ ва микрогетерогенӣ дар боби сеюми ҳамин курс маълумот дода мешавад.

Сатҳи хос. Барои ҳама гуна системаҳои дисперсӣ дар намуди муодила чунин навишта мешавад.

$$S_{c,x} = \frac{S_{1,2}}{V} \quad (1.1)$$

Дар ин ҷо: $S_{1,2}$ – сатҳи байни фазаҳои 1 ва 2; V – ҳаҷми фазаи дисперсӣ мебошад.

Сатҳи хос ($S_{c,x}$) ҳангоми маълум будани шакл ва андозаи зарраҳои коллоидӣ ба осонӣ ҳисоб карда мешавад. Сатҳи хос ададан ба нисбати сатҳи зарра ба ҳаҷми он баробар аст барои зарраи коллоиде, ки шакли кубро доранд аз рӯи теғайи он, ки бо l ишора карда шудааст, чунин навишта мешавад:

$$S_{c,x} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l} \quad (1.2)$$

Барои системаҳои коллоидие, ки зарраҳои коллоидиаш шакли курраро доранд ва радиусашон ба r – баробар аст, сатҳи хос чунин ифода карда мешавад:

$$S_{c,x} = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} \quad (1.3)$$

Сатҳи хос дар намуди умумӣ

$$S_{c,x} = \frac{S_{1,2}}{V} = kD = k \frac{1}{a} \quad (1.4)$$

k – дар ин ҷо аз шакли зарраи коллоидӣ вобаста аст. Аз рӯйи муодилаи (1. 4.) дида мешавад, ки сатҳи хос ба дисперсноӣ мутаносиби роста буда, ба андозаи зарра(а) мутаносиби чаппа аст. Бо зиёд кардани дисперсноии системаҳои коллоидӣ сатҳи хос

икбора зиёд мешавад. Дар ҷадвали I.1. нишон дода шудааст, ки ҳангоми майда кардани 1 см^3 модда сатҳи хоси андозаҳои кубикҳои хурдтарин чандин маротиба зиёд мегардад.

Системаҳои коллоидӣ аз рӯи сатҳи хоси зиёд ($S_{с.х.}$) дошта-нишон мавқеи махсусро ишғол менамоянд. Дар системаҳои молекулавӣ ва маҳлулҳои ҳақиқӣ бошад, сатҳи хос дида наме-шаванд. Дар расми (I.2.) тағйирёбии сатҳи хос аз андозаи зарра (a) дар системаҳои дағал то системаҳои молекулавӣ нишон дода шудааст.

Графики $S_{с.х.} = f(a) = \frac{K}{a} \downarrow$ — намуди гиперболаи ба-робиртарафро дорад. Дар расми (I.2.) ҳудуди ҷойгиршавии си-стемаҳои молекулавӣ аз ҳудуди системаҳои коллоидӣ тез тағйир ёфта меистад. Ҳудуд дар байни системаҳои коллоидӣ ва молекулавӣ аниқ муайян карда намешавад, чунки барои баъзе системаҳо ин ҳудуд метавонад, ба тарафи чап ё ин ки рост иваз шавад. Ин аз табиати кимиёвии фазаи дисперсӣ ва муҳити дис-персӣ вобаста аст.



Расми I.2. Вобастагии сатҳи хоси система аз андозаи зарра

Ҷадвали I. 1. Тағйирёбии сатҳи хоси 1 см^3 модда ҳангоми майда кардан он ба андозаи кубикҳои хурдтарине мубадал мешавад

L, см	Адади қу- бикҳо N	Ҳаҷми кубикҳо $\text{см}^3 V$	Сатҳи қу- бикҳо S см^2	$S_{c,x} = \frac{S_{1,2}}{V}$
1	1	1	6	6
$1 \cdot 10^{-1}$ (мм)	$1 \cdot 10^3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^1$
$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^6$	$1 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$6 \cdot 10^2$
$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^9$	$1 \cdot 10^{-9}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$6 \cdot 10^3$
$1 \cdot 10^{-4}$ (1 мк)	$1 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^4$
$1 \cdot 10^{-5}$	$1 \cdot 10^{15}$	$1 \cdot 10^{-15}$	$6 \cdot 10^{-10}$	$6 \cdot 10^5$ (60 м ²)
$1 \cdot 10^{-6}$	$1 \cdot 10^{18}$	$1 \cdot 10^{-18}$	$6 \cdot 10^{-12}$	$6 \cdot 10^6$
$1 \cdot 10^{-7}$ (1 ммк)	$1 \cdot 10^{21}$	$1 \cdot 10^{-21}$	$6 \cdot 10^{-14}$	$6 \cdot 10^7$ (6000 м ²)

Ҳангоми гузариш аз системаҳои дағал ба системаҳои дисперсӣ-молекулии якхела монотони сатҳи хоси системаҳо зиёд мешавад, аммо системаҳои коллоидӣ ва микрогетерогенӣ мавқеи мобайниро ишғол менамоянд, ки барои онҳо махсус мебошад. Чихати хуби ин системаҳо яъне системаҳои коллоидии дисперснокиаш баланд ва системаи микрогетерогенӣ дар он аст, ки онҳо ҳангоми мавҷуд будани сатҳи хос қобилияти баланди адсорбсиякунӣ доранд ва барои омӯзиши ҳодисаҳои сатҳӣ нақши калон мебозанд. Омили системаҳои дағал ва молекулавӣ асосан хосиятҳои ҳаҷмиро муайян менамояд.

1.3. ХОСИЯТҲОИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСӢ

Хосиятҳои системаҳои дисперсӣ ба дисперснокии онҳо вобастагии калон дорад. Ҳангоми гузариш аз системаҳои дисперснокиашон дағал ба системаҳои дисперснокиаш баланд қобилияти диффузия шудан ва фишори осмосии онҳо меафзояд. Баъзе хосиятҳои рН аст, ки баръакс ҳангоми гузаштан аз сис-

системаҳои дисперснокиаш баланд ба системаи дисперснокиаш ба ин қобилияти седиментасия (такшоншавӣ) доштани онҳо мисол шуда метавонад. Системаҳои коллоидие, ки аз пластмасса, каучук, пигментҳо ва дигар маводҳое, ки ҳамроҳ карда шудааст ҳосил мекунамд, қобилияти хуб паҳн кардани рӯшноиро доранд ва онҳо аз рӯи интенсивнокии паҳн шудани рӯшноиро нишон медиҳанд. Аҷоиботаш ҳамин, ки ҳулаҳои нафт, ки системаҳои мураккабро ташкил медиҳанд, андозаи кристаллҳои максимум андозаи зарраҳои коллоидиро ташкил медиҳанд. Ҳангоми майда кардани катализатор то андозаи дисперснокии зарраи коллоидӣ таъсири каталитикии вай баланд мешавад. Бе баҳс алоқаманд будани хосиятҳои системаҳои дисперсӣ аз андозаи зарра вобастагии зиҷ дорад ва ҳеҷ кас инро инкор намекунад. Лекин ҳамаи хосиятҳои системаи дисперсиро дорад дуруст намебуд, чунки онро олимони дигар, аз қабили В. Оствалд нишон додаанд хато мебошад. Барои он ки ҳамаи хосиятҳои системаро як андозаи зарра ифода карда наметавонид. В. Оствалд пешниҳод карда буд, ки илме, ки системаҳои коллоидиро меомӯзад кимиёи коллоидӣ не, балки дисперсоидеология номида шавад. Дар мавриди омӯзиш дар бораи ҳолати материя, олимони шӯравӣ, дар навбати аввал Н. П. Бесков нишон дода буд, ки ин гуна фаҳмишҳо яктарафа буда, барои ҳалли масъала ба таври механикӣ мебошад. Дисперсоидеология ба кӯрд ва калон будани андозаи зарраи коллоидӣ кор дорад, вале тамоми хосиятҳои онҳоро ба ҳисоб гирифта наметавонад. Чунки дар бисёр ҳолатҳои мураккаб таъсири зарраи фазаи дисперсӣ ба муҳити дисперсӣ, адсорбсияи муҳити дисперсии дар сатҳи зарраҳои фазаи дисперсиро, ки ин ҳодиса дар равандҳои коллоидӣ нақши калон мебозад, фаҳмонида дода наметавонад.

Ба ғайр аз ин дисперсоидеология ҳамаи системаҳои дисперсиро сифатан якранг ва фарқияти онҳоро фақат аз рӯи андозаҳои зарраҳояшон мебинанд, ки аз рӯи ин аломаташон хосиятҳои асосии фарқкунандагии системаҳои дисперсӣ аз системаҳои дисперсӣ-молекулавӣ ва дағал фаҳмонидан душворӣ мебарояд.

1.4. ГУРҶХБАНДӢ (КЛАССИФИКАТСИЯ) - И СИСТЕМАҶОИ КОЛЛОИДӢ ВА МИКРОГЕТЕРОГЕНӢ

Кимиёи коллоидӣ ба монанди дигар илмҳо ба объектҳои гуногун сари қор дорад. Барои ба онҳо ҳубтар шинос шудан зарурати гурӯҳбандии системаҳои коллоидӣ ва микрогетерогенӣ пайдо шудааст. Ба тадқиқотҳои дар ин соҳа анҷомёфташуда нигоҳ накарда, то ҳоло гурӯҳбандии ягона барои ин гуна системаҳои дисперсӣ вучуд надорад. Сабаб дар он аст, ки чӣ гуна гурӯҳбандиро қабул накунад, ба сифати меъёри он ҳамаи хосиятҳои системаи дисперсиро дар бар гирифта наметавонад. Лекин баъзе хосиятҳои алоҳидаи онро фаҳмонида метавонад. Дар натиҷа чӣ хеле ки Н. П. Песков қайд намудааст, мо аз кадоми ин гурӯҳбандиҳо истифода набарем ҳама вақт ҳамин хел сабабҳо пайдо мегарданд, ки қабули онҳо мувоҳидамеъёз ва татбиқнашаванда мегарданд. Ба таври кӯтоҳ ҳамон гурӯҳбандиҳоеро, ки ба тариқи васеъ истифода бурда мешаванд, дида мегарзем.

Гурӯҳбандӣ аз рӯи дисперсноки

Дар замонҳои ҳадаш Зидентопф ва Зигмонд микроскопи одӣ пешниҳод намуда буданд. Барои зарраҳои коллоидии андозаашон на он қадар калон дар зери микроскопе, ки қобилияти он (0,2 мк) микрон мебошад, дида мешаванд, микронҳо номида мешаванд ва дигар зарраҳои коллоидӣ, ки дар зери микроскопи одӣ дида намешаванд, ултрамикронҳо номида мешаванд. Ултрамикронҳоро дар навбати худ ҳамин муаллифҳо ба супмикрон тақсим карда буданд. Зарраҳои андозаашон аз 5 мкм то 0,2 мк дар зери ултрамикроскоп дида мешаванд микрон ва заррае, ки андозааш аз 5 мкм хурдтар аст, дар зери ултрамикроскоп дида намешавад амикрон номида шавад. Акнун аз ин дида мешавад, ки Зидентопф ва Зигмонд шахсан системаи дисперсиро не, балки зарраҳои коллоидии дар он бударо гурӯҳбандӣ намуданд. Зидентопф ва Зигмонд ҳаракат карданд, ки системаҳои коллоидӣ ва микрогетерогениро гурӯҳбандӣ намоёнд, лекин амали анҷомдодаи онҳо бебарор нишон дода шуд. Дар ҳақиқат

гурӯҳбандии системаҳои дисперсӣ ва микрогетерогенӣ аз рӯи дисперсноӣ яктарафа буда, хосиятҳои системаҳои коллоидиро нурри фаҳмонида дода наметавонанд.

Дар системаҳои коллоидӣ ҳодисаи агрегатсия ба амал меояд, ки ин ба тағйирёбии андозаи зарраҳои система алоқаманд аст ва аз рӯи гурӯҳбандии дисперсноӣ як система буда, ба тағйир ёфтани вақт дигар шуда, ба хосиятҳои аввалии система монанд нест.

Дар охир нодурустии назарияи дисперсиондеологӣ махсус дар даҳсолаҳои охир бараъло маълум шуд.

Баъди корҳои тадқиқотӣ дар бораи омӯзиши табиати пайвастагиҳои калонмолекула гузаронидашуда маълум гардид, ки назарияи В. Оствалд ва тарафдорони вай назарияи дисперсиондеология ҳамаи хосиятҳои системаҳои коллоидиро аз рӯи андозаи зарраҳояш муайян кардан мумкин нест. Аммо маълум аст, ки пайвастагиҳои калонмолекула аз рӯи андозаи молекулаҳояшон ба андозаи зарраҳои коллоидӣ монанд мебошанд ва фақат дар баъзе хосиятҳояшон (ба монанди хосиятҳои оптикӣ ва молекулавӣ-кинетикӣ) вале аз рӯи бисёр дигар хосиятҳояшон аз системаҳои коллоидӣ фарқи калон доранд.

Хулоса ҳангоми фаҳмонидани хосиятҳои системаҳои коллоидӣ на танҳо аз рӯи андозаҳояшон, балки аз рӯи дигар хосиятҳояшон, ба монанди сатҳи ҳосашон, ки дар байни фазаҳои ҳосил мешавад ва равандҳои гуногуни адсорбсионӣ мегузарад, таъсири байни ҳамдигарии фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ, ки ба гузаштани як қатор реаксияҳои кимиёвӣ дар сатҳи фазаҳои пайваста ба амал меояд, ба назар гирифта шавад.

Гурӯҳбандӣ аз рӯи ҳолати агрегатии фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсионӣ

Гурӯҳбандӣ аз рӯи ҳолатҳои агрегатии фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ аз ҷониби В. Оствалд пешниҳод карда шудааст. Аз рӯи ақидаи Оствалд нух маротиба фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ дар ҳолатҳои гуногуни онҳо рост омадааст. Чӣ ҳанс ки аз ҷадвали 1.2. дида мешавад, дар амалия ҳаштौи онро ба пучуд овардан мумкин аст. Чунки газҳо дар шароити муқар-

рарӣ дар якдигар ҳал шуда, системаи гомогениро ҳосил меку-
нанд. Терминологияи системаҳои коллоидӣ, ки дар ҷадвали I.2.
оварда шудааст, дар кимиёи коллоидӣ фаҳмониданро талаб ме-
кунад. Ҳамаи системаҳое, ки дараҷаи дисперснокии коллоидиро
риоя мекунанд, золҳо номида мешаванд. Системаҳои м/г ва с/г
аэрозолҳо номида мешавад.

*Ҷадвали I.2. Гурӯҳбандии системаҳои дисперсӣ аз рӯи ҳолати
агрегатии фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ*

Фазаи дисперсӣ	Муҳити дисперсӣ	Аломатҳои ишоравии системаҳо	Номи системаҳо
Газ	Газ	г/г	Системаи коллоидӣ ҳосил намекунад
Моеъ	Газ	м/г	Туман
Ҷисмҳои сахт	Моеъ	с/г	Дудҳо ҷанг
Моеъ		м/м	Кафкҳо эмулсияи газӣ
Ҷисмҳои сахт	Моеъ	с/м	Эмулсияҳо
		г/м	Маҳлулҳои коллоидӣ суспензияҳо
Газ	Ҷисмҳои сахт	г/с	Кафкҳои сахт, ҷисмҳои сӯрохдор
Моеъ	Ҷисмҳои сахт	м/с	Эмулсияҳои сахт
Ҷисмҳои сахт	Ҷисмҳои сахт	с/с	Золҳои сахт, хулаҳо

Ин номҳо шартӣ гузошта шудааст, маълум аст, ки муҳити
дисперсии аэрозолҳо на танҳо ҳаво, балки дигар газҳо ҳам шуда
метавонанд. Системаҳое, ки муҳити дисперсиашон моеъ мебо-
шанд, ҳамин ҳел ишора карда мешаванд г/м, м/м, с/м ва лио-
золҳо хонда мешаванд (калимаи юнонӣ лиос – моеъ). Вобаста
ба табиати муҳити дисперсӣ лиозолҳо хонда мешаванд. Гидро-
золҳо, алказолҳо, этразолҳо, бензазолҳо (муҳити дисперсии ин
золҳо об, алкоголь эфир, бензол) дар баъзе вақтҳо ки муҳити
дисперсӣ моеъҳои органикӣ бошанд, умумӣ карда як номи ор-
ганозолҳо хонда мешаванд. Системаҳои микрогетерогенӣ ба
фазаи дисперсии сахт ва муҳити дисперсионии моеъ дар кимиёи
коллоидӣ суспензияҳо номида мешаванд.

Гурӯҳбандӣ аз рӯи ҳолатҳои агрегатии фазаи дисперсӣ ва
муҳити дисперсӣ бисёр вақт барои омӯхтани қариб ҳамаи хоси-

атҳои системаҳои коллоидӣ мувофиқат мекунад. Дар замони хотири ягона гурӯҳбандии умумӣ қабул карда шудааст, ки мо ҳам ҳангоми омӯзиши курси кимиёи коллоидӣ ба он пайравӣ менимоем. Лекин камбудии гурӯҳбандии В. Оствалд дар он мебошад, ки ҳангоми майда кардани андозаи зарраи коллоидӣ фарқиати ҳолати агрегатии фазаи дисперсии системаҳои гуногуни коллоидӣ як хел мешаванд. Гуфтан мумкин аст, ки ҳолати агрегатии зарра кутри ба якчанд миллимикрон, ки аз якчанд молекулаи таркиб ёфтааст, аз рӯи нуктаи назарияи термодинамика ба душвории зиёд ҳосил кардан мумкин аст. Ба ин албатта розӣ мешавем ва таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки аз рӯи ҳосиятҳояшон системаҳои дисперснокиаш баланд золҳоро аз якдигараш фарқ карда намешаванд. Агар барои тайёр кардани онҳо ба сифати фазаи дисперсӣ моддаҳои моеъ ва сахт истифода шуда бошанд. Аз ҳамаи ینгоҳ Зигмонд гурӯҳбандии В. Оствалдро сода намуда, ба сифати аломати гурӯҳбандикунанда муҳити дисперсио интихоб намуд. Он гоҳ ҳашт маротиба омос омадани гурӯҳбандии Оствалдро ба се маротиб омос шудани системаҳои коллоидиро ба системаҳои газӣ, моеъ ва сахти муҳити дисперсионӣ расонида шудааст.

Гурӯҳбандӣ аз рӯи шиддати таъсири фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсионӣ

Олими олмонӣ Зигмонд пешниҳод намудааст, ки агар маҳлулҳои коллоидии хушккардашуда аз сари нав дар муҳити дисперсӣ ҳал карда шаванд ва ин боқимондаи хушккардашуда ҳал нашавад, ин гуна системаҳоро барнагарданда меноманд. Ба ин гуна системаҳо маҳлулҳои коллоиди ҳакикии лиозолҳои филизӣ (металлӣ), гидрозолҳои йодиди нукра ва сулфиди арсеникӯм ва ғайраҳо мисол шуда метавонанд.

Маҳлулҳои коллоидии хушккардашуда вайро дар муҳити дисперсионӣ, ба монанди маҳлули желатина дар об ё ин ки каучӯро дар бензол ҳал намуда, дар аввал вай варамида, баъд пурра ҳал шуда, ҳангоми хушк кардан ба ҳолати аввала бармегардад, ки ин гуна системаҳоро системаи баргарданда меноманд. Дар муқоиса системаҳои баргарданда ва барнагарданда аз рӯи

бисёр хосиятҳои хосашон аз ҳамдигар фарқ мекунанд. Системаҳои барнагардандаи коллоидӣ бошад, аз рӯи баъзе рафторашон, ба монанди концентратсияи баланди фазаи дисперсӣ ҳосил карда намешавад ва ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо коагулиятсия мешаванд, яъне такшон ҳосил мекунанд. Системаҳои баргардандаи коллоидӣ бошад, баръакс ин имконияти ҳосил кардани концентратсияи баланди фазаи дисперсиро доранд ва ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо ҳодисаи коагулиятсия ба амал намеояд ва такшон ҳам ҳосил намешавад. Фрейндлих дар бораи баргарданда набудан ва баргарданда будани системаҳои коллоидӣ чунин идеяро пешниҳод намуд, ки мо бояд донем, ки фазаи дисперсионӣ ва муҳити дисперсӣ ба ҳамдигар чӣ гуна таъсир карда метавонанд ва чӣ тавр бо якдигар вобастагӣ доранд. Фазаи дисперсӣ дар системаҳои коллоидии баргарданда бо молекулаҳои муҳити дисперсионӣ дар таъсири байни ҳамдигарӣ буда, қобилияти дар он ҳалшавӣ дорад. Аз ҳамин сабаб Фрейндлих ин гуна системаҳои коллоидиро *лиофилӣ* номидааст (калим. юнонӣ лиос – моеъ ва фило – дӯст медорам). Фазаи дисперсии системаҳои коллоидӣ барнагарданда бошад, ба зарраҳои фазаи дисперсии бо молекулаҳои муҳити дисперсӣ таъсир карда наметавонад, барои ҳамин дар он ҳал намешаванд. Калим. юнонӣ фоби-дидан намехоҳам дар он мавриде, ки муҳити дисперсии об бошад дар ҳолати баргарданда гидрофилӣ ва дар ҳолати барнагарданда гидрофобӣ номида мешавад (гидро калим. юнонӣ об мебошад). Ба осонӣ дидан мумкин аст, ки барнагарданда ё ин, ки маҳлулҳои коллоидии лиофобӣ ин системаҳои ҳақиқии коллоидӣ мебошанд.

Баргарданда, ё ин ки лиофилӣ системаҳое мебошанд, ки маҳлулҳояш ба монанди маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула худ аз худ дар муҳити дисперсӣ ҳал шуда, дар натиҷа маҳлулҳое ҳосил мешаванд, ки ба коллоидҳо шабоҳат доранд. Пайвастагиҳои калонмолекула ҳамин ҳел моддаҳо шуда метавонанд. Зигмонд ва Фрейндлих ба системаҳои коллоидии баргарданда, ки онҳоро лиофилӣ номидааст иштибоҳ карда буданд, чунки дар он давра маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула, ки хосияти маҳлулҳои ҳақиқиро доранд, муайян нагардида буданд. Ба ҳамин тариқа гурӯҳбандии Зигмонд ва Фрейндлих дар

ва гурӯҳбандии системаҳои коллоидӣ набуда, балки гурӯҳбандии системаҳои дисперсӣ мебошанд, ки аз рӯи андозаи зарраҳои он ба зарраҳои коллоидӣ монанданд, вале системаҳои коллоидӣ набуда, маҳлули пайвастагиҳои калонмолекула мебошанд. Дуруст аст, ки дар вақташ дар катори баргардандагӣ (лиофобӣ) ва барнигардандагӣ (лиофилӣ) гурӯҳбандии системаҳои дисперсионӣ Зигмонд ва Фрейндлих системаҳои мобайнӣ вучуд дорад, ки онҳоро ба кадом аз инҳо дохил кардан душворӣ мекунад. Ба ин гуна системаҳои дисперсӣ золи SiO_2 ва золҳои як катор металлҳо, гидрооксиди металлҳо (ба монанди Al_2O_3 , Fe_2O_3 ва ZnO_2) дохил мешаванд. Корҳои илмӣ-тадқиқотӣ бо усули оптикӣ гузаронидашуда нишон додааст, ки дар маҳлули ин гуна системаҳо дар катори зарраҳои коллоидӣ агрегати молекулаҳо мавҷуд мебошанд. Сабаби чунин будани ҳамин гуна системаҳо дар он аст, ки ҳангоми ҳосилшавӣ миқдори зиёди обро гидрататсия мекунад. Бо вучуди ин солҳои охир тадқиқотчиён дар он ақида мебошанд, ки ҳосияти ин гуна системаҳо аз роҳи ҳосил кардани онҳо вобастагӣ дорад. Вобаста ба ҳамин дар ҷаҳати дисперсӣ метавонад зарраҳои коллоидӣ дар намуди молекулаҳои калон мавҷуд бошад.

Хулоса, мушоҳида кардан даркор аст, ки ин гурӯҳбандӣ ғайрат дар муҳити дисперсӣ-моеӣ татбиқшаванда аст. Барои системаҳои дисперсионӣ, ки муҳити дисперсионӣ дар шакли газ ва моддаи сахт аст, татбиқ карда намешавад.

Гурӯҳбандӣ ҳангоми мавҷуд будани таъсири байниҳамдигарии фаза ва муҳити дисперсионӣ

Ба системаҳои дисперсионӣ озод системаҳои дисперсионӣ дохил мешаванд, ки структураи муайян надоранд ва зарраҳои фазаи дисперсӣ ба ҳамдигар дар намуди тури яклухт пайваست набуда новобаста аз миқдори озодона дар муҳити дисперсӣ қояшонро дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ва таъсири қувваи кашиши озод афтидани ҳисмҳо иваз карда метавонанд. Ин ба он оварда мерасонад, ки ҳамин ҳел системаҳо таъсири қувваи муқовиматро аз тарафи муқовил ҳис намекунанд ва ҷоришавӣ ва дигар ҳосиятҳоеро, ки барои моеъҳо муқаррарӣ аст, доранд. Ба ин гуна системаҳо лио-

золҳое дохил мешаванд, ки концентратсияи фазаи дисперсӣ аз ҳад камтар доранд, яъне суспензияҳо ва эмулсияҳои аз ҳад се-робкардашударо меноманд.

Ба системаҳои дисперсии пайваст системаҳое дохил мешаванд, ки зарраҳои фазаи дисперсӣ бо якдигар пайваст буда, дар муҳити дисперсӣ тури яклухт ҳосил карда метавонанд. Зарраҳои фазаи дисперсӣ, ки дар муҳити дисперсӣ структура ҳосил меkunанд, озодона чояшонро иваз карда наметавонанд, фақат дар тири молекулаи худ ҳаракати лапанда карда метавонанд. Ба ин гуна системаҳо мисол шуда метавонанд, гелҳо, ки дар натиҷаи гум кардани як миқдор об ҳосил шудаанд. Гелҳо мумкин аст ҳангоми коагулиятсия шудани зарраҳои коллоидӣ ва якҷоя шудани онҳо ва ба тақсон табдил ёфтани ҳосил карда шаванд. Бо ин усул ҳосилшавии гел ҳама вақт аз концентратсияи фазаи дисперсӣ вобаста аст. Чӣ қадаре ки концентратсияи фазаи дисперсӣ зиёд бошад, ҳамон қадар тезтар он ба гел мубаддал мешавад. Табдил ёфтани золҳо ба гел ҳосилшавии гелҳо номида мешаванд. Системаҳои дисперсии пайваст як дараҷа аз рӯи ҳосиятҳои онҳо ба ҳисмиҳои саҳт монандӣ доранд. Ҳамаи ин гурӯҳбандиҳои овардашуда на танҳо барои омӯзиши системаҳои коллоидӣ инчунин барои омӯختани ҳосиятҳои пайвастаҳои калонмолекула татбиқ карда мешаванд.

1.5. АҲАМИЯТИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА РАВАНДҲОИ КОЛЛОИДӢ ДАР ТАБИАТ ВА ТЕХНИКА

Системаҳои коллоидии фавқулода ба тариқи васеъ дар табиат паҳн шудаанд ва дар техника аҳамияти калон доранд. Дар поёнтар як қатор мисолҳое оварда шудааст, ки мавқеи системаҳои коллоидӣ ва равандҳое, ки дар ин олам мегузаронанд, нишон дода шудаанд.

Аҳмияти системаҳои коллоидӣ ва ҳодисаҳои коллоидӣ бе-рун аз сайёрае, ки моро иҳота кардааст паҳн шудааст. Ба ҳамагон маълум аст, ки дар байни сайёраҳо газҳо ва ҷангҳо паҳн шудаанд ва ҳангоми фурубарӣ рӯшноиро мушоҳида намуда, аз рӯи мушоҳидаҳо андозаи зарраҳои ҷангро муайян карданд, ки ба $3 \cdot 10^{-5}$ см баробар мебошад. Дигар карда гӯем, андозаи ҷанг

ба андозаи зарраи коллоидӣ баробар аст. Кометаҳо ҳам аз ҳамаи газҳо ва ҷангҳо иборат мебошад, ки системаҳои калони коллоидиро ташкил медиҳанд. Хусусияти нурбарории кометаҳо ҷангмон ба онҳо таъсир кардани шӯълаҳои офтоб ин ба ҳодисаи пахшишани рӯшноӣ дар системаҳои коллоидӣ монанд мебошад. Масъала пайдоиши системаҳои офтобӣ, ё ин ки ҳосилшавии сафёриҳо дар гирди офтоб бевосита ба ҳодисаҳои коллоидӣ алоқаманд аст, ки ин назарияи Аррениус мебошад. Аз рӯи андешаҳои нави намоёндагони Космогони Кейпер, Юри, Н. Г. Фесенкова системаи офтобӣ аз моддаҳои газ ва ҷангмонанд тиркиб ёфтааст. Яке аз назарияҳои навтарин ва пешқадамтарин дар бораи пайдоиши олам ин назарияи О. Ю. Шмид мебошад. Вай мегӯяд, ки ҳосилшавии системаи офтобӣ аз абрҳои газӣ-ҷангҳо таркиб ёфтааст. Дар қатори газҳо (дар навбати аввал гидроген) ва дар намуди зарраҳои саҳт (бисёртар дар намуни ях) ва дигар пайвастагиҳои сабук мебошад. Ба ғайр аз ин моддаҳо, ки дар намуди ях мавҷуданд, боз таркиби абрҳо моддаҳои сахти дигар, яъне сангҳо ва моддаҳои металлиро ташкил медиҳанд. Системаҳои коллоидӣ барои омӯзиши равандҳои дар табиат баамаломеда, пешгӯии боду ҳаво, ҳосилшавии ҷинсҳои бӯҳӣ ва дар ҳоҷагии кишлоқ аҳамияти калон доранд. Абрҳо ва туман системаи коллоидӣ дар намуди м/г мебошанд. Албатта бисёр зуд-зуд зарраҳои он зарядҳои электрикиро мегузаронанд. Барои онҳо, раъду барқ ва дигар ҳодисаҳои метрологӣ, рехтани дарёҳо бо резишгоҳҳои худ ва баҳрҳо ҳамаи инҳо равандҳои тоҷаи коллоидӣ мебошанд. Дар обҳои зеризаминӣ ва дарёҳо микдори зиёди зарраҳо дар ҳолати муаллақ буда, андозаҳояшон ба андозаҳои зарраҳои коллоидӣ қариб баробар мебошанд, ки ин зарраҳо зарядҳои электрикиро дар худ фуру мебаранд. Бештари зарраҳои коллоидӣ ба дарёҳо ва баҳрҳо рафта мерезанд. Дар натиҷаи омехташавии обҳои дарёҳо ва баҳрҳо микдори зиёди электролитҳоро ба амал омеда, зарраҳои коллоидии андозаҳояшон калон ҳосил шуда, аз ҷиҳати агрегатӣ ноустувор дар шакли хамира ба қаъри баҳрҳо мерезанд. Худи Замин системаҳои мураккаби коллоидӣ буда, дар қорқарди онҳо кимиёи коллоидӣ нақши калон мебозад. Андоза ва намуди зарраҳои Замин ҳосияти дар худ гузаронидан ва фуру бурдани обро доранд, ки ҳамаи ин дар навбати худ ба ҳосилнокии Замин таъсири худ-

ро мерасонад. Кум, ки дараҷаи дисперснокиаш он қадар баланд нест, обро дар худ тезтар меғузаронад ва бухор менамояд. Хок, ки дараҷаи дисперснокии баланд дорад, обро суфт меғузаронад ва суфт бухор мекунад ва намиро хуб нигоҳ медорад. Мавҷуд будани ишқорҳо дараҷаи дисперснокӣ ва гидрофилии Замиро баланд мекунад. Баръакс дар муқобили он мавҷуд будани намакҳои калтсий зарраҳои хокро коагулятсия намуда, дар натиҷа гидрофили онро паस्त мекунад. Дар хоҷагии кишлоқ ва намуҳои гуногуни саноат системаҳои коллоидӣ ва равандҳои коллоидиро ба таври фаровон истифода мебаранд. Дар назди металлургҳо масъалаҳо гузошта мешавад, ки хулаҳое ҳосил карда шавад, ки структураи вай аз зарраҳои микрон ва ултрамикрон иборат бошанд. Саноати металлкоркунӣ ҳам ба масъалаҳои мушаххас, ба монанди обутоб додани металл, бозпӯхти он ва прокати вай, ки бо иловаҳои, ки барои хулаҳосилкунӣ лозим аст, ҳамроҳ карда мешаванд. Ҳамаи ин равандҳои коллоидиро дар бар мегиранд. Истеҳсоли саноати қулолгарӣ бо кимиёи коллоидӣ алоқаи зич дорад, чунки ашёи хоми саноати қулолгарӣ ҳамираи хокӣ буда, пайвастиҳои силикати алюминий мебошад. То ҳосил шудани ҳамираи хокӣ якҷанд равандҳои коллоидиро иҷро кардан даркор мешавад, ба монанди то андозаи зарраҳои дисперснокии баланд майда кардани ашёи хом. Баъдан барои омода шудани маҳсулоти тайёр дигар равандҳои технологӣ ба ҷо оварда мешаванд. Саноати дигаре, ки бе кимиёи коллоидӣ кор карда наметавонад, ин саноати коркарди моддаҳои органикии табиӣ мебошанд. Мисол: технологияи ҳосил кардани қоғаз аз селлюлоза. Селлюлозаро ҳангоми кор кардан, то андозаи зарраи коллоидӣ, ки дисперснокиаш баланд мебошанд, аввал майда мекунанд. Сипас бо роҳи технологӣ моддаҳои иловагии зарурӣ, ки дар саноати коркарди қоғаз истифода мешаванд, ҳамроҳ карда, қоғази сифаташ ҳархела бароварда мешавад. Дар саноати коркарди матоҳо ва ранг кардани онҳо нақши асосиро равандҳои коллоидӣ бозӣ мекунад. Ҳангоми ранг ва кор кардани пӯст зарраҳои коллоидӣ рангҳоро диффузия карда, дар сатҳи матоҳ адсорбсия мешаванд.

Дар саноати каучуки сунъӣ ҳосил кардан ва маҳсулотҳои полимери сунъӣ қариб ҳамаи равандҳои технологияи онҳо ба равандҳои коллоидӣ мансуб мебошанд. Мо системаҳои колло-

ниш ва ҷи гуна аҳамият доштани равандҳои коллоидиро дида бароямидем. Аммо дар бораи пайвастагиҳои калонмолекула аҳамият ва нақши онҳо дар саноати техникӣ ва хоҷагии халқ интиқили каллима гап назадаем. Маҳдудҳои пайвастагиҳои калонмолекула бо бисёр хосиятҳои ба маҳдудҳои коллоидӣ монандӣ доранд. Барои ҳамин дар курси кимиёи коллоидӣ омӯхта мешаванд. Аҳамияти пайвастагиҳои калонмолекула дар хоҷагии халқ ва техника дар боби алоҳидаи ҳамин курс дарҷ ёфтааст. Дар ин ҷо ҳаминро метавон гуфт, ки қисмҳои рустаниҳо ва ҳайвонҳо аз маҳдудҳо ва гел (дар намуди хамира) ва пайвастагиҳои калонмолекула таркиб ёфтааст. Барои ҳамин биокимиё ва тиб бо кимиёи коллоидӣ алоқаи зич дорад. Боз ҳаминро қайд кардан лозим аст, ки ҳамаи маҳсулоти нонӣ ва саноати ширу рағанбарорӣ, ҳуҷоса, ҳамаи маҳсулоти саноати сабук ба равандҳои коллоидӣ алоқаманд мебошанд.

ХОСИЯТҲОИ ОПТИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Омӯхтани хосияти оптикии системаҳои коллоидӣ ва системаҳои микрогетерогенӣ дар замони муосир аҳамияти калон дорад. Хосияти оптикии золҳо аз рӯи андозаҳои гуногун доштани зарраҳои коллоидӣ муайян карда мешавад. Барои ҳамин омӯзиши хосияти оптикӣ доштани системаҳои коллоидӣ барои муайян намудани андозаи зарраҳо ва шакли онҳо, ки дар зери микроскопи муқаррарӣ дида намешаванд, аҳамияти калони амалӣ дорад. Хосияти молекулавӣ-кинетикӣ зарраҳои коллоидӣ бо воситаи ултрамикроскоп муқаррар карда шудааст. Омӯхтани хосияти оптикии системаҳои коллоидӣ барои микдоран фаҳмонидани равандҳои диффузия, ҳаракати броунӣ, седиментатсия ва коагулятсия аҳамияти калон дорад. Мо имконияти ба тариқи васеъ омӯхтани ҳамаи хосиятҳои оптикии системаҳои коллоидиро дар доираи ҳамин курс надорем. Мо ба он маҳдуд мешавем, ки дар омӯзиш қонуниятҳои асосиро, ки ҳангоми аз системаҳои коллоидӣ гузаштани рӯшноӣ чӣ гуна равандҳо ба амал меояд, ҳангоми афтидани рӯшноӣ ба системаҳои дисперсия кадом ҳодисаҳо мушоҳида карда мешаванд, дида ба-роем.

1. Гузаштани рӯшноӣ бе мамоният аз система.
2. Шикастани рӯшноӣ дар натиҷаи таъсири зарраҳои фазаи дисперсионӣ.
3. Инъикосшавии рӯшноӣ дар натиҷаи тасири зарраҳои фазаи дисперсионӣ.
4. Парокандашавии рӯшноӣ дар намуди опалесентсия.
5. Абсорбсия ё ин ки фурӯбарии рӯшноӣ дар сатҳи зарраҳои фазаи дисперсионӣ ва табдилёбии энергияи рӯшноӣ ба гармӣ.

Гузаштани рӯшноӣ дар маҳлулҳое, ки ранг надоранд ва маҳлулҳое, ки аз молекулаҳо ва ионҳо таркиб ёфтааст, яъне системаи дисперсия, ки андозаи зарраҳояшон ба андозаи молекула баробар бошад дида мешавад, ба ин гуна моддаҳо газҳо, ҳаман маҳлулҳои ҳақиқӣ ва моеъҳои алоҳида, шиша, кристаллҳо до-

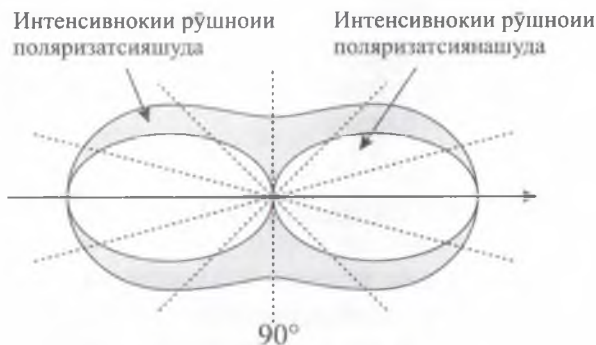
ани мешаванд. Шикасти рӯшной ва инъикоси он дар системаҳои гетерогенӣ ба амал меояд ва ин дар хира шудани суспензияҳо, эмулсияҳо ва дудҳо, ки хангоми гузаштани рӯшной инъикосшавии он мушоҳида карда мешавад. Барои системаҳои коллоидӣ аз ҳама муҳимтараш парокандашавӣ дар натиҷаи дифраксия ва абсорбсияи рӯшной хос мебошад, ки дар оянда мо ин ду ҳодисаро дида мебароем.

2.1. ПАРОКАНДАШАВИИ РҶШНОЙ

Авиалии маротиба ба ҳодисаи опалесентсия соли 1857 Фаррадей аҳамият дода буд ва баъдтар соли 1869 Тиндал хангоми парокандашавии рӯшной дар системаҳои коллоидӣ ҳосилшавии қонунҳои шуоъдиҳандаро мушоҳида кард. Парокандашавии рӯшной дар мавриде мушоҳида мешавад, ки агар дарозии мавҷи рӯшноии ба системаи коллоидӣ афтанда, нисбат ба андозаи зарраҳои коллоидӣ калон бошад. Агар дарозии мавҷи рӯшной нисбат ба андозаи зарраҳои коллоидӣ хурдтар бошад, он гоҳ инъикосшавии он мушоҳида карда мешавад. Дар ин сурат мо бояд фарқ карда тавонем, ки дифраксияи рӯшной дар натиҷаи таъсири зарраҳои коллоидие, ки қараёни электрикиро мегузаронанд, ё ин ки намегузаронанд ба амал оварда мешавад. Рӯшной дар натиҷаи дифраксия ба ҳамаи тарафҳо паҳн мешавад ва инчунин ба тарафе, ки нури рӯшной равона карда шудааст, ки кунҷи 180° -ро ташкил медиҳад. Интегравнокии рӯшноии паҳншуда ба тарафҳои мухталиф гуногун мешавад. Агар андозаи зарраҳои коллоидӣ хурд бошад, нисбат ба дарозии мавҷи рӯшной ҳама вақт парокандашавӣ дар зери кунҷҳои $0-180^\circ$ ба амал меояд. Агар андозаи зарраҳои коллоидӣ системаи дисперсионӣ калон бошад, яъне аз андозаи дарозии мавҷи рӯшной хурд бошад, он гоҳ рӯшной ба тарафи равонакардашуда бисёртар паҳн мешавад. Суръати паҳншавии рӯшной дар системаҳои дисперсӣ дар натиҷаи дифраксия ба амал меояд ва дар намуди диаграммаҳои Ми тасвир карда мешаванд.

Ба ҳамин тарик диаграммаҳое, ки хат кашида шудаанд, ин нақшҳои диаграммаи Ми, яъне рӯшноии поляризацияшударо ме-

фаҳмонанд. Қисми дохилаш бошад рӯшноии поляризатсия-
нашударо ифода мекунад.



Расми II.1. Диаграммаи Ми, ки паҳншавӣ ва поляризатсияшавии
рӯшноӣ дар зарраҳои аз ҳад хурд ба амал меояд



Расми II.2. Диаграммаи Ми, ки парокандашавӣ ва кутбнокшавии
рӯшноӣ дар зарраҳои андозаашон калон ба амал меояд

Ин диаграмма барои зарраҳое, ки сохти сферикӣ доранд, па-
рокандашавии рӯшноиро нишон медиҳанд. Рэлей барои зарраҳои
сферикӣ, ки ҷараёни электрикиро намегузаронад ва аз ҳамдигар
ҷойгир ҳастанд, (яъне системаи серобкардашуда коллоидӣ) воба-
стагии интенсивнокии рӯшноии афтандаро аз интенсивнокии
рӯшноии парокандашаванда дар намуди муодилаи математики
чунин ифода менамояд.

$$J_{II} = 24\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + n_2^2} \right)^2 \frac{vV^2}{\lambda^4} J_0 \quad (\text{II.1})$$

Дар ин ҷо n_1 ва n_2 – нишондиҳандаи шикасти рӯшноии фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ. v – консентратсияи ҳиссаи, V – ҳаҷми зарраҳои алоҳида, λ – дарозии мавҷи рӯшноӣ. Барои зарраҳои, ки андозаашон баробари 0,1 дарозии мавҷи рӯшноӣ мусофир мекунанд, ба зарраҳои, ки андозаашон аз 40–50 мкм рост меояд ва муодилаи (II.1) татбиқшаванда мебошад. Барои зарраҳои андозаашон калон тағйирёбии J_{II} мутаносиби чаппа ба дараҷаи 4 не, балки камтар аз дарозии мавҷ (λ) татбиқшаванда мебошад. Агар андозаи зарра калон шудан гирад, дараҷаи дарозии мавҷ ба сифр баробар мешавад ва парокандашавии рӯшноӣ ба интенсиносавӣ мубаддал мегардад.

Аз муодилаи Рэлей чунин хулосаҳо баровардан мумкин аст:

1. Барои зарраҳои коллоидӣ, ки андозаашон 40–50 мкм аст интенсивнокии рӯшноии парокандашуда аз консентратсияи зол мутаносиби роста аст, ин ҳолатро барои муайян намудани консентратсияи ҳиссаи зол аз рӯи чен кардани интенсивнокии рӯшноии парокандашуда истифода бурдан мумкин мебошад.

2. Опалесцентсия аз квадрати ҳаҷми зарраҳои коллоидӣ, ки шакли кураро доранд вобаста аст. Дар ҳудуди андозаи рэлевиягӣ андозаи зарраҳои коллоидӣ хурд шудан гирад ва тағйирёбии консентратсияи ҳиссаи мутаносиби роста аст. Яъне ҳамаи инҳо доштани консентратсияи зол ин ба кам шудани опалесцентсия оварда мерасонад.

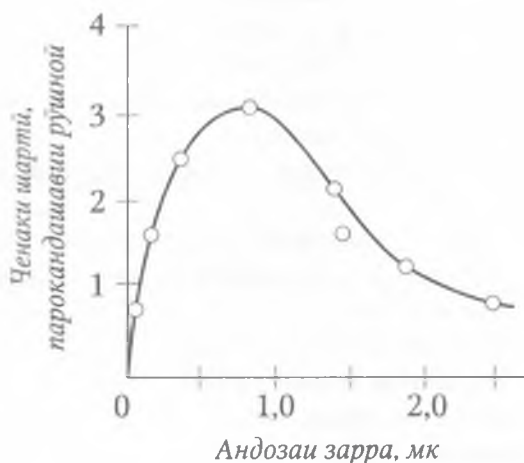
Муодилаи Рэлейро дар намуди зерин навиштан мумкин аст.

$$J_p = K v V^2 J_0$$

Фарз мекунем, ки консентратсияи вазнии фазаи дисперсӣ тағйир намеёбад, аммо дар натиҷаи реза кардан ҳаҷми зарраи коллоиди X-маротиба майда шудем, он гоҳ интенсивнокии рӯшноии пахшшуда X-маротиба кам мешавад.

$$J_{II}^1 = K X v \left(\frac{V}{X} \right)^2 J_0 = \frac{K v V^2}{X} J_0$$

Ин камшавӣ дар таҷриба мушоҳида карда шудааст. Чӣ қадаре ки дисперсноқӣ калон шавад, ҳамон қадар парокандашавии рӯшноӣ кам мешавад. Агар резакуниро то сатҳи молекулавӣ расонем, ҳодисаи опалесентсия мушоҳида карда намешавад. Агар мо андозаи зарраи коллоидиро якҷанд маротиба аз андозаи ҳудуди рэлей зиёд намоем ва аз дарозии мавҷи рӯшноӣ калон кунем, ҳодисаи диффраксия ба инъикосшавии рӯшноӣ мубаддал мешавад. Дар расми 11.3. вобастагии парокандашавии рушноӣ аз дисперсноқӣ нишон дода шудааст:



Расми 11.3. Вобастагии парокандашавии рӯшноӣ дар суспензияи $BaSO_4$ аз андозаи зарраи коллоидӣ сулфати барий

Аз расм дида мешавад, ки агар андозаи зарра 1 мк бошад, рӯшноӣ хуб пароканда мешавад ва бо калон шудани андозаи зарраи коллоидӣ парокандашавии рӯшноӣ кам мешавад. Зарраи коллоидӣ бисёр калон шудан гирад, рӯшноӣ пароканда нашуда, инъикосшавии он ба амал меояд.

Ҳангоми мушоҳидаи ҳодисаи опалесентсия дар системаҳои коллоидӣ беранги сафед аз паҳлӯ системаи коллоидӣ ранги кабудча дорад.

3. Азбаски қимати интенсивнокии рӯшноӣ (J_n – парокандашаванда) ба дарозии мавҷи рӯшноӣ (λ^4) мутаносиби чаппа аст, нури кабуд, ки дарозии мавҷи кӯтоҳ дорад, нағз пароканда

менамояд. Барои ҳамин дар назари мушоҳидакунанда кабудча менамояд. Парокандашавии рӯшноӣ ба дарозии мавҷ вобастагӣ дорад ин нуре, ки дарозии мавҷаш кӯтоҳ аст, бисёртар пароканда менамояд. Барои ҳамин ҳар вақт, ки ба осмон ё ин ки обҳои баҳрӣ назир кунед, он кабуд менамояд. Қимати мутлақи парокандашавии рӯшноӣ дар 1 см^3 атмосфера ё ин ки обҳои баҳрӣ бисёр хам кам мебошад. Лекин аз сабаби он ки ғафсии кабасти атмосфераи Замин бисёр калон аст, он кабуд менамояд. Вобастагии парокандашавии рӯшноиро аз дарозии мавҷ дар хоҷагии заде насб истифода мебаранд. Масалан, рӯшноии кабудро барои ниқобишавии рӯшноӣ ва ранги сурх барои сигнализатсия истифода бурда мешавад.

Ҳангоми гузаронидани мавҷҳои монохроматикӣ ин ҳодиса ба назар наменамояд. Барои он ки дарозии мавҷи парокандашуда ба дарозии мавҷи афтанда баробар мебошад. Ранги сурх ба порчинӣ (сурхчатоб) доштани осмон ҳангоми баромадан ва фарӯ рафтани офтоб ба амал меояд, чунки пагоҳӣ ва бегоҳӣ рӯшноӣ аз кабасти ғафси атмосфера мегузарад, барои ҳамин ин ҳодиса мушоҳида карда мешавад.

4. Ҳодисаи опалесентсия дар золҳои металлӣ нисбат ба байвастиҳои калонмолекула зиёдтар мушоҳида карда мешавад, чунки зичии зарраҳо дар золҳои металлӣ зиёд мебошад ва коэффитсенти нуршикании фазаи дисперсӣ калон мешавад. Таъсири коэффитсенти нуршикании фазаи дисперсӣ аз муҳити дисперсӣ фарқи калон дорад. Инро мо дар мисоли эмулсияҳо ба назар мушоҳида карда метавонем. Ҳамаи эмулсияҳо хира мебошанд. Бале эмулсияҳо ҳастанд, ки тамоман шаффоф мебошанд, ба монанди эмулсияи глицерин дар чорхлориди карбон бо интизоқи устуворкунанда олениати натрий. Инро ҳамин тавр ҷаҳлондан мумкин аст, ки коэффитсенти шикасти рӯшноии глицерин ба коэффитсенти шикасти рӯшноии чорхлориди карбон, ки мушоҳидакунанда мебинанд тамоман як хел мебошад ба коэффитсенти шикасти рӯшноӣ дар муодилаи Рэлей таҷриба меояд, баробари сифр мешавад.

5. Опалесентсияи маҳдӯлҳои ҳақиқӣ бисёр кам аст, барои он ки ҳамаи молекулаҳо коллоидӣ бисёр хам хурд мебошанд. Аз ин ру, нӯдаи $9v^2$ дар муодилаи Рэлей хурд буда, ҳодисаи

парокандашавии рӯшноиро, ки дарозии мавҷашон хеле кӯтоҳ аст (нурҳои рентгенӣ 0,04–0,05 ммк), мушоҳида кардан мумкин аст. Моеъҳои алоҳида ва газҳоеро, ки коэффитсиенти шикасти рӯшноӣ дар фазаи дисперсионӣ ва муҳити дисперсионӣ, ки якхела мебошад, гуфтан хато аст, чунки зичии зарраҳо дар ҳаҷмҳои хурд гуногун шуда метавонанд. Аз ҳисоби флукуатсияи зарраҳо рӯшноӣ пароканда шуда, ҳодисаи опалесентсияро ба амал меоварад. Ба ғайр аз флукуатсияи зичии зарраҳо боз дар маҳлулҳои коллоидӣ флукуатсияи концентратсионии зарраҳои коллоидӣ дар системаҳои дисперсӣ мавҷуд ҳаст, ки аз ҳисоби ин ҳам парокандашавии рӯшноӣ ба амал меояд. Парокандашавии рӯшноӣ дар золҳои металлӣ, ки зарраҳои шакли сфераро дорад, омӯхта шудааст. Парокандашавии рӯшноиро Ми ва Ганс бо роҳи таҷрибавӣ муайян карданд, ки бо камшавии дарозии мавҷи рӯшноӣ ҳодисаи опалесенсия зиёд намешавад, балки дар концентратсияи муайяни золҳои металлӣ дар графики тасвири парокандашавии рӯшноӣ аз андозаи зарраи коллоидӣ максимум ҳосил мешавад, ки ин барои золҳои ҳамаи металлҳо характернок мебошад. Максимум ҳангоми паст будани дисперсионӣ ба тарафи мавҷҳои сурх ва агар дисперсионӣ баланд бошад, ба тарафи мавҷҳои дарозташон кӯтоҳ майл мекунад.

Дар ҳулосаи ин мавзӯ чунин гуфтан мумкин аст, ки ҳодисаи опалесентсия аз рӯи намуди зоҳириаш ба ҳодисаи флуоресенсия монанд мебошад. Ҳодисаи флуоресенсия ба маҳлулҳои ҳақиқӣ ва як қатор моддаҳои рангдор, масалан флуоресенсия, эозин ва ғайра характернок аст. Флуоресенсия ҳангоми мушоҳида кардани инъикосшавии рӯшноӣ аз сатҳи маҳлул, нисбат ба он ки рӯшноӣ ба маҳлул равона карда мешавад, ранги дигар дорад. Дар ин ҳолат ҳам қонуси Тиндал мушоҳида карда мешавад, ки ин ба маҳлулҳои коллоидӣ хос мебошад. Аз рӯи аломатҳояш опалесентсия ва флуоресенсия аз ҳамдигар фарқ мекунаанд. Инҳо тамоман ҳодисаи гуногун мебошад. Опалесентсия дар натиҷаи парокандашавии рӯшноӣ дар системаҳои коллоидӣ ба амал меояд ва дарозии мавҷи парокандашуда ва мавҷи афтида як хел нест. Флуоресенсия бошад, ин ҳодисаи дигаргунашавии дохили молекулавии модда, ки қобилияти махсуси фурубарии рӯшноиро дорад, ки нурҳои рӯшноиро фуру бурда,

трансформатсия шуда, дар нурҳои рӯшноие, ки дарозии мавҷи дигар дорад, ба амал меояд. Маълум аст, ки опалесентсияро ҳама гуна мавҷҳои рӯшноӣ барангезонида метавонад. Аммо флуоресенсия бошад, дар натиҷаи таъсири рӯшноӣ, ки дарозии мавҷи муайяни монохроматикӣ дорад, ба амал меояд ва ин ба моддаҳое, ки қобилияти флуоресенсия қардандоранд, хос мебошад.

2. 2. АБСОРБСИЯИ РҶШНОӢ

Соли 1760 Ламберт ва пештар аз он Бугер вобастагии гузаштани рӯшноиро аз ғафсии қабати маҳлул омӯхта, қонуни зеринро кашф намуда буданд:

$$J_r = J_0 \cdot e^{-kx} \quad (II.2)$$

J_r – интенсивнокии нурҳои гузаранда; J_0 – интенсивнокии нурҳои афтанда; k – коэффитсиенти молярии фурубарии рӯшноӣ.

Мувофиқи қонуни Бугер ва Ламберт агар ғафсии қабати маҳлули рӯшноии гузаранда аз рӯи прогресси арифметикӣ афзояд, камшавии интенсивнокии рӯшноии гузаранда аз рӯи прогресси геометрӣ ба амал меояд. Аз рӯи ин мушоҳидаҳо гуфтан лозим аст, ки мувофиқи қонуни Ламберт, фурубарии рӯшноӣ дар ҳамаи қабатҳо якхел буда, агар мо фикран муҳитро ба қабатҳои алоҳида ҷудо карда тавонем, он гоҳ ҳар як қабати пасоянда ҳамон қадар рӯшноӣ фуру бурда метавонад, ки қабати аввала фуру бурда аст.

Беер нишон додааст, ки коэффитсиенти фурубарии рӯшноии маҳлулро ҳалқунанда беранги шаффоф ба концентратсияи моддаи ҳалшуда мутаносиби роста аст: $k = kc$ ба ҷои k қима-ташро ба муодилаи Бугер ва Ламберт гузошта муодилаи Бугер-Ламбер-Беерро ҳосил мекунем:

$$J_r = J_0 \cdot e^{-kcd} \quad (II.3)$$

Ин муодила вобастагии интенсивнокии рӯшноии аз қабати маҳлул гузаранда ба концентратсияи моддаи ҳалшавандаро

ифода менамоянд, аз муодилаи (II.3) логарифм гирифта ҳосил мекунем,

$$\ln \frac{J_0}{J_r} = kcd \quad (\text{II.4})$$

Ин муодилаи зичии оптикӣ маҳлуло ифода мекунад ($\frac{J_0}{J_r}$ —

шаффофияти нисбӣ) зичии оптикӣ (D) маҳлул хонда мешавад. Коэффитсиенти фурубарии молярӣ бузургии доимӣ буда, барои ҳар як модда хос мебошад, ки ин бузургӣ ба осонӣ муайян карда мешавад, агар $c = 1$ ва $d = 1$ бошад:

$$K = \ln \frac{J_0}{J_r} \quad (\text{II.5})$$

Агар $k = 0$ бошад, он гоҳ $J_0 = J_r$ маҳлул рӯшноиро фӯру намебарад ва муодилаи Бугер-Ламберт-Беер намуди зеринро мегирад:

$$J_r = J_0 \quad (\text{II.6})$$

Қонуни Бугер-Ламберт-Беер барои системаҳои ҳомогенӣ навишта шудааст. Бисёр кӯшиш карда шудааст, ки ин муодиларо дар системаҳои коллоидӣ татбиқ намоянд. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки барои золҳои дисперсинокӣшон баланд муодилаи Бугер-Ламберт-Беер татбиқшаванда мебошад. Ба шарте ки маҳлул қабати тунук дошта бошад ва консентратсияи фазаи дисперсӣ он қадар калон набошад. Татбиқи ин қонун барои маҳлулҳое, ки консентратсияи баланди моддаи ҳалшавандаро доранд, мураккаб мебошад. Бузургии андозаи зарраи коллоидӣ дар муодилаи Бугер-Ламберт-Беер дохил нашавад ҳам, дар аввал чунин менамояд, ки дисперснокии зол ба фурубарии рӯшноӣ таъсир намекунад. Аммо дар асл ин тавр шуданаш мумкин нест, чунки парокандашавии рӯшноӣ дар системаҳои коллоидӣ ба дарозии мавҷ ва андозаи зарра вобастагӣ дорад. Ҳангоми гузаштани рӯшноии сафед аз қабати маҳлулҳои коллоидӣ он пароканда шуда, як қисми нурҳо нест мешаванд (махсусан нурҳое, ки дарозии мавҷашон кӯтоҳ мебошад). Рӯшноии дарозии мавҷи кӯтоҳдошта абсорбсия шуда, энергияи рӯшноии абсорбсияшуда ба гармӣ мубаддал шуда, ба система дода мешавад.

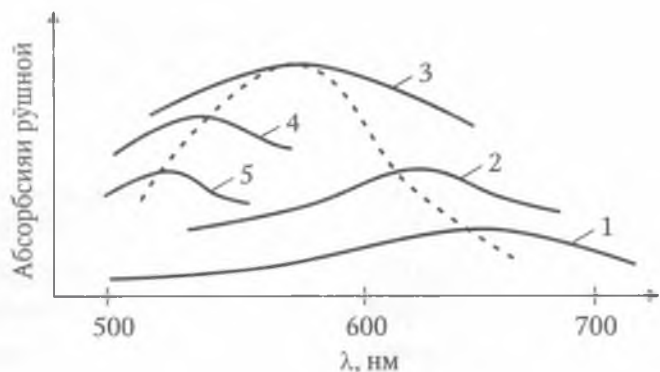
вад, ки ин гармӣ ҳангоми парокандашавии рӯшноӣ ба амал меояд ва инро абсорбсияи калбакӣ меноманд. Дар ин ҳолат муодилаи (II. 3) намуди дигар мегирад.

$$J_r = J_0 \cdot e^{-(k+k'cd)} \quad (\text{II.7})$$

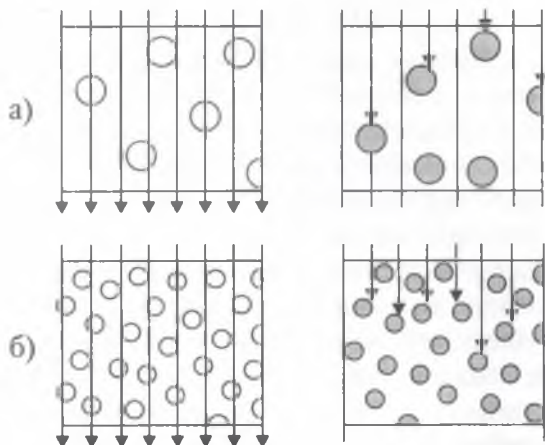
Дар ин ҷо k' – коэффициентҳои абсорбсияи калбакӣ мебошад, ки ҳангоми парокандашавии рӯшноӣ ҳосил мешавад. Чӣ тавре, ки ҳодисаи опалесентсия аз андозаи зарраи коллоидӣ вобаста аст, он гоҳ абсорбсияи калбакӣ $K' = f(r)$ функсияи r – радиуси зарраи коллоидӣ шуда метавонад. Агар $k = 0$, яъне зол сафеди шаффоф бошад, он гоҳ муодилаи (II. 7) аз ҳисоби абсорбсияи калбакӣ намуди зеринро мегирад:

$$J_r = J_0 \cdot e^{-(kcd)} = J_0 \cdot e^{-\frac{k'cd}{\lambda^4}} \quad (\text{II.8})$$

Чӣ тавре, ки мо медонем аз рӯи муодилаи Рэлей паҳншавии рӯшноӣ дар системаҳои коллоидӣ ба дарозии мавҷи рӯшноӣ дар дараҷаи 4 мутаносиби чаппа мебошад. Ҳангоми абсорбсияи калбакӣ рӯшноӣ аз дохили зол гузашта, ранги норинҷӣ мегирад, вале ҳангоми парокандашавӣ он кабудчатоб менамояд. Дар ҳарду маврид ҳам ранги асосии модда ҳосил намешавад. Ин рангҳо ҳангоми парокандашавии рӯшноӣ ҳодисаи опалесентсияро ба амал оварда, пайдо мешаванд. Дар таҷриба вобастагии абсорбсияи калбакӣ аз дисперснокии золҳо нишон дода шудааст, ки бо зиёдшавии андозаи зарраи коллоидӣ дар намуди умумии фурӯбарии рӯшноӣ дар аввал зиёд шуда, то ба максимум расида, баъдан кам мешавад. Дар золҳои металлӣ фурӯбарии рӯшноӣ ва инчунин парокандашавии рӯшноӣ нисбат ба золҳои мукаррарӣ тамоман ҳосияти фарқкунандагӣ доранд. Ҳодисаи опалесенсия ва фӯрубарии рӯшноии золҳои металлӣ дорои максимум мебошанд, ки он дар натиҷаи дарозии муайяни мавҷи рӯшноӣ ва андозаи муайяни зарраҳои коллоидӣ ҳосил мешавад. Аз рӯи расми (II.4.) дида мешавад, ки агар дисперснокӣ баланд бошад, максимум ба тарафи рӯшноии мавҷи кӯтоҳдошта майл мекунад.



Расми II.4. Вобастагии абсорбсияи рӯшноии золи тилло аз дарозии мавҷи рӯшноӣ ва дараҷаи дисперснокии зол (дисперсноки аз рӯи рақамҳои ба тартиб гузошта шуда зиёд мешавад)



Расми II.5. Нақшаҳое, ки тағйирёбии муҳофизатӣ ҳангоми зиёд кардани дисперснокии золҳои ғайриметаллӣ (I) ва металлӣ (II)-ро мефаҳмонанд: а) золҳое, ки дисперснокиашон паст аст; б) золҳое, ки дисперснокиашон баланд буда, миқдори фазаи дисперсӣ ба монанди (а) мебошад.

Дар натиҷаи он қабати тунуки золи металлӣ, ки ғафсиаш аз дарозии мавҷи рӯшноӣ камтар аст, рӯшноиро намегузаронад, барои ҳамин маҳдудҳои золҳои металлӣ шаффоф нестанд. Дар ҳамин гуна шароит ва консентратсияи якхелаи фазаи дисперсӣ,

дисперснокии кадоме аз онҳо зиёдтар бошад, вай ҳамон кадар хубтар рӯшноиро намегузаронад. Инро ҳангоми аз қабати золи металлӣ ва ғайриметаллӣ гузаштани рӯшноӣ аз расми (II.5) мушоида карда метавонед.

Дар золҳои металлӣ аз нигоҳи қонуни Бугер-Ламберт-Беер бояд, дараҷаи дисперсноки ба назар гирифта шавад. Ҳар кадар ки дисперсноки баланд бошад, вай хеле хуб рӯшноиро нигоҳ медорад. Ачибаш ҳамин, ки агар мо дараҷаи дисперснокии золи металлҳоро зиёд кардан гирем ва дар натиҷа ҳамон кадар майда шавад, ки ба андозаи молскула баробар шавад, он гоҳ рушноӣ аз сатҳи вай нағз гузашта метавонад. Дар ин ҳолат вай ба маҳлулҳои ҳақиқӣ монанд мешавад.

$$J_r = J_0 \cdot e^{-kcd} = J_0 \cdot e^{-\frac{K'cd}{f(\lambda^2)}} \quad (II.9)$$

2.3. РАНҒҲОИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Дар бисёр мавридҳо системаҳои коллоидӣ рангдор мебошанд. Сангҳои қиматбаҳо, ки аз маҳлулҳои коллоидӣ таркиб ёфтаанд дорои рангҳои хос мебошанд. Барои он ки дар таркиби онҳо миқдори ками металлҳо ва оксиди ин металлҳо дар намуди зарраи коллоидӣ мавҷуд мебошад. Ба монанди рубин, ки омехтаҳои оҳан, изумруд пайвастигҳои хром дорад ва ғайра мисол шуда метавонад. Барои мисол шишаҳои ранги рубиндошгари М. В. Ломоносов нишон дода буд, ки дар таркибашон миқдори ками омехтаи коллоидӣ (0,0001% тилло) мавҷуд мебошад. Дар бисёр мавридҳо системаҳои коллоидӣ дар шакли моеъгӣ буда, рангҳои хоси худро доро мебошанд. Қариб ҳамаи металлҳо, ба монанди тилло, нуқра, маҳлулҳои коллоидии рангдор ҳосил мекунанд. Барои он ки золҳои металии зичиашон баланд ва коэффитсиенти шикасти рӯшноии фазаи дисперсӣ аз муҳити дисперсӣ бисёр фарқ дорад. Хулоса, интенсивнокии рангҳои золҳо нисбат ба дигар маҳлулҳои коллоидӣ чандин маротиба баланд аст. Мисол, миқдори якхелаи фазаи дисперсӣ, интенсивнокии ранги золи тилло нисбат ба интенсивнокии маҳлули фуксин 400 маротиба баланд аст. Барои ҳамин аз рӯи интенсивнокии миқдори ками зарраҳои коллоидиро муайян кар-

дан мумкин аст. Барои мисол, ранги зарди маҳлули коллоидӣ As_2S_3 1 гр. $8 \cdot 10^5$ ҳиссаи об муайян карда мешавад. Вале ранги сурхи золи 1 гр. тиллоро дар 10^8 ҳиссаи об муайян кардан мумкин аст. Барои ҳамин ин усул ҳангоми муайян намудани металлҳо дар кимиёи таҳлилий истифода бурда мешавад. Сабаби дорои рангҳои махсус будани системаҳои коллоидӣ бисёр ҳам мурракаб мебошанд. Барои ҳосил кардани рангҳо вобаста аз контсентратсия фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсии андозаи зарраҳои коллоидӣ, шакл ва намудҳои зарраҳои коллоидӣ, ки ин омилҳо ба фурубарӣ ва парокандашавии рӯшноии системаҳои коллоидӣ таъсир мерасонад, вобастагӣ доранд. Усули тайёр кардани он аз шароити мушоҳидакарда маҳлулҳои коллоидӣ (мушоҳидакунӣ аз нуре, ки аз сатҳи маҳлул мегузарад ё ин, ки нури инъикосшудаашро мушоҳида менамояд) вобаста аст. Золи беранги сафед, ки аз пайвастиҳои ғайриметаллӣ ҳосил карда шудааст, рӯшноиро махсусан фуру намебарад ва ҳангоми аз қабати ҳамин гуна золҳо гузаштани рӯшноӣ ранги зарди ҷигарӣ мушоҳида карда мешавад. Агар инро дар рӯшноие, ки инъикос карда шудааст, мушоҳида кунем, ранги кабуд менамояд. Чунки пароканда шудани ранги кабудро мебинем, ки ин ҳодисаро опалисентсия меноманд ва пурра ба қонуни Рэлей мувофиқат мекунад. Боз дигар золҳои ғайриметаллӣ мавҷуд ҳастанд, ки ранги онҳо аз фурубарии рӯшноӣ вобаста аст ва ба ин гуна золҳо мисол шуда метавонанд: золи нили берлинӣ, ки ранги кабудӣ баланд дорад, золи намаки сулфиди сурма, ки ранги сурх дорад ва ғайра. Ранги ин гуна золҳо пурра ба дараҷаи дисперсноӣ вобаста аст. Чӣ қадаре ки дисперсноии баланд дошта бошад, ҳамон қадар рӯшноӣ таъсиркунандаи дарозии мавҷҳои гуногундоштаро фуру мебарад. Золҳои металлӣ бошад, табиати рангҳосилшавиашон мурракаб мебошад, чунки ҳуди золҳои металлӣ ҳосияти худро доранд, ки ин зичии онҳо ва консентратсияи фазаи дисперсӣ нисбат ба дигар золҳо зиёд мебошад. Аз ҳамин сабаб, золҳои металлӣ рӯшноиро фуру бурда, опалисентсия мекунанд. Ранги золҳои металлӣ аз як тараф рӯшноиро нағз фуру мебарад, аз тарафи дигар зарраҳои коллоидӣ рӯшноиро пароканда менамоянд, ки дар натиҷаи он зарраҳои коллоидии металл як қисми энергияи рӯшноиро ба гармӣ табдил медиҳад.

Дар натиҷаи калоншавии андозаи зарраҳои коллоидӣ фурубарӣ ва опалисентсияи рӯшноӣ дар золҳои металлӣ дар расми (Ш. 4), ки аз дарозии мавҷҳои рӯшноӣ максимум ҳосил менамоянд, нишон дода шудааст.

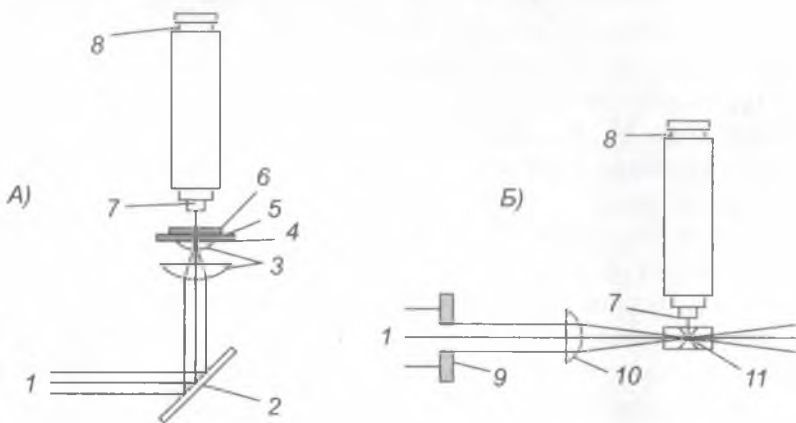
2.4. УСУЛҲОИ ОПТИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Дар замони ҳозира усулҳои оптикиро барои омӯхтан ва таҳқиқ намудани андозаи зарраҳо, шакл ва сохти зарраҳои коллоидӣ васеъ истифода мебаранд. Ин ба он сабаб аст, ки усулҳои оптикӣ тез иҷро мешаванд ва барои муайян намудани андозаи зарраҳои коллоидӣ мувофиқанд. Аз ҳама бисёртар барои омӯхтани системаҳои коллоидӣ усулҳои зеринро истифода мебаранд. 1) ултрамикроскопия; 2) микроскопияи электронӣ; 3) нефелометрия; 4) муайян кардани 2-маротиба нуршиканӣ дар раванд; 5) рентгенография ва электронорграфия (усулҳои тадқиқотӣ, ки сохти дохилӣ ва берунии фазаи дисперсионии системаҳои коллоидиро меомӯзанд).

Ултрамикроскопия яке аз усулҳои аввалини тадқиқоти системаи коллоидӣ ба ҳисоб меравад. Дар ҳолати дар ҳаво муаллақ будани зарраҳои коллоидиро бо воситаи микроскопӣ дар ҷои торик ҳангоми аз паҳлӯ нурҳои рӯшноии ба маҳдуд раван-кардашударо М. В. Ломоносов муайян карда буд. Дар асоси ҳамин таҷрибаҳо соли 1903 аз тарафи олимони олмонӣ Зиден-топф ва Зигмонд ултрамикроскопро ихтироъ намуданд ва дар илм ултрамикроскопро барои тадқиқи лиозолҳо истифода бурда буданд. Аз ин рӯ мо гуфта метавонем, ки онҳо аввалин маротиба мавҷуд будани зарраи коллоидиро бо ин ихтироъкоронашон тасдиқ намуданд ва барои бо суръати калон тарраққӣ кардани кимиёи коллоидӣ ҳамчун илм замина гузоштаанд. Назарияи микроскоп қобилияти дар зери микроскоп дидани ду нуктае мебошад, ки аз якдигар дар масофае ҷойгир шудаанд, ки ба нимдарозии мавҷи рӯшноӣ баробар мебошанд. Ба ҳамин тариқ нишон медиҳад, ки ҳангоми истифодаи рӯшноии муқаррарӣ (дарозии мавҷаш 400–700 нм) аз ҳамаи микроскопҳои ихтироъшуда хубтараш андозаи зарраи коллоидиро, ки 0,2 нм мебошад, дидан мумкин аст. Ҳангоми истифодаи нурҳои ультрабу-

нафш бо истифодаи асбобҳои расмгирӣ зарраҳои хурдтаринро, ки кутри онҳо на камтар аз 0,1 мк аст, гирифтани имкон дорад. Ҳамин тариқ, андозаи зарраҳои коллоидиро дар микроскопҳои муқаррарӣ дидан мумкин аст. Зидентопф ва Зигмонд микроскопе ихтироъ карданд, ки мавҷуд будани зарраҳои коллоидиро тасдиқ намуда, миқдори онҳоро дар ҳаҷми муайян шуморида, оид ба чӣ гуна ҳаракат кардани онҳо маълумот медиҳад. Маҳлули коллоидиро дар ултрамикроскоп гузошта, баъд ба вай аз паҳлӯ нурҳои баланди рӯшноиро раво мекунанд ва ба воситаи микроскопи одӣ парокандашавии зарраҳои алоҳидаи коллоидиро мушоҳида менамоянд. Дар асл дар зери ултрамикроскоп ҳангоми раво кардани нури рӯшноӣ парокандашавии зарраҳои коллоидӣ ба амал омада, конуси Тиндал мушоҳида карда мешавад. Ултрамикроскоп аз рӯи сохташ аз микроскопи одӣ бо он фарқ мекунад, ки дар вай канал дохил карда шудааст, ки ҳангоми гузаштани нури рӯшноӣ аз ин канал ба майдончаи мушоҳидавӣ дохил мешавад, ки дар натиҷа зарраҳои коллоидӣ ба роҳи нурҳои рӯшноӣ монеа нашуда, ба майдончаи мушоҳидавӣ дохил мешаванд ва зарраҳои коллоидии онро дифраксия намуда, паҳн менамоянд.

Нигаред ба расми II.6.



Расми II.6. Ҳаракати нур ҳангоми тадқиқи моддаҳо дар микроскопи муқаррарӣ (А) ва ултрамикроскопи каналӣ (Б): 1 – нури рӯшноӣ; 2 – оина; 3 – конденсор Аббе; 4 – моддаи шишагӣ; 5 – маводи тадқиқотӣ; 6 – рӯйпӯши шишагӣ; 7 – объектив; 8 – окуляр; 9 – диафрагмаи тарқиш; 10 – линзаи ҷамъкунанда; 11 – кювета бо золи тадқиқшаванда

Майдончаи мушоҳидавӣ дар намуди нуктаҳои алоҳида дида мешавад. Агар концентратсияи ҳисобии зол кам бошад, яъне маҳлули коллоидӣ сероб карда шуда бошад, зарраҳои коллоидӣ аз ҳамдигар дар масофаи гуногун ҷойгир шудаанд, ки мо онҳоро дар зер микроскоп нағз дида метавонем. Дар микроскопи муқаррарӣ бошад, ин гуна канал мавҷуд нест. Ҳангоми дохил шудани нур зарраҳои коллоидӣ ба он монеа шуда, дар объективи микроскоп объектҳои сиёҳи калонро дида метавонед, ки дар бораи зарраи коллоидӣ маълумоти дуруст гирифта намешавад. Ҳангоми дар зер ултрамикроскоп мушоҳида намудани объектҳо шароитҳои зеринро риоя кардан даркор аст:

1) Масофаи байни зарраҳои коллоидӣ аз имконияти ултрамикроскоп калон бошад, ё ба таври дигар зол бояд аз ҳад сероб карда шуда бошад. Агар концентратсияи зол калон бошад, зарраҳои коллоидӣ болои якдигар хобида, онҳоро дуруст муайян кардан душвор мешавад.

2) Бояд зарраи коллоидӣ на он қадар хурд ва на он қадар калон бошад, ки мо вайро дар микроскоп дида тавонем, инчунин на он қадар калоне, ки дифраксияи рушноиро дар гирди зарраҳои калон, ки ҳамдигарро ҳалал мерасонанд ва мо онҳоро дуруст муайян карда наметавонем.

3) Коэффитсиенти шикасти рӯшноии фазаи дисперсӣ аз коэффитсиенти шикасти рушноии муҳити дисперсӣ фарқи калон дошта бошад. Дар акси ҳол парокандашавии рӯшноӣ кам мушоҳида карда мешавад, ки мо зарраи коллоидиро дида наметавонем. Бо ёрии ултрамикроскоп зарраҳои золҳои металлӣ, ки андозаашон 2–5 мкм мебошад, дида мешаванд. Дар золҳои ғайриметаллӣ, ки коэффитсиенти шикасти рӯшноии фазаи дисперсӣ аз коэффитсиенти шикасти рӯшноии муҳити дисперсӣ фарқи калон надорад, дида намешавад. Бо ёрии ултрамикроскоп андозаи зарраҳояшон на камтар аз 20 мкм-ро дидан мумкин аст. Ба ҷои ултрамикроскоп дар вақтҳои охир барои таҳқиқи системаҳои коллоидӣ ба тариқи васеъ конденсори майдони сиёҳкардашуда истифода бурда мешавад. Конденсори майдони сиёҳкардашуда аз линзае, ки сатҳи болоиаш буридашуда ва сатҳи паҳлӯиаш бо металли нукра руйпӯш карда шудааст, иборат аст. Тартиби кори конденсори майдони сиёҳкардашуда

чунин аст. Дар аввал рӯшноӣ аз конденсатори майдони сиёҳкардашуда гузашта, дар як нукта чамъ мешавад. Барои равшан кардани зарраҳои коллоидӣ ва моддаи тадқиқшаванда дар кюветаи шишагӣ андохташуда, дар конденсатори майдони сиёҳкардашуда гузошта мешавад. Бо конденсатор якҷоя экрани махсуси доирашакли сиёҳкардашуда пеш аз линза гузошта шудааст. Ин ба он монандӣ дорад, ки пеш аз ултрамикроскоп канали гузошташуда, имконият медиҳад, ки худӣ нури рӯшноӣ не, балки нури рӯшноӣ дар натиҷаи паҳн кардани зарраҳои коллоидӣ ба амал омадааст, барои таҳқиқи истифода бурда шавад (расми II.7). Конденсатори майдони сиёҳкардашуда аз ҷиҳати истифодабарӣ одӣ буда, онро ба ҳар гуна микроскопҳои муқаррарӣ пайваست намудан мумкин аст. Бо ёрии ултрамикроскоп (ё ин ки микроскопе, ки ба конденсатори майдони сиёҳкардашуда пайваст карда шудааст), бевосита андозаи зарраи коллоидиро муайян кардан намешавад. Инро бо роҳи дигар ҳам иҷро кардан мумкин аст. Барои муайян кардани андозаи заряди коллоидӣ аз намунаи золи тадқиқшаванда ҳаҷми муайяноро дар шакли росткунҷаи параллелепипедмонанд ҷудо намуда, дар вай миқдори зарраҳои коллоидиро ҳисоб мекунанд. Ҳангоми кор кардан бо конденсатори майдони сиёҳкардашуда, ба ҷои баландии параллелепипед масофаи байни предмет ва рӯйпӯши шишагӣ намуна гирифта мешавад. Ин масофаро бо роҳи конундод (фокусирование) бо ёрии микрометр муайян кардан мумкин аст. Бо воситаи лазер аввал қисми поёнии рӯйпӯши шишагиро ҳарошида, нишона мегузоранд, баъд дар қисми болоии рӯйпӯши шишагӣ бараъло маълум мешавад, ки чуқурии қабати мушоҳидашаванда аз чуқурии майдони мушоҳидакунандаи микроскоп камтар шавад. Барои он ки ҳамаи зарраҳои коллоидӣ дар ҳаҷми ҷудокардашуда нағз дида шавад. Масоҳати параллелепипед, ки ҳатман росткунҷа мешавад, ба воситаи окуляромикрометр дар намуди тур барвақт барои оптикаи додашуда дараҷабандӣ (калибровка) карда шудааст, бо воситаи объекти микрометр муайян карда мешавад. Агар h -масофаи байни объектҳои тадқиқшаванда ва рӯйпӯши шишагӣ бошад, l – тарафҳои квадрате, ки асоси параллелепипедро ташкил медиҳад. Онҳо ҳаҷме, ки дар он миқдори зарраҳои коллоидӣ ҳисоб карда мешавад, баробар аст.

$$V = h \cdot l^2 \quad (\text{II.10})$$

Чӣ тавре ба мо маълум аст, зарраҳои коллоидӣ доимо дар ҳаракати Броунӣ қарор доранд. Адади зарраҳои коллоидӣ дар ҳаҷми ҷудокардашуда доимӣ набуда, тағйир ёфта меистад. Барои ҳамин якҷанд маротиба дар фосилаи гуногуни вақтҳо ҳисоб карда мешаванд. Дар ҳаҷме, ки зарраҳои коллоидӣ ҳисоб карда мешавад, концентратсияи ҳиссагии зол набояд калон бошад, ҷунки ҳисобкунанда ба хато роҳ надихад. Барои ҳамин золи се-робкардашуда барои таҳқиқ гирифта мешавад. Ададҳои миёнаи зарраҳои коллоидиро ҳисоб карда, ҳаҷми параллелепипедро аз муодилаи (II.10) муайян намуда, он гоҳ бо осонӣ концентрат-

сияи ҳиссагии (ν)-ро аз рӯи муодилаи (II.11) $\nu = \frac{n}{v}$ — муайян

менамоём. Агар зичии (γ) фазаи дисперсионӣ маълум бошад ва концентратсияи ҳисоби (c) он гоҳ $\nu\gamma\nu = c$ (II.12) — ҷой дорад, дар ин ҷо V — ҳаҷми миёнаи зарраҳои коллоидӣ мебошад

$$V = \frac{c}{\gamma\nu} \quad (\text{II.13}).$$

Агар зарраи коллоидӣ шакли давраро дошта бошад, онгоҳ радиуси он аз муодилаи

$$r = \sqrt[3]{\frac{3V}{4\pi}} \quad (\text{II.14})$$

муайян карда мешавад.

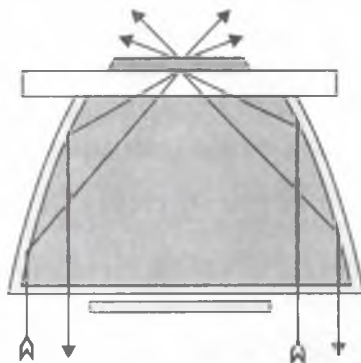
Агар зарраҳои коллоидӣ шакли кубро дошта бошад, онгоҳ андозаи тегҳои он аз рӯи формулаи зерин

$$\ell = \sqrt[3]{V} \quad (\text{II.15})$$

ҳисоб карда мешавад.

Дар охир ҳаминро гуфтан мумкин аст, ки мушоҳидаҳои системаҳои коллоидӣ дар ултрамикроскоп на танҳо барои муайян кардани андозаи миёнаи зарраҳои коллоидӣ имконият медиҳад, бешки аз тарафи дигар як қатор маълумотҳоро дар бораи шакли намуни зарраҳои коллоидӣ гирифтани мумкин аст. Агар зарраҳои коллоидӣ дар конденсатори майдони сиёҳкардашуда як-

хела чило додан гиранд, ин аломати намуди анизодиметрии онҳо мебошад. Сабаб дар он мебошад, ки зарраҳои коллоидӣ, ки шакли кураро надорад ва доимо дар ҳаракати Броунӣ мебошанд, ҳангоми афтидани рӯшноӣ ба зарраҳои коллоидӣ ҳархела чило медиҳанд ва ин дар чашми мушоҳидакунанда дар вақтҳои гуногун ҳар хела рӯшноиро инъикос мекунад.

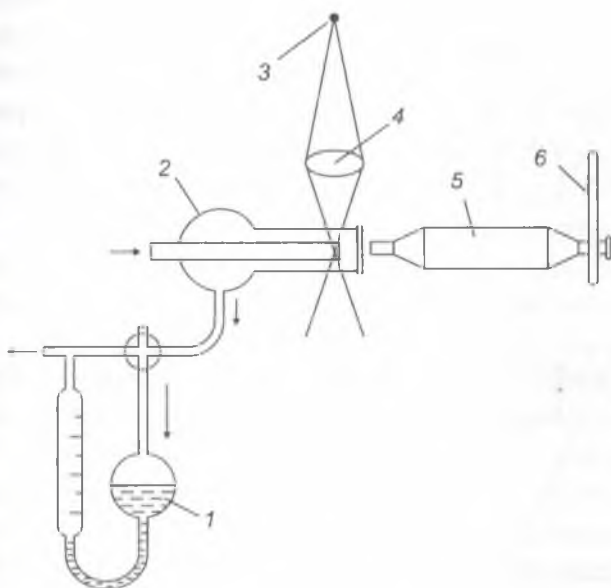


Расми II.7. Нақшаи ҳаракати нур дар конденсори майдони сиёҳкардашуда

Агар зарраҳои коллоидӣ дар конденсатори майдони сиёҳкардашуда якхела чило диҳанд ва ё доимо якхела рӯшноиро соҳиб шаванд, ин намуди аломати изодиметрии онҳо мебошад, яъне зарраҳои коллоидӣ шакли кураро доранд. Камбудии бо усули ултромикроскопия муайян кардани зарраи коллоидӣ дар он мебошад, ки мо доимо қимати миёнаи андозаи зарраҳои коллоидиро муайян карда метавонем. Ба ғайр аз ин муайян кардани андозаи зарраи коллоидӣ бо ин усул бисёр заҳматталаб буда, вақти бисёреро мегирад.

Дар солҳои охир Б. В. Дерягин ва Г. Я. Власенко ултрамикроскопери (расми II.8) ихтироъ намуданд, ки ба воситаи он адади зарраҳои коллоидиро дар 1 см^3 аэрозол ё ин ки лиозол ҳисоб кардан мумкин аст. Дар асоси он ултрамикроскоп пешниҳод шудааст, ки аэрозол ё ин ки лиозоли омӯхташаванда дар ҷараёне, ки қад-қади канали кювета, ки ин параллел ба тири тубуси

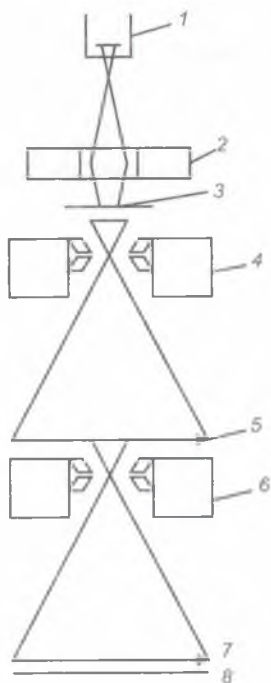
микроскоп аст, равона карда мешавад ва дар ҳудуди ҷудокар-
дашуда, ки ба вай рӯшноӣ дода мешавад, ҳисоб карда меша-
ванд.



Расми II.8. Нақшаи пайдарҳамии ултрамикроскоп: 1 – ҳисобку-
нак; 2 – кювета; 3 – манбаи рӯшноӣ; 4 – линза; 5 – тубуси мик-
роскоп; 6 – диафрагмаи окулярӣ

Ҳангоми гузаштан ҳар як зарраи коллоидӣ чило дода мегу-
зарад, ки он аз рӯи миқдори чило бо осонӣ ҳисоб карда мешавад.
Адади ҷилоҳоро бо ҳисобкунакҳо чен карда, ҳаҷми умумии аэро-
зол ё ин ки лиозолро, ки мо дар диафрагмаи окулярӣ микроскоп
ҷудо карда, бевосита ҳаҷми лиозолро чен карда, адади зарраҳои
коллоидиро дар ҳаҷми гузошта тақсим мекунем. Ба ин восита
дурустӣ ва адади зарраҳои коллоидиро муайян менамоем.

Микроскопи электронӣ. Дар ду даҳсолаи охир барои
таҳқиқ кардани зарраҳои коллоидӣ ба таври васеъ микроскопи
электронӣ истифода бурда мешавад. Дар микроскопи электронӣ
ба ҷойи нурҳои рӯшноӣ дастаи нури электронӣ истифода бурда
мешавад, ки ин барои чандин маротиба зиёд дидани зарраҳои



Расми II.9. Нақшаи ҳаракати нур дар микроскопи электронӣ: 1 – тӯпи электронӣ; 2 – конденсатори линзагӣ; 3 – моддаи тадқиқшаванда; 4 – линзаи объективӣ; 5 – тасвирҳои дар байнбуда (мобайн); 6 – линзаи аксбардор; 7 – охири тасвир дар экрани флуоресенсиякунанда; 8 – лавҳачаи фотографӣ

коллоидӣ имконият медиҳад. Имконияти истифода бурдани дастаи нурҳои электронӣ дар он аст, ки электрон дар як маврид ҳам табиати мавҷӣ ва ҳам квантӣ дорад. Дарозии мавҷии он дар ин ҳолат ба $0,02\text{--}0,05 \text{ \AA}$ баробар аст. Дигар карда гӯем, ба андозаи атом қариб баробар аст. Маҳз ҳамин имконият медиҳад, ки қобилияти чен кардани микроскопи электрониро аз $5\text{--}10 \text{ \AA}$ зиёд мекунад.

Расми зарраҳои коллоидӣ ҳамроҳи расми гирифта аксбардоришуда 100 маротиба калон карда мешавад. Роҳи дастаи электронҳо ба микроскопи электронӣ, ба нурҳои электроние, ки ба микроскопи муқаррарӣ равона карда мешавад, монанд аст (расми II.9).

Ҳосияти электронҳо нисбат ба нурҳои рӯшноӣ хубтар пароканда мешавад ва ба воситаи ғалтаки электромагнитии майдони электростатикӣ ва магнитӣ ҳосил шуда, дар натиҷаи таъсири ин майдонҳо дар як нуқта бештар ҷамъ карда мешавад. Барои кам кардани роҳи парокандашавии электронҳо аз дохили микроскопи электронӣ ҳаво кашида (вакуум) мешавад. Бо ин мақсад дар қабати тунуки нитро-селлюлозаи сафед тайёр карда шудааст, гузаронида ва аз нав расми он гирифта

мешавад. Камбудии микроскопи электронӣ дар он аст, ки тайёр кардани намуна бисёр заҳматталаб аст ва барои гузаронидани корҳои тадқиқотӣ мураккаб мебошад. Ба ғайр аз ин микроскопи

электронӣ бояд, ки вакууми баланд дошта бошад ва дар ин боқимондаҳои объектҳои хушк фақат изи зарраҳои алоҳидаро дидан мумкин аст. Ба чунин мураккабии қор нигоҳ накарда, микроскопи электронӣ ба тариқи васеъ дар илм ва техника истифода бурда мешавад. Бо ёрии микроскопи электронӣ зарраҳои хурдтарин бо хусусияти ҳоса, сохт ва шаклҳояшонҳо муайян карда мешаванд. Солҳои охир барои сохтани микроскопи протонӣ қорҳои зиёди тадқиқотӣ гузаронида шуда истодааст. Чӣ ҳеле, ки маълум аст, дарозии мавҷи зарра аз решаи квадрати массаи заррае, ки дар ҷои электрон протон истифода бурда мешавад, мутаносиби чаппае аст, ки қобилияти дарк кардани микроскопро ҷадин маротиба зиёд мекунад.

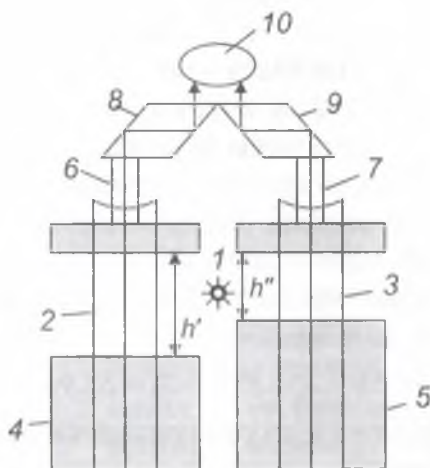
Нефелометрия. Нефелометрия ба ҳосияти системаҳои коллоидӣ, ки қобилияти пароканда кардани рӯшноиро доранд, асос карда шудааст. Муайян кардани интенсивнокии опалесценсияи системаи додашуда андозаи зарраи коллоидӣ ё ин ки консентратсияи фазаи дисперсиониро имконпазир мегардонад. Нефелометрия дар асоси муодилаи Рэлей, ки дар намууди зайл навишта мешавад, асос карда шудааст:

$$J_n = K v v^2 J_0 = K v v \cdot v J_0 = K C v J_0 \quad (\text{II.15})$$

J_n – интенсивнокии нури рӯшноӣ парокандашуда.

C – консентратсияи ҳисовӣ фазаи дисперсионӣ дар муодилаи Рэлей дохил мешавад ва дониستاني консентратсияи ҳисовӣ фазаи дисперсионӣ (C) ва қимати мутлақии интенсивнокии нури рӯшноӣ парокандашуда ва афтанда, яъне (J_n ва J_0) ҳаҷми миёна (v) зарра ҳисоб карда мешавад. Мутаассифона қимати мутлақии интенсивнокии рӯшноӣ афтанда ва парокандашуда (J_0 ва J_n) ба воситаи асбоби мурраккаб тиндалометр муайян карда намешавад. Ба ғайр аз ин барои ҳисоб кардани як қатор тийиротҳо бо усули тиндалометрӣ илова қардан даркор мешавад. Инчунин барои рӯшноӣ қардан аз рӯшноӣ монохроматӣ истифода бурдан лозим аст. Аз ҳамин сабаб истифодаи усули нефелометрия ин мушкилиҳоро осон мегардонад.

Ҳангоми усули нефелометрӣ аз маҳлули стандартӣ, ки интенсивноӣ ва андозаи зарраи коллоидӣ маълум аст, истифода бурда, дар асоси ҳамин андозаи зарраи тадқиқшаванда муайян карда мешавад. Шароити асосӣ ҳангоми истифодабарии нефелометрия ин яхела будани концентратсияи ҳиссагии фазаҳои дисперсии дар ҳарду маҳлул мебошад. Барои бо ин усул чен кардан аз асбоби сода, ки нефелометрия ном дорад, истифода мебаранд. Нефелометрияи визуалӣ, ки Клейнман пешниҳод кардааст (расми II.10), чунин сохт дорад.



Расми II.10. Нақшаи нефелометрияи Клейнман: 1 – манбаи рӯшноӣ; 2, 3 – кюветаи цилиндршакл; 4, 5 – экранҳои ҳаракаткунанда; 6, 7 – цилиндрҳои шишагӣ; 8, 9 – призма; 10 – окуляр

Нефелометрия аз ду кюветаи яхелаи шишагин иборат аст, ки шакли цилиндрӣ доранд. Дар якумаш маҳлули стандартӣ ва дар дуюмаш маҳлули тадқиқшаванда ғирифта мешавад. Рӯшноӣ аз манба ба ҳар ду кювета яхела меафтад ва баландии равшании ба кюветаҳо афтанда ба воситаи экранҳои махсус баланд паст, ва ё баробар карда мешавад. Рӯшноӣ ба маҳлулҳои дар кюветаҳо рехташуда паҳн шуда, баъдан ба зарфи шишагини цилиндршакл ва яқлукhti дар як хел сатҳбуда, ки ба маҳлул дохил

карда шудааст, меафтад (ин зарфҳои шишагине, ки шакли силлиндрӣ дошта, барои бартараф кардани инъикосшавии рӯшноӣ дар ҳамигии моеъ, ки ба кювета андохта шудааст, истифода бурда мешавад) ба воситаи ҳамин цилиндр, ки ба дастаи нури пахншуда бо воситаи призмаҳои махсус ба тарафи окуляр, ки дар болои асбоб васл карда шудааст, равона карда мешавад. Ҳангоми паст ва баланд кардани экран интенсивнокии якхела дар ҳар ду тарафи окуляр ҳосил шавад. Дар ин ҳолат интенсивнокии рӯшноии парокандашудаи маҳлули таҳқиқшаванда ба интенсивнокии маҳлули стандартӣ баробар мешавад. Он гоҳ чунин баробарӣ чой дорад.

$$I_0 K V' c h' = I_0 K V'' c h'' \quad (II.16)$$

Ҳамин тариқ, интенсивнокии рӯшноии парокандашуда, дар кюветаҳо ба h мутаносиб аст ва он аз рӯи муодилаи (II.16) муайян карда мешавад.

$$V' h' = V'' h'' \quad (II.17) \text{ ё ин ки } \frac{V'}{V''} = \frac{h'}{h''} \quad (II.18)$$

Баъд ҳаҷми маҳлули таҳқиқшавандаро муайян менамоем

$$V' = V'' \left(\frac{h''}{h'} \right) \quad (II.19)$$

Дар сурате, ки андозаи зарраҳои коллоидӣ дар маҳлули стандартӣ ва таҳқиқшаванда якхела бошад, яъне система монодисперсӣ бошад, аз рӯи муодилаи (II.19) мо андозаи зарраи маҳлули стандартиро дониста, андозаи зарраи маҳлули таҳқиқшавандаро муайян мекунем. Дар охир ҳаминро қайд кардан зарур аст, ки бо усули нефелометрия бо осонӣ концентратсия ғайридисперсиро муайян кардан мумкин аст.

$$C' = C'' \left(\frac{h''}{h'} \right) \quad (II.20)$$

Исботи он ба муодилаи (II.20) монанд мебошад. Ба ғайр аз нефелометрҳои визуалӣ дар солҳои охир нефелометрҳои фотоэлектрикӣ ихтироъ карда шудааст, ки дар ин гуна асбобҳо бо

ёрии микроамперметри ҳассос қувваи фототок дар натиҷаи таъсири рӯшноии паҳншуда, маҳлули стандартӣ ва тадқиқшавандаро, ки дар фотоэлементҳо ҳосил мешавад, чен карда, андозаи зарраи коллоидӣ ва концентратсияи фазаи дисперсия муайян карда мешавад.

$$V' = V'' \left(\frac{\ell'}{\ell''} \right) \quad (\text{II.21})$$

$$C' = C'' \left(\frac{\ell'}{\ell''} \right) \quad (\text{II.22})$$

Хулоса, ҳамаи усулҳои муайян кардани андоза ва шаклҳои зарраҳои коллоидӣ ба чен кардани интенсивнокии рӯшноие, ки ҳангоми аз золҳои бераңги шаффоф гузаштан паҳн мешавад, асос карда шудааст. Барои золҳои рангин ва махсусан золҳои металлӣ истифодабарии усули нефелометрия, ки муодилаи Рэлей татбиқнашаванда аст, имконнопазир мебошад.

Рентгенография ва электронография

Ҳардуи ин усул ба инъикосшавӣ ва интерференсияи нурҳои рентгенӣ ё ин ки ҷараёни электронҳо асос карда шудааст. Бо усули рентгенография мумкин аст, дар бораи сохти дохилии зарраҳои коллоидӣ маълумоти пурра ҳосил шавад. Лекин аз сабаби хурд будани андозаи зарраҳои коллоидӣ ҳангоми омӯختан бо усули рентгенографӣ сохтани диаграммаи ЛАУЭ мушкилотҳои зиёдеро ба амал меорад ва зарурате пайдо мешавад, ки кашидани диаграммаҳои Дебая-Шеррера кифоягӣ мекунад. Ҳангоми омӯختани диаграммаҳои Дебая-Шеррера имконияти структураи кристаллӣ доштани зарраҳои коллоидӣ пайдо мегардад. Ҳангоми тадқиқи золҳои металлҳои вазнин ва пайвастиҳои онҳо дар бораи шакл ва андозаи зарраҳои коллоидӣ маълумоти пурра ба даст оварда мешавад. Аз рӯи хосиятҳояшон мо медонем, ки золҳои металлӣ рӯшноиро нағз пароканда менамоянд ва таъсири муҳити дисперсионӣ дар онҳо бисёр ҳам кам аст. Аз

ҳамин сабаб маълум карда шудааст, ки структураи фазаи дисперсионӣ аз роҳи тайёр кардани золҳо ва вақти нигоҳ доштани онҳо вобастагии калон дорад. Дар корҳои В. А. Каргина ва З. Я. Берестнева нишон дода шудааст, ки қўхнашавии зол ба кристаллизатсияшавии фазаи дисперсӣ оварда мерасонад. Тадқиқотҳои рентгенографӣ ва инчунин барои омӯзиши пайвастагиҳои калонмолекулаи табиӣ, полимерҳои синтетикӣ, ҳодисаи табиӣи ширам кардани онҳо ва ғайра аҳамияти калон пайдо кардааст.

Маҳз бо усули таҳлилӣ рентгенография сохти моддаҳои калонмолекулаи мураккабтарин ба монанди пеницилин, витамини В₁₂, гемоглобин ва дигар моддаҳои калонмолекула муайян карда шудааст.

Усули электронографияро аз сабаби он ки нурҳои электронӣ қобилияти сусти ба структураи моддаҳо дохилшудан доранд онро ба тариқи васеъ барои омӯхтани ҳодисаҳои сатҳи зарриҳои фазаи дисперсионии системаҳои коллоидӣ ва сохти моддаҳои калонмолекула истифода мебаранд. Бо усули электронография имконияти бевосита муайян кардани андозаи миёнаи байни атомҳои молекулаи ки дар сатҳи кристалл қарор доранд ва дар асоси он дигар элементҳои структуравӣ кристалл муайян карда мешавад. Ин усул бисёртар дар таҳқиқ намудани ҳодисаҳои сатҳӣ, хусусан барои омӯхтани қабатҳои адсорбсионӣ мувофиқ мебошад.

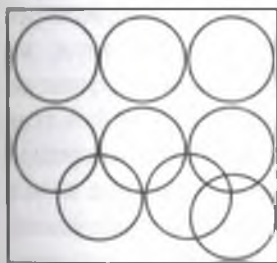
ХОСИЯТҲОИ МОЛЕКУЛАВӢ-КИНЕТИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

3.1. ҲАРАКАТИ ГАРМИИ МОЛЕКУЛАҲО ВА ҲАРАКАТИ БРОУНӢ

Аз рӯи назарияи молекулавӣ-кинетикӣ газҳо аз молекулаҳои алоҳида иборат буда, доимо дар ҳаракати бетартибона қарор доранд. Масофаи байни молекулаҳо дар газҳо якчанд маротиба нисбат ба тири худ молекула қалон аст ва суммаи ҳаҷми ишғолкардаи як молекула, нисбат ба ҳаҷми газ бисёр кам мебошад. Молекулаҳо ҳангоми ҳаракати бетартибона ба ҳамдигар бархурда, равиш ва суръати ҳаракатро тағйир медиҳанд. Албатта суръати миёна ва энергияи кинетикии газҳо ба ҳарорат вобастагӣ дорад, аммо доимӣ буда, ба $3/2 kT$ баробар аст (дар ин ҷо k – доимии Болтсман, T ҳарорати мутлақ).

Дар ҳисмҳои саҳти кристаллӣ молекулаҳо ё ин ки ионҳо бо тартиби муайян ҷойгир шудаанд, ки дорои энергияи озоди қамтарин мебошанд ва дар тири молекулаҳо ҳаракати лаппанда мекунанд. Моеъҳо аз рӯи хосияташон дар байни газҳо ва ҳисмҳои саҳт мавқеи мобайнро ишғол мекунанд. Аз рӯи зичиашон ба ҳисмҳои саҳт шабоҳат доранд ва масофаи байни молекулаҳо қариб ба молекулаҳои ҳисми саҳт баробар мебошанд. Лекин молекулаҳои моеъ, ба монанди молекулаҳои газҳо ҷойҳояшонро дар ҳудуди таъсири қувваҳои молекулавӣ иваз мекунанд. То вақтҳои охир молекулаҳои моеъҳоро ба монанди молекулаҳои газҳо, ки бетартиб ҷойгир шудаанд, ҳисоб мекарданд. Лекин тадқиқотҳои рентгенӣ нишон доданд, ки як қисми қами онҳо бо тартиби муайян ҷойгир шудаанд.

Аз рӯи назарияи наво, ки Я. Н. Френкел ва новобаста аз он баъдтар И. Эрринг пешниҳод кардааст, ҷойивазкунии молекулаҳо дар моеъҳо чунин ҳарактер мегиранд, ки агар як молекула ҷояшро иваз кунад, он гоҳ ҳатман ҷойивазкунии молекулаҳои ҳамсоя дар тамоми занҷир ба амал меояд. Чунки ҳар як молеку-



*Расми III.1. Нақшаи
қойгиршавии моле-
кулаҳо дар ҳамсоягӣ
бо сурохиҳои
тавиркардашуда*

ла қойивазкунанда аст. Ҳатман аз ҷиҳати энергетикӣ қои барояш мувофиқро интихоб мекунад. Тартиби қойгиршавии наздик ва қои надоштани қойгиршавии дур дар моеъҳо водор менамояд, ки ҳангоми қои шудани молекулаҳо дар байни онҳо ҳолигӣ ё ин ки сурохиҳо боқӣ мемонад (расми III.1). Ҳангоми зиёд кардани ҳарорат миқдори ин ҳолигиҳо зиёд мешаванд ва тартиби қойгиршавии квазо кристаллиро кам мекунанд. Мавҷуд будани сурохиҳо ба қои шудани моеъҳо мусоидат ва ҳангоми об кардани

онҳо ҳаҷмашро зиёд мекунад. Бисёр молекулаҳои моеъ дар ҳамсоягии сурохиҳо вучуд доранд, ки аз ҷиҳати энергетикӣ ин молекулаҳо гуё, ки дар чуқурии потенциалӣ қойгир шудаанд ва бо дигар молекулаҳо бо ҳамин монсаи энергетикӣ дар ҳолати мувозинат мебошанд.

Аммо ҳар кадоми ин молекулаҳо дорои миқдори барзиёди энергия мебошанд, ки аз ҳамин монсаи энергетикӣ баромада, боз дар қоиҳои нав бо ҳамин сурохиҳо дар ҳолати мувозинати нав қарор дошта метавонанд. Дар сурате, ки адади ҳолигиҳо зиёд ва баландии монсаи энергетикӣ кам бошад, он гоҳ миқдори ин гуна ҷаҳишҳо зиёд мегардад. Ҳамин тавр эҳтимолияти қойивазкунии молекулаҳо ҳангоми ҳаракати гармии онҳо ба амал меояд, ки инро ҳодисаи худ аз худ диффузия шудан ҳам меноманд.

Бо зиёд шудани ҳарорат суръати худ аз худ диффузия шудан меафзояд ва энергияи молекулаҳои дар ҳамсоягӣ бо сурохиҳо буда зиёд шуда, имконияти аз ин монсаи энергетикӣ баромадан пайдо мекунанд. Ба ғайр аз ин моеъҳо аз гармӣ васеъ шуда, миқдори сурохиҳои ҳоли зиёд шуда, суръати диффузионӣ меафзояд. Мо ба таври кӯтоҳ бо ҳаракати гармии молекулаҳои моеъҳо шинос шудем. Акнун ба ҳаракати гармии зарраҳои системаҳои коллоидӣ ва микрогетерогенӣ шинос мешавем, ки онро ҳаракати Броунӣ меноманд. Соли 1827 ботаники англис Роберт Броун дар микроскоп суспензияро, ки аз ҷанги гул тайёр карда

шудааст, мушохида намуда буд. Броун табиати ҳосилшавии ин ҳаракатро фаҳмонда натавонист. Лекин мушохида намуд, ки ҳаракати зарра ба таъсири рӯшноӣ вобастагӣ надорад, вале аз таъсири ҳарорат суръати ҳаракати онҳо зиёд мешавад. Баъдтар бисёр олимон кӯшиш карданд, ки табиати ҳаракати Броуниро муайян намоянд, вале ҳамаи кӯшишҳои онҳо бе натиҷа монд. Дар натиҷа ба ҳулосае омаданд, ки ҳаракати Броунӣ ба суспензияе, ки ҳамаи моддаҳои ғайриорганикӣ тайёр карда шудааст, хос мебошанд.

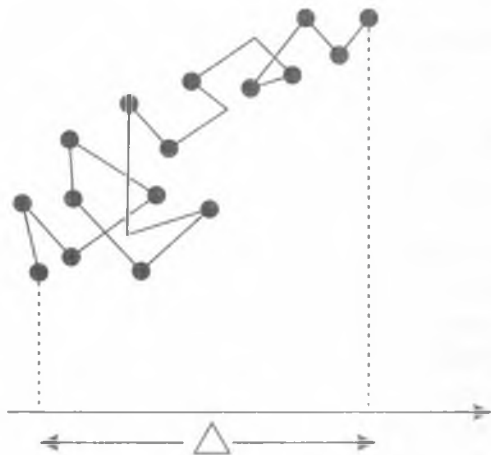
Гуи (1888) ва Экснер (1900) пешнҳод намуданд, ки ҳаракати Броунӣ табиати молекулавӣ – кинетикӣ дошта, дар натиҷаи ҳаракати гармӣ пайдо мешавад. Дурустии ин ақидаро Эйнштейн ва Смолуховский ба воситаи ҳисобкуниҳои назариявии худ, баъдан бо роҳи таҷрибавӣ дар қорҳои тадқиқотиашон Перрен, Сведберг ва як қатор олимҳои дигар тасдиқ намуданд. Акнун аниқ муайян карда шудааст, ки ҳаракати зарраҳои коллоидӣ дар натиҷаи доимо бархурдани онҳо бо молекулаҳои муҳити дисперсионӣ, ки дар ҳаракати гармӣ мебошанд, ба амал меоянд. Барои зарраҳои хурд адади бархурди онҳо ба молекулаҳои муҳити дисперсионӣ аз ҳама тараф як хела набуда, балки ба таври даври импульсо таъсир менамояд. Барои ҳамин зарраҳои коллоидӣ ба тректорияҳои гуногун ҳар тараф бо суръати гуногун ҳаракат мекунанд. Бо зиёдшави андоза ва массаи зарраҳо бархурди онҳо зиёд мешавад ва инчунин энергияи зарра меафзояд. Ин ба он оварда мерасонад, ки андозаи зарра то 5 мк буда, ҳаракати вай ба он монанд аст, ки гӯё зарра дар гирди ягон марказ лаппида истодааст. Агар аз 5 мк зиёд бошад, ҳаракати гармии молекулаҳои муҳити дисперсӣ таъсир расонида наметовонад, он гоҳ ҳаракати Броунӣ қатъ мегардад.

Бояд тазаққур дод, ки ба ғайр аз ҳаракати Броунии пешраванда, ҳаракати Броунии чархзананда низ ҷой дорад. Энергияи чархзании зарра аз рӯи қимати миёна ба энергияи ҳаракати пешравандаи молекула баробар аст.

Сабаби ҳаракати бетартибонаи зарраҳои коллоидӣ дар он аст, ки миқдори зиёди бархӯриҳои молекулаҳои муҳити дисперсӣ гуногун аст. Аз рӯи назарияи молекулавӣ-кинетикӣ нишон дода шудааст, ки зарраи коллоидӣ дар як сония самти

ҳаракаташро 10^{20} -маротиба тағйир медиҳад. Дар ин гуна шароит роҳи ҳақиқии ҳаракати зарраҳои коллоидиро муайян кардан душвор мегардад.

Агар роҳи ҳақиқии зарраҳо муайян карда нашавад, он гоҳ масофаи миёнаи ҷойивазкунии онҳо дар воқиди вақт муайян карда мешавад. Дар расми III.2. акси роҳи тайкардаи зарраҳои коллоидӣ тасвир карда шудааст, ки ҳаракати Броунӣ доштани онҳо дар майдончаи микроскопӣ бо имконияти вай дар фосилаи муайяни вақт мушоҳида карда мешавад.



Расми III.2. Нақшаи ҳаракати броунии зарраҳо

Проексияи як зарраи коллоидӣ дар микроскоп мушоҳида шаванда, аз рӯи хати рост не, балки хатҳои қавҷе, ки равишҳои гуногун доранд, дида мешаванд. Барои ба ҳисоб гирифтани миқдори зарра равиши афзалиятдори диффузия ва зарраи коллоидӣ интихоб гардида, аз рӯи нақшаи ҳаракат дар фосилаи муайяни вақт ҳисоб карда мешавад. Барои ҳисоб кардани қимати миёнаи квадратӣ нақшаи ҷойивазкунии онҳо гирифта мешавад. Аз рӯи қимати миёнаи арифметикӣ ҳисоб кардани зарраҳо мумкин нест, чунки эҳтимолияти ба ҳамаи тарафҳо ҳаракат кардани онҳо вуҷуд дорад, агар қимати миёнаи арифметикӣ ҳам карда шавад, ба сифр баробар мешавад. Барои ҳамин қимати миёнаи квадратии нақшаи ҷойивазкунии зарраҳо гирифта мешавад.

Қимати миёнаи квадрати он нақшаи ҷойивазкуниро бо Δ - ишора менамоянд, ки он аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад.

$$\Delta = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 \dots \Delta_n^2}{n}} \quad (\text{III.1})$$

Дар ин ҷо $\Delta_1, \Delta_2, \Delta_3$ – нақшаи ҷойивазкунии зарраҳои алоҳида нисбат ба тири X n – адади зарраҳои ҳисобидашуда мебошад.

3.2. ДИФФУЗИЯ ДАР МАҲЛУЛҲОИ ҲАҚИҚӢ ВА СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Диффузия гуфта, раванди худ аз худ дар система баробаршавии консентратсия молекулаҳо, ионҳо ё ин ки зарраҳои коллоидиро дар натиҷаи он ҳаракати гармии зарраҳоро меноманд. Диффузия ин раванди макроскопӣ буда, дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ба амал меояд ва боиси зиёд шудани суръати диффузия мегардад. Ҳодисаи диффузия раванди барнагарданда буда, то охир, яъне баробаршавии консентратсияи моддаҳо мегузарад. Дар бисёр мавридҳо сабаби ба амал омадани диффузияро дар натиҷаи таъсири фишори осмосӣ мебинанд. Тарафдори ин ақида Нернст буда, онро дар соли 1885 кашф намуда, инкишоф додааст. Ҳодисаи осмосӣ дар ҳамон вақт ҳосил мешавад, ки агар модда аз қабати нимгузаронанда гузаронида шавад.

Дар ҳолате, ки қабати нимгузаронанда мавҷуд набошад, дар бораи фишори осмосӣ сухан гуфтан ғайриимкон аст. Лекин фишори осмосӣ ҳам дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ва бетартибонаи молекулаҳо пайдо мешавад, ки инро сабаби ба амал омадани ҳодисаи диффузия меноманд. Дурустии ин ақида дар натиҷаи таҷрибаҳои гузаронидашуда ва ҳисобҳои назариявии бадастомада, тасдиқ шудааст. Гузаронандагии массаи модда дар натиҷаи диффузия расман ба қонуни гузаронандагии гармӣ ё ин ки қараёни электрикӣ монанд аст. Ҳамин монандиро Фик истифода бурда (соли 1855) қонуни якуми диффузияро кашф намуд.

$$dm = -D \frac{dc}{dx} S d\tau \quad (\text{III.2})$$

Дар ин ҷо m – миқдори моддае, ки (дар молҳо) диффузия шудааст; D – коэффитсиенти диффузия, ки ба ҳосияти зарраҳо ва муҳите, ки дар он диффузия мешаванд, вобаста аст; $\frac{dc}{dx}$ – градиенти консентратсия; S – масоҳате, ки дар вай диффузия мегузарад; τ – давомнокии диффузия.

Аломати минус дар тарафи рости муодила нишондиҳандаи он аст, ки $\frac{dc}{dx}$ бо зиёд шудани X консентратсия (C) кам мешавад.

Муодилаи III.2 инчунин дар намуди зайл навишта мешавад.

$$i_D = \frac{dc}{dx} \left(\frac{dm}{d\tau} \right) = -D \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.3})$$

Бузургии i_D -ро ҷараёни диффузия меноманд, чунки он миқдори моддаи гузаштаре дар натиҷаи диффузия дар як сония аз масоҳати 1 см^2 ифода мекунад. Ҷараёни диффузия дар намуди умумии функсияи X ва τ мебошад, чунки ин бузургӣҳо аз градиенти консентратсияи $\frac{dc}{dx}$ вобастаанд.

Агар ҷараёни консентратсияро мо ба таври сунъӣ доимӣ нигоҳ дошта тавонем, он гоҳ ҷараёни диффузия бо гузаштани вақт тағйир наёфта, доимӣ нигоҳ дошта мешавад ва дар система ҳолати статсионари диффузия пайдо мешавад. Барои ин ҳолат чунин навишта мешавад.

$$m = -D \frac{dc}{dx} S \tau \quad (\text{III.4})$$

Агар $\frac{dc}{dx} = 1$, $S = 1$ ва $\tau = 1$ қабул карда шавад, он гоҳ ҳосил мешавад.

$$D = -m \quad (\text{III.5})$$

Яъне коэффитсиенти диффузия (D) ададан ба миқдори моддае, ки хангоми градиенти консентратсия, масоҳат, вақт баробари як будан диффузия шудааст, баробар мебошад. Аз муо-

дилаи (III.4) дида мешавад, ки воҳиди диффузия ба $\text{см}^2/\text{с}$ баробар аст. Лекин бо сабаби дар бисёр мавридҳо сусти будани суръати диффузия воҳиди вақт сония не, балки як шабонаруз қабул карда шудааст.

Эйнштейн (1908) муодилаеро, ки коэффитсенти диффузияро (D) бо вобастагии қимати мутлақи ҳарорат (T), часпакии муҳити дисперсӣ (η) ва андозаи зарраи фазаи дисперси (r)-ро ба ҳам алоқаманд мекунанд, баровардааст.

Муодилае, ки Эйнштейн баровардааст бисёр аҳамияи назариявӣ ва амалӣ дорад. Эйнштейн барои исботи муодилаи худ аз чунин заминаҳо истифода бурдааст (расми III.3).

Найчаи буриши кундалангиаш 1 см^2 бударо, бо маҳдули моддаи ҳалшаванда, ки консентратсияи муайян дорад, пур мекунем. Ҳангоми якхела аз чап ба рост ҳаракат кардани молекулаҳо консентратсияи модда кам мешавад. Дар ҳамин найча як қабати тунуки вайро аз ҳамворӣ ҷудо карда, ба ин ҳамворихо воҳидҳои консентратсия, фишори осмосиро ишора менамоем ва ҳисоб мекунем, ки $C_1 > C_2$ ва $P_1 > P_2$ бошад. Аз ин гуфтаҳо ҳаҷми элементарии ҷудокардашударо бо V баробар аст dx – гуфта қабул мекунем, онҳо дар ҳамин гуна шароит дар найча ҳодисаи диффузия мегузарад ва миқдори моддаи ҳалшуда аз чап ба рост мегузарад.

Чи хеле ки мо медонем ҳодисаи диффузия дар натиҷаи ҳаракати гармии бетартибонаи молекулаҳо ба ҳамаи тарафҳо бо суръатҳои гуногун мегузарад. Албатта мо аз рӯи чараёни диффузия ҳамоношро, ки эҳтимолияти бо суръати доимии зиёдтар гузаштанро дошта бошад, интиҳоб менамоем. Бо суръати доимӣ диффузия шудани зарраҳоро чунин фаҳмонидан мумкин аст, ки таъсири қувваҳои ҳаракатдиҳанда, ба молекулаҳои алоҳида ва ба қувваи соише, ки ба муқобили он равона карда шудааст ба

x_1		x_2
c_1		c_2
(n_1)	v	(n_2)
x_1'	dx	x_2'

Расми III.3. Нақшаи фаҳмонидани исботи муодилаи Эйнштейн

робар мешавад. Он гоҳ бо гузаштани як вакти муайян ин кувваҳо баробар мешаванд, ки чунин навиштан мумкин аст:

$$F' = F \quad (\text{III.6})$$

Кувваи соиш (F') ба коэффитсиенти соиши (B) байни зарраҳои фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ, ки ба суръати (U) ҳаракати зарраҳо зарб шуда, баробар аст.

$$F' = BU \quad (\text{III.7})$$

Коэффитсиенти B – барои зарраҳои сохти давradoшта аз рӯи қимати Стокс баробари $6\pi\eta r$ мебошад (Дар ин ҷо η – ҷиспаки ва r – радиуси зарра) мебошад.

Барои ҳисоб кардани кувваи ҳаракатдиҳанда барои як зарра мо дар аввал кувваи ҳаракатдиҳанда барои як сантиметри кубии (1 см^3) муайян менамоем, он гоҳ:

$$F = \frac{\pi_2 - \pi_1}{dx} = - \frac{\pi_1 - \pi_2}{dx} = - \frac{d\pi}{dx}$$

Агар миқдори моддаро дар 1 см^3 бо мол (C) ифода намоем, пасири кувваи ҳаракатдиҳандаро барои як зарра чунин навишта метавонем.

$$F = \frac{d\pi}{dx \cdot CN} = - \frac{dcRT}{dxCN} = - \frac{RT}{CN} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.8})$$

Дар ин ҷо R – доимии газҳо, T ҳарорати мутлақ, N – адади Авогадро мебошад. Ифодаҳои маълумро ба муодилаи (III.6) гузашта, ҳосил мекунем.

$$BU = - \frac{RT}{CN} \cdot \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.9})$$

Ин муодиларо дар намуди дигар чунин навиштан мумкин аст:

$$UC = \frac{RT}{N} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \frac{1}{B}$$

UC ба миқдори моддае (m) ки дар як сония аз сатҳи 1 см^2 диффузия шудааст баробар аст. Он гоҳ:

$$m = - \frac{RT}{N} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \frac{1}{B} \quad (\text{III.10})$$

Муодилаи Фик барои ҳолати статсионари мувофиқи диффузии чунин навишта мешавад.

$$m = -D \cdot \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.11})$$

Тарафҳои чапи муодилаҳои III.10 ва III.11 баробар аст, тарафҳои росташро низ баробар мекунем.

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{B} = \frac{KT}{B} \quad (\text{III.12})$$

Ин муодилаи Эйнштейн мебошад. Барои зарраҳое, ки сохти кураро доранд, $B = 6\pi\eta r$ аст, он гоҳ:

$$D = \frac{RT}{N} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (\text{III.13})$$

Аз ин муодила дида мешавад, ки коэффитсиенти диффузия ба ҳарорати мутлақ мутаносиби роста буда, ба часпакии муҳит ва андозаи зарра мутаносиби чаппа мебошад. Аз сабаби он ки андозаи зарраи коллоидӣ калон аст, ҳодисаи диффузия дар маҳлулҳои коллоидӣ бисёр кам мушоҳида карда мешавад. Барои ҳамин ба амал омадани ҳодисаи диффузияро дар маҳлулҳои коллоидӣ олими англис Грэм тамоман инкор менамояд. Аз рӯи муодилаи Эйнштейн ҳангоми маълум будани D , T ва η вазни молекулавии моддаи номаълум муайян карда мешавад.

$$r = \frac{KT}{6\pi\eta D} \quad (\text{III.14})$$

Аз рӯи муодилаи (III.14) радиуси зарраро муайян намуда, вазни молекулавиро ба осонӣ муайян кардан мумкин аст.

$$M = 4 / 3\pi r^3 \gamma N \quad (\text{III.15})$$

Дар ин ҷо γ -зичии фазаи дисперсӣ мебошад. Ба андешан Перрен ва Гертсог дар асоси муайян кардани коэффитсиенти диффузияи маҳлулҳои обӣ вазни молекулавии як қатор ангиштовҳо муайян карда шудааст ва зарраҳои маҳлули обии ангиштовҳо шакли кураро доранд.

Ҷадвали III.1. Вазни молекулавии ангишторҳои гуногун, ки дар асоси коэффитсиенти диффузия ҳисоб карда шудааст

Ангишторҳо	D см ² /ша- бонарӯз	γ Г/см ³	M – таҷрибавӣ	M – назариявӣ
Арабиноза	0,540	1,6182	120	160
Қанди найшакар	0,384	1,5873	332	342
Қанди шир	0,377	1,5245	331	342
Малтоза	0,373	1,4992	336	342
Рафиноза	0,316	1,5017	553	504

Аз ҷадвал дида мешавад, ки қиматҳои дар натиҷаи таҷриба ҳосилшуда ба қиматҳои аз рӯи муодилаи Эйнштейн ҳисоб кардашуда қариб якхела мебошанд. Ин ғувоҳи он аст, ки коэффитсиенти диффузия дуруст муайян карда шудааст. Формулаи Эйнштейн ҳам дар амалия ва ҳам дар назария татбиқ карда мешавад. Дар хусуси бо роҳи таҷриба муайян кардани коэффитсиенти диффузия усулҳои зиёде пешниҳод шудааст. Аммо барои ҳамаи ин усулҳо маҳлули моддаи ҳалшаванда бо ҳалкунанда якҷоя мебошанд. Бояд ки дар байни маҳлули моддаи ҳалшаванда ва ҳалкунанда ҳудуди ҷудоқунанда мавҷуд бошад. Барои ҳамаи маҳлули моддаи ҳалшавандаро, ки бо ҳалкунанда пеш аз ҳама кардани концентратсияи моддаи ҳалшаванда хуб омехта карда, барои дуруст гузаштани диффузия онро то як вақти муайян ором гузоштан лозим аст, то ки моддаи ҳалшаванда нағз ҷудо шуда, ҳудуди муайян пайдо кунад. Сипас охира наҷунбониди концентратсияи моддаи ҳалшавандаро дар маҳлул муайян менамоем. Дар асоси ҳамаи ва истифода бурдани ҷадвали 3 коэффитсиенти диффузия ҳисоб карда мешавад. Бо усулҳои гуногун муайян кардани коэффитсиенти диффузия аз рӯи истифода бурдани асбобҳо ва усули муайян кардани концентратсияи моддаи ҳалшаванда баъди гузаштани диффузия, ором гузошта, якҷоя соат интизор шуда, баъд намуна гирифта, таҳлил мекунам. Усулҳои муайян кардани коэффитсиенти диффузия муфасссал дар фанни кимиёи физикӣ ва коллоидӣ нишон дода шудааст.

Мо ба ҳодисаи диффузия ва татбики он дар маҳлулҳои ҳақиқӣ шинос шудем. Акнун хосиятҳои хоси диффузия ва татбики онро дар системаҳои коллоидӣ дида мебароем. Сабаби диффузия дар маҳлулҳои ҳақиқӣ, дар ҳаракати гармӣ будани молекулаҳо мебошад. Дар системаҳои коллоидӣ, ба монанди маҳлулҳои ҳақиқӣ дар натиҷаи ҳаракати броунии зарраҳои фазаи дисперсӣ ба амал меояд.

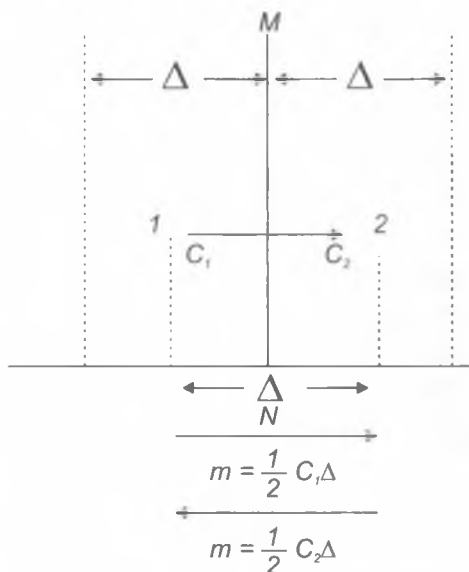
Агар дар байни ҳаракати Броунӣ ва диффузия алоқамандӣ бошад, он гоҳ дар байни қимати миёнаи квадрати проексияи ҷойивазкунии зарраҳо ва коэффитсиенти диффузия ҳамин алоқамандӣ ҷой дорад. Ҳамин вобастагиро аввал соли 1905 Эйнштейн, баъдан новобаста аз якдигар соли 1906 олими Полша Смалуховский муайян кардааст. Барои муайян намудани вобастагии $\Delta = f(D)$ -ро дар намуди кӯтоҳ аз муҳокимарониҳои Эйнштейн истифода мебарем (расми III.4).

Барои исботи вобастагӣ $\Delta = f(D)$ найчаи буриши кундалангиаш 1 см^2 , ки бо маҳлули коллоидӣ пур карда шудааст ва маҳлули дар найча бударо ба ду қабат ҷудо мекунанд, (консен-тратсияҳои қабатҳо ба C_1 ва C_2 ифода карда шудааст) дида мебароем.

Фарз мекунем, ки Δ — қимати миёнаи квадрати ҷойивазкунии проексияи бо равиши диффузия параллел буда, дар воҳиди вақт t мегузарад. Сабаби ба тарафи рост ва ҳам ба тарафи чап кӯчонидани зарраи моддаи ҳалшаванда дар ҳаракати Броунӣ мебошад. Кӯчонидан дар воҳиди вақти t ба воситаи ҳамворӣ (MN), ки дар расм нишон дода шудааст, ба тарафи рост $m_1 = \frac{1}{2} C_1 \Delta$ ва тарафи чап бошад ба $-m_2 = \frac{1}{2} C_2 \Delta$ баробар мешавад.

Аз рӯи қимати ҳарду ҷараён маълум аст, ки миқдори моддаи диффузияшуда ба воситаи ҳамворӣ (MN) аз чап ба рост дар намуди муодилаи зерин навишта мешавад:

$$m = m_1 - m_2 = \frac{1}{2} C_1 \Delta - \frac{1}{2} C_2 \Delta = \frac{1}{2} \Delta (C_1 - C_2) \quad (\text{III.16})$$



Расми III.4. Нақшае, ки вобастагии $\Delta = f(D)$ -ро мефаҳмонад

Аз рӯи расми III.4. чунин натиҷа мебарояд.

$$\frac{C_1 - C_2}{\Delta} = -\frac{dc}{dx} \quad \text{ё ин ки} \quad C_1 - C_2 = -\Delta \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.17})$$

Қимати муодилаи (III.17)-ро дар муодилаи (III. 16) гузошта, ҳосил мекунем.

$$m = -\frac{1}{2} \Delta^2 \frac{dc}{dx} \quad (\text{III.18})$$

Аз рӯи муодилаи Фик (III.4) ҳангоми $S = 1 \text{ см}^2$ будан ҳосил менавад.

$$m = -D \frac{dc}{dx} \cdot \tau \quad (\text{III.19})$$

Тарафи чапи муодилаҳои (III.18) ва (III.19) баробар буда он тарафи рости ин муодилаҳоро якҷоя намуда, ҳосил мекунем.

$$D = \frac{\Delta^2}{2\tau} \quad (\text{III. 20}) \quad \text{ё ин ки} \quad \Delta = \sqrt{2D\tau} \quad (\text{III.21})$$

Аз ин чунин хулоса бароварда мешавад, ки бузургии Δ – аз τ вобаста набуда, вале аз решаи квадрати $\sqrt{\tau}$ вобаста аст. Ба муодилаи (III.21) қимати D -ро аз муодилаи Эйнштейн (III.13) гузошта ҳосил мекунем:

$$\Delta = \sqrt{\frac{RT2\tau}{N6\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{KT\tau}{3\pi\eta r}} \quad (\text{III.22})$$

Муодилаи (III.22) муодилаи Эйнштейн-Смолуховский номида мешавад. Сведберг дурустии муодилаи Эйнштейн-Смолуховскиро ҳангоми мушоҳидаи зарраҳои золи тилло дар микроскоп қимати Δ – барои вақтҳои гуногун дар таҷриба ва назариявӣ аз рӯи муодилаи (III.22) $\Delta = \sqrt{K_1\tau}$ ҳисоб кардааст, ки он чадвали III.2 нишон дода шудааст. Дар инҷо қимати $K_1 = \frac{KT}{3\pi\eta r}$ мебошад.

Чадвали III.2. Қиматҳо аз рӯи таҷриба ва назариявӣ аз рӯи муодила барои золи тилло ҳисоб карда шудааст

Вақти мушоҳида, сония	1	2	3	4
Бузургии Δ , мк				
таҷрибавӣ	4,3	5,8	6,6	8,3
назариявӣ	4,1	5,8	7,6	8,2

Аз ин қиматҳо дида мешавад, ки Δ -и бо роҳи таҷрибавӣ ва назариявӣ ҳисобкардашуда як хела мебошанд. Боз ҳамин хел қиматҳоро барои золҳои гуногун Сведберг ва тадқиқотчиёни дигар ҳосил карда буданд.

Ба ғайр аз ин усул барои дурустии муодилаи Эйнштейн ва Смолуховскиро муайян кардан Сведберг вобастагии Δ -ро аз часпакии муҳити дисперсионӣ системаҳои коллоидӣ таҳқиқ карда, назариявӣ аз рӯи формулаи $\Delta = \sqrt{\frac{K_2}{\eta}}$ – ҳисоб кардааст

(дар ин ҷо $K_2 = \frac{KT\tau}{3\pi r}$ мебошад). Дар охир Зеддиг дурустии муо-

дилаи Эйнштейн-Смолуховский, яъне вобастагии Δ -ро аз ҳарорат ва назарияи аз рӯи муодилаи $\Delta = \sqrt{K_3 \frac{T}{\eta}}$, ки (дар ин ҷо

$K_3 = \frac{K\tau}{3\pi r}$ аст), ҳисоб кардааст. Дар тарафи рости муодила бу-

зургии (η) омадааст, ки вобастагии часпакии муҳити дисперсии системаҳои коллоидиро аз ҳарорат ифода менамояд. Дар ин ҳолат таҷриба назарияро пурра тасдиқ мекунад. Аз рӯи муодилаи Эйнштейн-Смолуховский ҳангоми маълум будани (Δ) ва қимати бузургҳои дигарро аз маълумотнома гирифта, адади Авогадро муайян карда мешавад. Перрен ҳангоми омӯхтани суспензияи гуммигут аз рӯи қиматҳои маълумгардида Δ -ро ва дар асоси он адади Авогадроро муайян кардааст, ки баробари $6,8 \cdot 10^{23}$ мебошад. Ин адад ($6,02 \cdot 10^{23}$) бо роҳҳои дигар муайянкардашуда қариб як хел мебошад. Аҷоибот дар он аст, ки Перрен адади Авогадроро на танҳо аз рӯи ҳаракати пешравандаи зарраҳои коллоидӣ, балки аз рӯи ҳаракати чархзанандаи зарраҳои коллоидӣ ҳангоми истифода бурдани муодилаи Эйнштейн (III.23)

$$\phi = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{\tau}{4\pi nr^3}} \quad (\text{III.23})$$

ҳисоб кардааст, ки баробари $6,5 \cdot 10^{23}$ мебошад.

Таҳқиқотҳои дар бораи ҳаракати Броунӣ ва диффузия дар системаҳои коллоидӣ гузаронидашуда на танҳо барои фаҳмидаи табиати системаҳои дисперсӣ, балки барои муайян кардани алоқамандӣ аз нуктаи назарияи молекулавӣ-кинетикии системаҳои дисперсӣ бо системаҳои молекулавӣ мебошад. Ин алоқамандӣ дуруст будани назарияи молекулавиро як бори дигар тасдиқ мекунад. Корҳои Эйнштейн ва Смолуховский дар бораи назарияи ҳаракати Броунӣ мавҷуд будани молекуларо тасдиқ намуд, ки дар он давра бахусус саволҳои зиёде дар бораи ба табири ҳақиқӣ мавҷуд будани молекула инкор карда мешуд. Тарифдорони ин гуна ақида Вилгелм Оставлд ва дигар намоёнҳои мактабҳои энергетикӣ ҳамон давра буданд, ки ба мафҳуми молекула ҳисси нобоварӣ доштанд.

Ҳамин тарик, аҳамияти назарияи ҳаракати Броунӣ аз омӯзиши системаҳои коллоидӣ шурӯъ шуда бошад ҳам, акнун ҳудуди вай ба омӯзиши васеи равандҳое, ки дар табиат ба вуқӯъ мсоҷанд, равона карда мешавад. Дар асоси ҳаракати Броунӣ бевосита исбот карда шудааст, ки ҳаракати зарраҳои коллоидии фазаи дисперсӣ дар натиҷаи таъсири ҳаракати гармии молекулаҳои муҳити дисперсионӣ ба амал меояд. Корҳои тадқиқотӣ дар бораи ҳаракати Броунӣ барои ба амал овардани назарияи флукуатсия ва тараккиёти фанни омили физикӣ ёрии калон расонидааст.

Флукуатсия – худ аз худ аз ҳолати мувозинатӣ майл кардани зичӣ, консентратсия ё ин ки параметрҳои дигар аз қимати миёнаи худ дар ҳаҷмҳои бисёр хурди системаро меноманд. Аз ҳама роҳи содатирини муайян намудани флукуатсия дар зери микроскоп ҳисоб намудани шумораи зарраҳои коллоидӣ дар фосилаи баробари вақт дар ҳаҷми бисёр ҳам хурд мебошад. Мисол, ҳангоми ҳисоб кардани адади зарраҳои золи тилло дар ҳаҷми 1000 мк^3 Сведберг қатори ададҳои зеринро нависонда аст: 1, 2, 00, 2, 0, 0, 1, 3, 2, 4, 1, 1, 2, 3, 1, 1, 1, 7, 3, 1, 1, 2, 5, 1, 1, 0, 2, 3, ...

Сведберг ҳамагӣ 518-маротиба мушоҳида кардааст. Қимати миёнаи адади зарра, ки дар ҳаҷми бисёр ҳам хурд чудо карда шудааст баробари 1,545 мебошад. Лекин дар вақтҳои алоҳида дар ҳамин ҳаҷм адади онҳо то ба сифр кам ва то ба 7 зиёд шудааст.

Мувофиқат накардани адади муайянкардашуда аз қимати миёна дар он аст, ки ҳаракати бетартибонаи Броунӣ зарраҳои коллоидӣ, дар ҳаҷми гирифташуда мумкин аст, ки беихтиёрон кам ва ё зиёд шаванд. Аз гуфтаҳои боло чунин ҳулоса бароварда мешавад, ки ҳодисаи флукуатсия баръакси ҳодисаи диффузия мебошад. Лекин ҳарду ҳам дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ба амал меоянд.

Ҳангоми диффузия баробаршавии консентратсия дар ҳаҷмҳои хурд ба амал меояд, флукуатсия бошад, баръакси диффузия дар ҳаҷмҳои хурд аз ҳолати мувозинатӣ майлқунии консентратсия мебошад.

Дар асоси конунҳои термодинамика флукуатсия чунин ҷаҳмониди мешавад, ки барои омӯзиши системаҳое, ки аз маҷмӯи элементҳои алоҳида иборат буда, дигар карда ғӯем аз рӯи конуни дуҷуми термодинамика флукуатсия хосияти омӯри дошта, барои муайян кардани системаҳое, ки миқдори зарраҳои (элементҳои) зиёд аст, татбиқ карда мешавад.

3.3. ФИШОРИ ОСМОСИ ДАР МАҲЛУЛҲОИ КОЛЛОИДИ

Фишори осмосии маҳлулҳои аз ҳад серобкардашудаи коллоидиро аз рӯи ин муодила муайян мекунанд.

$$\pi = \frac{\omega / m}{VN} RT = \nu \frac{RT}{N} = \nu KT \quad (III.24)$$

Дар ин ҷо: ω – миқдори моддаи ҳалшуда; m – массаи зарраҳо; N – адади Авогадро; V – ҳаҷми система; T – ҳарорати мутлақ; ν – консентратсияи ҳиссаӣ.

Муодилаи дигар ба монанди муодилаи Вант-Гофф фишори осмосии маҳлулҳои ҳақиқиро нишон медиҳад.

$$\pi = \frac{\omega / M}{V} RT = \frac{C}{M} RT \quad (III.25)$$

Дар ин ҷо M – вазни молекулавӣ; C – консентратсияи молярӣ моддаи ҳалшаванда.

Натиҷаи умумӣ ин шуда метавонад, ки муодилаи молекулавӣ-кинетикӣ, ки барои маҳлулҳои ҳақиқӣ татбиқшаванда аст, барои маҳлулҳои коллоидӣ ба шарте, ки вазни молекулавӣ бо нисбати ҳиссаӣ иваз карда шавад, яъне бо вазни $6,02 \cdot 10^{23}$ зарра истифода бурда мешавад. Дар ин ҳолат муодилаи молекулавӣ-кинетикӣ барои маҳлулҳои коллоидӣ татбиқшаванда мебошад.

Хусусияти хоси фарқкунандагӣ фишори осмосӣ дар маҳлулҳои коллоидӣ нисбат ба маҳлулҳои ҳақиқӣ дар он аст, ки бузургии он кам мебошад. Сабаби кам будани фишори осмосӣ дар золҳо дар он аст, ки андозаи зарраҳои коллоидӣ нисбат ба молекулаҳои алоҳида чандин маротиба калон мебошанд ва дар натиҷаи додашуда адади зарраҳои коллоидӣ нисбат ба адади молекулаҳо кам мебошад. Яқум хосияти хоси фишори осмосӣ бо

гузаштани вақт консентратсияи ҳиссавӣ тағйир ёфта, андозаи зарраи коллоидӣ калон шудан мегирад ва кимати он гуногун шуда метавонад. Мисол барои ду системаи коллоидӣ, ки фишори осмосиашон π_1 ва π_2 буда, дар ҳарорати якхела қарор доранд, чунин навишта метавонем.

$$\pi_1 = \nu_1 \frac{RT}{N} \quad (\text{III.26})$$

$$\pi_2 = \nu_2 \frac{RT}{N} \quad (\text{III.27})$$

Он гоҳ ҳангоми тақсим кардани муодилаи (III.26) ба (III.27) ҳосил мекунем.

$$\frac{\pi_1}{\pi_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2} \quad (\text{III.28})$$

Аз муодила дида мешавад, ки фишори осмосии системаҳои дисперсӣ аз рӯи консентратсияи ҳиссавӣ муайян карда мешавад ва аз табиат ва андозаи зарраи коллоидӣ вобастагӣ надорад. Ҳамин муодила кам будани фишори осмосии системаҳои дисперсиро мефаҳмонад. Сабаб дар он аст, ки зарраи коллоидӣ массаи калон дорад. Ҳангоми якхела будани консентратсияи вазнӣ вале консентратсияи ҳиссавии зарраи коллоидӣ дар ҳамон ҳаҷм нисбат ба молекулаҳои маҳлулҳои ҳақиқӣ камтар аст. Ҳаттои Томас Грэм дар бораи фишори осмосии маҳлулҳои коллоидӣ аз ин сабаб буд, ки вай осмометри аниқи ченкунанда надошт, ки фишори осмосии маҳлулҳои коллоидиро чен кунад. Барои ҳамин вай мавҷудияти фишори осмосиро дар маҳлулҳои коллоидӣ инкор намуд.

Ҳамин гуфтаҳои дар боло овардашударо ба мисол нишон медиҳем. Консентратсияи ҳиссавии золи тилло бо зарраи 1 мкм қутр, ки зол устувориашро нигоҳ дошта метавонад, дар як мл 10^{15} зарра дорад. Он гоҳ дар ҳамин шароит маҳлулҳои муқаррарӣ ҳамаи моддаҳо $6,02 \cdot 10^{23}$ молекула дар 1 л дорад ё ин ки дар 1 мл $6,02 \cdot 10^{20}$ адад мебошад. Ба ҳамин тариқ золи тилло бо консентратсияи ҳиссавӣ он қадар баланд не, тақрибан ба маҳлули 10^{-6} Н мувофиқат менамояд. Азбаски дар ҳарорати ҳолаи $KT = 4 \cdot 10^{-14}$ эрг баробар мешавад, он гоҳ фишори осмосии ҳамин маҳлул ҳамагӣ ба 40 дин/см^2 ё ин ки ба $0,0004 \text{ атм}$ ба-

робар аст. Акнун маълум шуд, ки фишори осмосии махлулҳои коллоидӣ бисёр ҳам кам буда, бе осмометри аниқ онро чен кардан имкон надорад.

Дуҷум ҳосияти ҳоси фишори осмосии лиозолҳо дар доимӣ набудани онҳо мебошад, чунки бо гузаштани вақт андозаи зарраҳои коллоидӣ тағйир ёфта меистад, яъне ҳодисаи агрегатсия дар махлулҳои коллоидӣ ҷой дорад. Барои ду системаи коллоидии дорои фазаи дисперсии якхела буда фақат аз рӯи андозаи зарраҳояшон фарқкунанда чунин навишта метавонем.

$$\frac{P_1}{P_2} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{\frac{C}{4/3\pi r_1^3 \gamma}}{\frac{C}{4/3\pi r_2^3 \gamma}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (\text{III.29})$$

Дар ин ҷо r_1 ва r_2 — радиуси зарраи системаи якум ва дуҷум ва γ — зичии фазаи дисперсӣ мебошад.

Мувофиқи муодилаи (III.29) фишори осмосӣ ду системаи якхела ба куби радиуси зарраҳои онҳо мутаносиби чаппа мебошад. Аз ин ҷо маълум мешавад, ки тағйирёбии ками радиуси зарраҳо ба тағйирёбии фишори осмосӣ оварда мерасонад. Баръило маълум мешавад, ки дар ин гуна шароит зиёдшавии радиуси миёнаи зарраҳо ҳангоми ба ҳамдигар часпидани онҳо ва ҳосилшавии агрегатҳои калон ва ҳисоб кардани фишори осмосӣ аз рӯи муодилаи (III.29) бисёр ҳам паст мешавад. Баръакс ҳангоми таксимшавии агрегатҳо ба зарраҳои алоҳида фишори осмосӣ зиёд мешавад. Ҳодисаи агрегатсия ва дезагрегатсия дар системаҳои коллоидӣ дар натиҷаи андаке таъсир кардан тез ба амал омада метавонад, ки ин ба тағйирёбии фишори осмосӣ оварда мерасонад. Барои ҳамин фишори осмосии лиозолҳо доимӣ набуда, ба таърихи ҳосилшавӣ вобаста аст. Бузургии кам ва доимӣ набудани фишори осмосии лиозолҳо сабаби он мешавад, ки бо воситаи осмометр чен кардани фишори осмосӣ барои муайян кардани вазни молекулавии митселаҳо ва андозаи зарраҳои коллоидиро бо усули эбуллиоскопия ва криоскопия истифода бурдан ғайриимкон аст. Ҳангоми бо усули диализ тоза кардани лиозолҳо бо ҳамроҳии электролитҳои бегона, электролитҳое, ки системаро устувор нигоҳ медоранд мустаҳкамкунан-

да ном доранд аз система берун шуда, дар натиҷаи ин ҳолати устувории агрегатии система вайрон шуда, зарраҳои коллоидӣ агрегатсия шуда, қимати фишори осмосие, ки муайян карда мешавад, хато мебошад.

Ба ғайр аз ин қиматҳои осмометрӣ муайян кардани фишори осмосӣ мураккаб гардида, чунки ҳосилшави «Мувозинати мембранагӣ» ё ин ки мувозинати Доннона, ки дар натиҷаи тақсимшавии ионҳои муқобили маҳлулҳои коллоидӣ дар ячейкаи осмосӣ ва маҳлуле, ки ин ячейкаро иҳота кардаст, пайдо мешавад. Бо вучуди он усули осмометрӣ барои муайян кардани вазни молекулави моддаҳои калонмолекула, ки ҳосияти маҳлулҳои ҳақиқиро доранд, истифода бурда мешавад.

3.4. УСТУВОРИИ СЕДИМЕНТАТСИОНИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Ҳангоми дида баромадани диффузия таъсири қувваи кашиши замин ба зарраи коллоидӣ, ки массаи калон дорад, ба назар гирифта нашудааст, зеро ҳеҷ мумкин нест, ки зарраи коллоидӣ массаи калон дошта. Ҳатман дар натиҷаи таъсири қувваи майдони гравитатсионӣ зарраҳо тақсон ё ин ки седиментатсия мешаванд.

Дар натиҷаи седиментатсия дар система ҳолати устувории седиментатсионӣ ҳосил мешавад. Агар қобиляти системаҳои дисперсии баробар тақсимшавии зарраҳоро дар тамоми ҳаҷм нигоҳ дошта тавонад, ин ҳолатро системаҳои устувори седиментатсионӣ ё ин ки системаҳои устувори кинетикӣ меноманд. Бешубҳа дар бораи системаҳои устувор ё ин ки ноустувори седиментатсионӣ ғап задан дар он мавриде мумкин аст, ки агар дисперснокии системаи коллоидӣ озод ва зарраҳо дар натиҷаи ҳаракати гармӣ дар система озодона бошанд. Гурӯҳи системаҳо (мисол чанг ё ин ки суспензияи кум дар об омехта карда шудааст) аз ҷиҳати кинетикӣ ноустувор буда, зарраҳояш вазнин ва ҳаракати гармӣ барои онҳо хос нест, аз ҳамин сабаб зарраҳояшон седиментатсия мешаванд.

Баръакс системаҳои ҳастанд, ки дисперснокии баланд доранд, ба монанди газҳо ва маҳлулҳои ҳақиқӣ аз ҷиҳати кинетикӣ

тикий устувор буда, ҳаракати гармӣ барои онҳо хос аст ва зарраҳояш диффузия мешаванд.

Системаҳои коллоидӣ (аэрозолҳо, лиозолҳо) дар ҳолати мобайнӣ мебошанд.

Барои муайян кардани устувории кинетикӣ системаҳои дисперсӣ мукоиса намудани қараёни диффузия бо қараёни седиментатсионӣ усули мувофиқ мебошад.

Қараёни диффузия чи хеле, ки аз муодила (III.3) маълум аст, бо формулаи зерин ифода карда мешавад.

$$i_D = -D \frac{dc}{dx}$$

Барои ба ҳисоб гирифтани қараёни седиментатсия барои як дона зарра, ки бо суръати доимӣ тақсон шуда истодааст, қувваи соиш BU – ба қувваи ҳаракатдиҳанда (қувваи вазнинӣ) mg баробар аст. Он гоҳ чунин навишта мешавад.

$$i_c = UC = \frac{mg}{B} \cdot C \quad (\text{III.30})$$

Дар ин ҷо U – суръати седиментатсия; C – консентратсия; m – массаи эффективии зарра; g – қувваи тезшавии озод афтидани ҷисмҳо; B – коэффитсиенти соиш дар байни зарраҳои коллоидӣ ва муҳити дисперсионӣ.

Муодилаи (III.30)-ро бо муодилаи (III.3) тақсим намуда, ҳосил мекунем:

$$\frac{i_c}{i_D} = -\frac{mg}{KT} \cdot \frac{C}{dc/dx} = -\frac{V(\gamma - \gamma_0)g}{KT} \cdot \frac{C}{dc/dx} \quad (\text{III.31})$$

Дар ин ҷо V – ҳаҷми зарраҳо, γ ва γ_0 – зичии фазаи дисперсионӣ ва муҳити дисперсионӣ. Ҳангоми $\frac{i_c}{i_D} \gg 1$ – фақат седиментатсия мегузарад.

Ҳангоми $\frac{i_c}{i_D} \ll 1$ – фақат диффузия мегузарад, агар $\frac{i_c}{i_D} \approx 1$ бошад, яъне $i_c \approx i_D$ дар ин ҳолат ҳарду раванд мегузарад. Бо гузаштани вақт система ба ҳолати мувозинат меояд, ки дар ин ҳолат зарраҳои фазаи дисперсӣ нисбат ба баландӣ тақсим мешаванд. Аз муодилаи (III.31) чунин хулоса бароварда мешавад, ки

зарраҳои фазаи дисперсӣ дар тамоми ҳаҷм (ҳангоми саҳт омехта кардан), яхела паҳн мешаванд. Дар навбати аввал седиментатсия бартарӣ дорад. Раванд то ҳамон вақт давом мекунад, ки i_D ба i_C баробар шавад, яъне то ба ҳамин ҳолат омадани система $\frac{i_C}{i_D} = 1$ мешавад.

Дар ин ҳолат тақсимшавии зарраҳо ба охир расида, ҳолати мувозинат барқарор мешавад. Ҳаминро ба ҳисоб гирифта, лозим аст, ки тағйирёбии градиенти консентратсия нисбат ба баландӣ ба амал меояд. Дар натиҷа x -ро ба h иваз намуда, муодилаи (III.31)-ро чунин навишта меставонем:

$$-\frac{mg}{KT} \cdot \frac{C}{dc/dh} = 1 \quad - \text{тағйирёбандаҳояшро тақсим намуда, ҳосил мекунем.}$$

$$-\frac{dc}{C} = \frac{mg}{KT} \cdot dh \quad (\text{III.32})$$

Аз C_0 то C_h ва аз 0 то h интеграл мегирем, ҳосил мешавад.

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{mgh}{KT} = \frac{mNgh}{RT} \quad (\text{III.33}) \quad \text{ё ин ки} \quad \frac{C_0}{C_h} = e^{\frac{mgh}{KT}} \quad (\text{III.34})$$

Агар дар муодилаи (III.33) қимати консентратсия C -ро мутаносибан ба қимати фишор (P) иваз намоем, он гоҳ муодилаи барометрӣ ҳосил мешавад.

$$\ln \frac{P_0}{P_h} = \frac{mgh}{KT} \quad (\text{III.35}) \quad - \text{ин қонуни гипсометрӣ, аст ки тақ-}$$

симшавии молекулаҳои газро нисбат ба баландӣ мефаҳмонад.

Агар консентратсияи фазаи дисперсии (C)-ро мутаносибан ба қимати консентратсияи ҳиссаӣ (v) иваз намоем, муодилаи (III.33) дар намуди зайл навишта мешавад.

$$\ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{mgh}{KT} \quad (\text{III.36})$$

Аз ин муодила h -ро ёфта чунин навиштан мумкин аст.

$$h = \frac{KT \ln \frac{v_0}{v_h}}{mg} \quad (\text{III.37})$$

Он гоҳ бо ёрии ин муодила имконият пайдо мешавад, ки барои системаҳои озод дисперсия кимати h то кадом баландӣ бардоштан дар қор аст, ки консентратсия (хусусӣ ё ин ки барқаш) аз ν_0 то ν_h ё ин ки $\frac{\nu_0}{\nu_h}$ чанд маротиба кам шавад.

Дар ҷадвали (III.3) киматҳо аз рӯи муодилаи (III.37) кимати h ҳангоми $\frac{\nu_0}{\nu_h} = 2$ ва $\frac{\nu_0}{\nu_h} = 10^6$ ёфта шудааст.

Ҷадвали III.3. Камшавии консентратсия вобаста ба баландӣ барои системаҳои дисперсии гуногун

Системаҳо	Диаметри зарра мкм	Баландие (дар см), ки консентратсия кам мешавад	
		2 маротиба	10^6 маротиба
Оксиген	0,27	500000 (5 км)	10000000 (100 км)
Ҷоли тилло	1,86	215	430
Ҳамин зол	8,35	2,5	50
//—	186	$2 \cdot 10^{-5}$ (0,2мк)	$4 \cdot 10^{-4}$ (4мк)
Суспензияи гуммигут	230	$3 \cdot 10^{-3}$ (30мк)	$6 \cdot 10^{-2}$ (600мк)

Аз ҷадвал дида мешавад, ки бо зиёд шудани массаи зарра кимати h тез кам мешавад. Барои суспензияи гуммигут бо андозаи зарра 230 мкм, баланди h нисбат ба золи тилло, ки андозаи тилло 186 мкм аст, баландтар мебошад, чун ки зичии золи тилло нисбат ба зичии суспензияи гуммигут зиёд аст.

Маълум аст, ки тақсимшавии зарраи системаи монодисперсияро бо баландӣ қонуни гипсометрӣ меомӯзад. Барои системаҳои полидисперсия омӯхтани қонуни гипсометрӣ мураккаб мешавад.

Дар ҷадвали зер киматҳои таъсири ҳаракати Броунӣ ва седиментатсия ба суръати ҳаракати зарра дар системаҳои полидисперсияи золи нукра оварда шудааст.

Андозаи зарра, мк	0,1	1	10
Масофае, ки зарра дар як сония дар натиҷаи ҳаракати Броунӣ тай мекунад, мкм	10,0	3,1	1,0
Дар натиҷаи седиментатсия, мкм	0,0676	6,75	676,0

Аз муқоиса намудани суръати ҳаракати Броунӣ ва седиментатсия дидан мумкин аст, ки зарраи нукра, ки андозааш аз 0,1 мкм хурдтар аст, дар тамоми ҳаҷми система як ҳел тақсим мешавад. Андозаи зарраи нукра дар сурати аз 10 мкм калон будан тақсон мешавад. Андозаи зарраи нукра дар байни (0,1–10 мкм) буда, дар баландӣ аз рӯи қонуни гипсометрӣ тақсим мешавад.

Камшавии андозаи зарра ба вазни вай барои тақсон шудан, нисбат ба қувваи соиш кам шуда, ёрдам мекунад. Қувваи вазнинӣ барои зарраи намуди курадошта ба радиуси зарра дар дараҷаи сеюм мутаносиб аст ва қувваи соиш бошад, ба радиуси зарра дар дараҷаи як кам мешавад.

Ба сифати мисоли аёнӣ чӣ гуна андозаи зарра ба суръати тақсоншавӣ таъсир мерасонад, дар поён оварда шудааст. Суръати седиментатсияи зарраҳои намуди курашакли кварте дар об вобаста ба андозаи зарраҳои коллоидӣ.

Ҷадвали III.5. Андозаи зарраҳои коллоидӣ

Радиуси зарра, см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Суръати седиментатсия см/сон	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Вақти тақсоншавии зарра ба масофаи 1 см	31 сония	51,7 дақиқа	86,2 соат	359 рӯз	100 сол

Ба ғайр аз ин ҳангоми тақсимшавии зарраҳо ва ба ҳолати мувозинатӣ дер омадани система дақиқа хурдан, ҷунбонидан ва як хела набудани ҳарорат сабаб мешавад. Ҳисобкунӣ нишон додаст, ки тағйирёбии ҳарорат ба $0,001^\circ\text{C}$ дар давоми 1 соат ки-

фоя аст, ки седиментатсия дар системаи дисперсияш баланди золи тилло тамоман ба амал наояд.

Ба ҳамаи ин шароитҳо нигоҳ накарда, баробар тақсимшавии зарраҳо дар системаҳои дисперсӣ ва ба ҳолати мувозинатӣ омадани вай аз рӯи қонуни Гипсометрӣ чӣ қадар аниқ муайян карда шудааст. Барои исботи ин гуфтаҳо Перрен бо усули микроскопӣ баробар тақсимшавии зарраҳоро ба баландӣ дар системаи монодисперсии суспензияи гуммигут дар ҳолати мувозинатӣ омаданаш мушоҳида намуда, адади Авогадроро ҳисоб кардааст, ки баробари $6,82 \cdot 10^{23}$ мебошад.

3.5. СЕДИМЕНТАТСИЯ ВА УСУЛИ ТАҲЛИЛИ СЕДИМЕНТАТСИОНИИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСӢ

Аз рӯи мушоҳидаҳо дар суспензияи системаҳои дисперсӣ, ки аз ҷиҳати кинетикӣ ноуствор мебошанд, суръати седиментатсияшавии зарраҳои калон, ки бо ҷашми одӣ дида мешавад ва муайян намудани андозаи зарраҳо бо усули таҳлили седиментатсионӣ имконпазир мебошад. Аммо пеш аз он ки ба асоси таҳлили седиментатсионӣ шинос шавем, аввал тақсоншавии зарраҳои алоҳидаро дар мӯҳҳо мушоҳида менамоем. Тақсоншавии зарра дар натиҷаи таъсири қувваи вазнинӣ F , аз рӯи қонуни Архимед ба амал омада, чунин навишта мешавад.

$$F = V(\gamma - \gamma_0)g \quad (\text{III.38})$$

Дар ин ҷо: V — ҳаҷми зарра; γ — зичии зарраи модда; γ_0 — зичии муҳит; g — шитоби афтиши озод.

Ба тақсоншавӣ қувваи соиш муқобилият мекунад.

$$F' = Bv \quad (\text{III.38}')$$

Дар ин ҷо B — коэффитсиенти соиш дар байни зарра ва муҳит, v суръати седиментатсионии зарра мебошад.

Дар аввал зарра бо суръати баланд ҳаракат мекунад, чунки қувваи вазнинӣ нисбат ба қувваи соиш бартарии калон дорад.

Аммо бо зиёдшавии суръати ҳаракат қувваи соиш ҳам зиёд мешавад ва дар воқиди муайяни вақт қувваи вазнинӣ ва соиш ба ҳам баробар шуда, зарра бо суръати доимӣ ҳаракат мекунад.

Дар ҳолати статсионарӣ тақсон шудани зарраҳо $F = F'$ та-
рафҳои рости муодилаҳои (III.38–III.38') баробар мешаванд.

$$(\gamma - \gamma_0)g = Bu$$

Барои зарраҳои курашакл муодила намуди зайлро мегирад.

$$\frac{4}{3}\pi r^3(\gamma - \gamma_0)g = 6\pi\eta u \quad (\text{III.39})$$

Аз рӯи муодилаи (III. 39) бо осонӣ суръати седиментатсия-
яшавии зарра муайян карда мешавад.

$$U = \frac{2r^2}{9\eta}(\gamma - \gamma_0)g \quad (\text{III.40})$$

Мувофиқи муодилаи (III.40) суръати седиментатсияшавӣ аз
квадрати радиус (ё ин ки қутр)-и зарра мутаносиби роста ва аз
часпакии муҳит мутаносиби чаппа мебошад, ки ин аз $\gamma - \gamma_0$ во-
баста аст. Чӣ қадаре, ки $\gamma > \gamma_0$ бошад, тақсоншавӣ ва $\gamma < \gamma_0$
бошад, (мисол, суспензияи парафин дар об) шинокунӣ ба амал
меояд.

Аз муодилаи (III.40) ҳангоми маълум будани киматҳои η , γ ,
 γ_0 ва суръати тақсоншавӣ бо осонӣ радиуси зарра муайян карда
мешавад.

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(\gamma - \gamma_0)g}} \quad (\text{III.41})$$

Барои суспензияҳое, ки муҳиташон об ва андозаи зарраи
онҳо аз 0,1 мк то 100 мк мебошад, муодилаи (III.39) татбиқ карда
мешавад. Суспензияҳои системаҳои дисперсии андозаи зар-
раҳояшон гуногун, новобаста аз якдигар аз рӯи вазнашон
тақсон мешаванд. Дар системаҳои монодисперсӣ азбаски
суръати тақсоншавӣ ба андозаи зарра вобастагӣ надорад, ба-
робар тақсон шудан мегирад. Он гоҳ суръати тақсоншавӣ (U)
дар намуди муодила чунин навишта мешавад.

$$U = \frac{H}{\tau} \quad (\text{III.42}) \text{ андозаи зарра бошад. } r = K\sqrt{\frac{H}{\tau}} \quad (\text{III.43})$$

$$\text{Дар ин ҳо } K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\gamma - \gamma_0)g}};$$

Аз муодилаи (III.43) радиуси зарра ҳисоб карда мешавад.
Суръати седиментатсияи суспензияи системаи монодисперсӣ

дар микроскоп мушоҳида карда мешавад. Ҳангоми тақсон шудани суспензияи системаҳои полидисперсӣ аз суспензияи монодисперсӣ фарқ дар он мебошад, ки барои он ки дар як вақт зарраҳои андозаашон гуногун тақсон шаванд, дар ҳудуди тақсоншавӣ дар системаҳои полидисперсӣ қабати шусташуда пайдо мешавад.

Барои ҳамин таҳлили седиментатсионии системаҳои полидисперсӣ бо суръати муайяни зиёдшавии тақсон асос карда шудааст.

Алоқаи байни андозаи зарра ва миқдори моддаи тақсоншуда ба осонӣ муайян карда мешавад.

Миқдори тақсон P бешубҳа ба миқдори моддаи A суръати тақсон, вақти тақсон мутаносиби рост буда ва аз баландии суспензия (L) мутаносиби чаппа мебошад. Вобастагии байни қимати ин бузургӣҳо дар намуди муодила ифода шудааст.

$$P = K \frac{AU\tau}{L} \quad (\text{III.44})$$

Дар ин ҷо K – коэффитсиенти мутаносибӣ буда ба осонӣ исбот карда мешавад, ки қимати K баробари 1 аст. Дар ҳақиқат шикте ки тамоми фазаи дисперсӣ ба таги зарф тақсон мешавад

$\tau = \frac{L}{H}$ аст ва қимати τ -ро ба муодилаи (III.44) гузошта ҳосил

мекунем. $P = K \frac{AUL}{LU} = KA$. Он гоҳ дар ин ҳолат худ аз худ аён

аст, ки ҳангоми $K = 1$ будан $P = A$ мешавад.

Дар муодилаи чамъшавии тақсон қимати (U)-ро аз муодилаи (III.40) гузошта ҳосил мекунем.

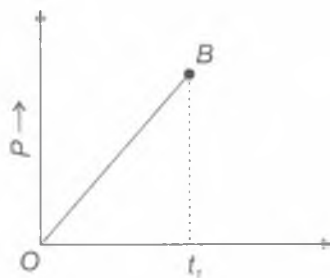
$$P = \frac{2r^2(\gamma - \gamma_0)gA\tau}{9L\eta} \quad (\text{III.45})$$

Аз ин ҷо ба осонӣ радиуси зарраи суспензия муайян карда мешавад.

$$r = \sqrt{\frac{9L\eta P}{2(\gamma - \gamma_0)gA\tau}} \quad (\text{III.46})$$

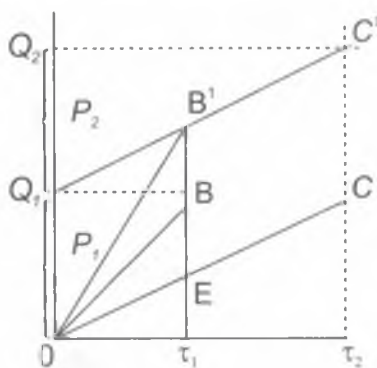
Лекин ин муодила фақат барои муайян кардани андозаи зарраҳои системаҳои монодисперсӣ истифода бурда мешавад.

Барои ҳамин ҳангоми таҳлили суспензияи системаҳои полидисперсӣ микдори такшон не, балки суръати ҷамъшавии такшон дар фосилаҳои муайяни вақт муайян карда мешавад. Ба таври дигар вобастагӣ дар байни вазни такшон (P) аз вақт муайян карда мешавад. Азбаски нақшаи $P = f(\tau)$ хати рост буда ҳаҷми седиментатсионӣ номида мешавад, бораи системаҳои полидисперсӣ, ки таҳқиқ карда мешаванд, маълумоти пурра медиҳад. Дар аввал мо ба расми III.5. шинос мешавем, ки хати седиментатсия барои системаи монодисперсӣ каҷида шудааст. Ҳамин тавр зарраҳое, ки андозаи якхела доранд, то пурра такшон шудани фазаи дисперсӣ якхела давом мекунад, ки дар намуди хати рости OB тасвир карда шудааст. Нуктаи B пурра такшоншавиро дар t_1 нишон медиҳад, яъне вақти роҳи тай намудани зарраи фазаи дисперсӣ аз баландии суспензия то тағи зарф мебошад.



III.5. Нақшаи седиментатсионии системаҳои монодисперсӣ

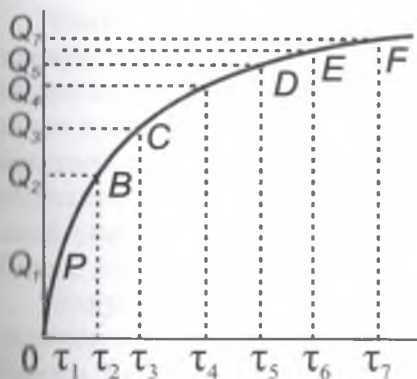
Такшоншавии суспензияе, ки ду дисперсноки аз ду қисм вазни P_1 ва P_2 бо зарраҳои радиусашон r_1 ва r_2 дар намуди ду суспензияи монодисперсӣ тасвир карда мешаванд. Нақшаи се-



Расми III.6. Нақшаи седиментатсионии суспензияи ду дисперсноки дошта

диментатсионӣ барои ин ҳел ҳолатҳо дар расми III.6. тасвир шудааст. Агар такшони зарраҳои андозаи калон бо хати рости OB ва майда доштаро бо хати рости OC ифода намоем, он гоҳ сумми хатҳои такшон шудаи ду дисперснокодштаи суспензияро бе шубҳа аз ҳисоби геометрии ҷамъ кардани ординатаи ин хатҳои рост ҳосил мешавад.

Ҳамин ҳел нақша дар расми III.6. тасвир карда шудааст.



Рисми III.7. Нақшаи седиментатсионии суспензияи полидисперсӣ

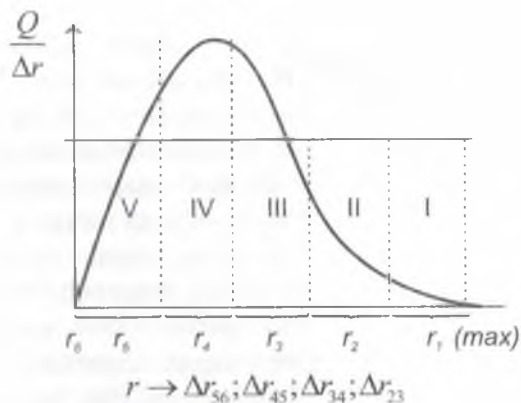
мондан онро хати шикасти $B'C'$ давом дода, дар нуктаи буриши бо ордината нуктаи Q_1 ҳосил мекунем. Онгоҳ порчаи $OQ_1 = \tau_1$ мувофиқан ба P_1 ва порчаи $Q_1Q_2 = C\tau_2$ мувофиқан ба P_2 баробар мешавад.

Ҳамин ҳел муҳокимарониҳоро барои системаи се дисперсӣ, чор дисперсӣ ва ҳоказо гуфта метавонем. Дар мавриди се дисперсӣ дар нақшаи седиментатсионӣ ду хат, чор дисперсӣ, се хат шикаст ва ғайра ҳосил мешаванд. Дар намуди умумӣ нақшаи седиментатсионӣ аз хатҳои шикастаи беҳудуд пайдо шудааст. Намуди ин гуна нақша дар расми III.7. тасвир шудааст.

Агар Q_7 нуктаи охирин дар нақшаи таҳлили седиментатсионӣ бошад, он гоҳ ба тири абсиса параллел расанда гузаронида мешавад, ки вай пурра такшоншавии фазаи дисперсиро нишон медиҳад. Яъне ҳамаи андозаҳои зарраҳо аз $r_{(\min)}$ то $r_{(\max)}$ дохил мешаванд, ки ин порча (OQ_7) баробари 100% қабул карда мешавад. Агар вазни ҳамаи такшонро ҳамин порча (OQ_7) ташкил надиҳад, он гоҳ дар хатҳои шикастаи алоҳидаи он қисмҳои алоҳидаи радиусҳои зарраҳоро ифода мекунанд, вазни порчаҳои алоҳидагиро муайян мекунем.

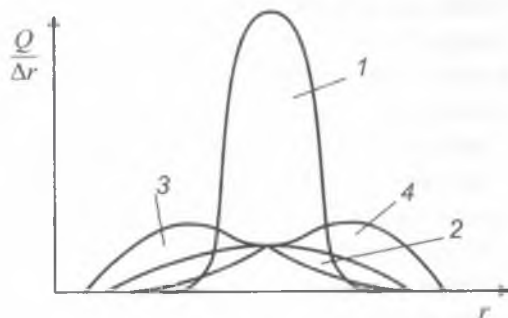
Хати шикасти $O'B'C'$ нуктаи абсиса B' ва C' дар нақшаи ҷамъбастии такшон нишон дода шуда, вақти пурраи такшоншавии зарраҳои калон ва майда τ_1 ва τ_2 -ро муайян карда ва ба осонӣ аз муодилаи (III.46) радиуси зарраҳои калон ва майда ҳисоб карда мешавад.

Аз рӯи нақшаи такшоншавӣ на танҳо радиуси зарраҳои суспензияро, инчунин миқдори қисмҳои боки-



Расми III.8. Сохтани нақшаи тақсимшавии дифференсиалии зарраҳо

Нақшаи тақсимшавии зарраҳоро аз рӯи радиусашон сохта, вазни ҳар як порчаро ба фарқи радиуси зарраҳо тақсим намудан лозим аст. Мисол: $\frac{Q_5}{\Delta r_{56}}$ қиматашро ба тири ордината мегузорем, ба тири абсиса бошад, фарқи радиуси зарраҳоро гузошта, нақшаи тақсимшавӣ (дифференсиалӣ), зарраҳои системаи дисперсиро аз радиусашон месозем, ки дар расми III.8. нишон дода шудааст.

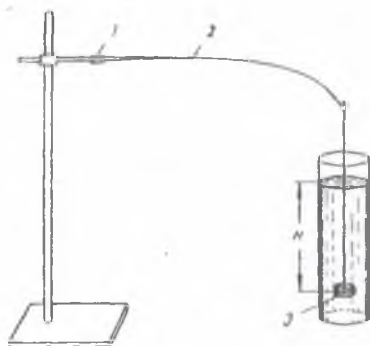


Расми III. 9. Нақшаи тақсимшавӣ (дифференсиали)-и муқаррарӣ: 1) системае, ки қариб ба системаи монодисперсӣ монанд аст; 2) системаи паҳншудатарини полидисперсӣ; 3, 4) системаҳое, ки бештарашро зарраҳои хурдтар дар якҷоягӣ бо зарраҳои калон ташкил медиҳад

Нақшаи тақсимшавӣ (дифференсиалӣ) яке аз маълумотҳои асосиро дар бораи системаҳои дисперсӣ дода метавонад. Чӣ қадаре ки радиусҳо дар нақшаи таҳлили седиментатсионӣ фарқи калон дошта бошанд, дар нақшаи тақсимшавии (дифференсиалӣ) максимуми баланд ҳосил мекунад, ки ин аломати системаи монодисперсӣ мебошад (расми III.9). Баръакс агар нақшаи тақсимшавӣ (дифференсиалӣ) ёзонида шуда бошад ва максимум паст бошад, ин аломати системаи полидисперсӣ мебошад.

Акнун ба тариқи кӯтоҳ усулҳои, ки дар таҷриба барои таҳлили седиментатсионӣ истифода бурда мешаванд, дида мебароем. Бо усули баркашидани тақшони ҷамъшаванда дар тарозу ва таҳлили седиментатсионӣ муайян намудани суръати ҳаракати зарраҳо мебошад.

Барои ба ин мақсад расидан муҳаққиқони гуногун тарозуҳои сохташон гуногуни седиментатсиониро пешниҳод менамоянд, ки аз ҳама пахншудатаринашон тарозуи седиментатсионии шаклаш оддӣ мебошад, ки онро соли 1936 Н. А. Фигуровский пешниҳод намудааст (расми III.10).



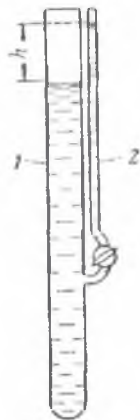
Расми III.10. Седиментометр, ки аз ҷониби Н. А. Фигуров пешниҳод шудааст: 1 – нигоҳдорандаи штатив; 2 – шпис; 3 – тақсимча

Усули дигари мушоҳида кардани седиментатсияи системаҳои полидисперсиро соли 1918 Вигнер пешниҳод намудааст. Усули Вигнер дар ҳен кардани фишори гидростатистикӣ сутуни суспензия асос карда шудааст. Ҳангоми тақшоншавии зарраи фишори дисперсӣ дар седиментометр тағйирёбии фишори гидростатикӣ ба амал меояд, ки онро ҳен мекунад.

Седиментометри Вигнер (расми III.11) аз ду найчаи кутрашон гуногун ба воситаи чумак бо ҳам пайванд мебошанд. Ҳангоми маҳкам будани чумак дар найчае, ки кутраш калон аст, маҳлули суспензия андохта шудааст. Дар найчаи кутраш борик бошад, маҳлули муҳити дисперсиониро илова намуда, баъд чумакро мекушоянд. Дар аввал баландии моеъи дар найчаи кутраш борик буда, нисбат ба найчаи кутраш калон баландтар мебошад. Қимати миёнаи зичии суспензия аз зичи маҳлули муҳити дисперсӣ зиёд аст ва ҳангоми кушодани чумак тақсоншавии зарраи фазаи дисперсӣ ба амал меояд. Дар натиҷа зичии суспензия кам шудан мегирад. Он қариб ба зичии маҳлули муҳити дисперсӣ баробар шуда, фарқияти сатҳи моеъҳои дар найчаҳо буда кам шудан мегирад. Баъдан вобастагии h -ро аз вақти санҷидашуда муайян карда, дар асоси қиматҳои гирифташуда нақшаи таҳлили седиментатсиониро мекашанд. Дар асоси нақшаи таҳлили седиментатсионӣ, ки дар боло нишон дода шудааст, радиуси зарраҳои системаҳои полидисперсиро ҳисоб мекунанд. Дар охир ҳулоса карда, маҳдудиятҳои истифодабарии таҳлили седиментатсиониро нишон додан мумкин аст.

Якум муодилаи (III.39) танҳо барои суспензияҳои истифода мешавад, ки зарраҳои он ҳатман шакли кураро дошта бошанд. Чунки таъсирнокӣ ё ин ки радиуси эквивалентӣ фақат дар зарраҳои курагӣ дида мешаванд.

Дуум аз рӯи муодилаи (III.39) радиус дар ҳама ҳолат муайян карда мешавад, ки зарраҳо солвататсия нашуда бошанд. Дар сурати хурд будани радиуси зарраҳо иштибоҳ мумкин аст. Ба ҷои радиуси ҳақиқии зарра радиуси зарраи солвататсияшударо муайян мекунем.



Расми III.11. Седиментометри Вигнер:
1 – найча барои суспензияҳо; 2 – найча барои муҳити дисперсӣ

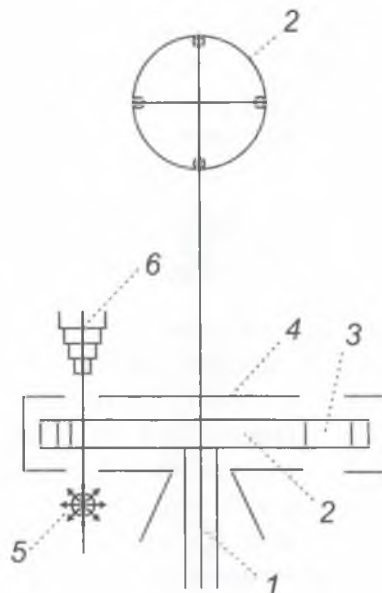
Сеюм таҳлили седиментатсионӣ фақат дар ҳамон мавриде гузаронида мешавад, ки зарраҳо дар алохидагӣ тақшон шаванд (Ҳамон вақте ки концентратсияи фазаи дисперсӣ калон набояд). Чунки агрегат ҳосил шуданаш мумкин аст.

3.6. УЛТРАСЕНТРИФУГИРОНӢ ВА ТАТБИҚИ ОН БАРОИ ТАҲЛИЛИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСИОНӢ

Чӣ хеле ки гуфта гузаштем, дар натиҷаи таъсири майдони гравитатсионӣ фақат зарраҳои калон тақшон мешаванд. Зарраҳои коллоидии андозаашон 1–5 ммк дар натиҷаи таъсири қувваи кашиши замин седиментатсия намешаванд, ё ин ки кам седиментатсия мешаванд. Мувофиқи мисоле, ки дар саҳифаи 14 омадааст, зарраҳои кварце бо радиуси 10^{-5} см (0,1 мк) 1 см роҳро дар 86,2 соат тай кардаанд. Дар ин ҷо майдони центрифуга нисбат ба майдони гравитатсионӣ бисёр ҳам ҷарҳзании калон дошта, тезшавии қувваи кашиши замин 100–1000 маротиба зиёд мешавад ва маҷбур менамояд, ки зарраи коллоидӣ тақшон шавад. Мисоли мушаххас дар майдони қувваҳои марказгурез бо тезшавии 10^5 ҷарҳ мезанад, суспензияи кварси тақшоншуда, ки масофаи 1 см-ро дар 82,6 соат тай намударо дар 3 сония тай мекунад. Истифодабарии центрифугаро барои муайян кардани андозаи зарраи коллоидӣ якумин маротиба соли 1910 А. В. Думанский пешниҳод намудааст.

Олими Шведсия Сведберг ақидаҳои Думанскийро ба назар гирифта, дар қорҳои илмиаш истифода бурдааст. Ӯ як қатор сохтҳои ултратсентрифугаро барои муайян кардани андозаи зарраҳои коллоидӣ, моддаҳои калонмолекула ва сафедаҳо пешниҳод намудааст.

Сохти центрифугӣ дар расми III.12 нишон дода шудааст, ки чунин мебошад. Ба ҳаракат даровардани тири центрифуга 1, ки ба он ротор 2 ба ҷарҳ якҷоя васл шудааст, ҷойҳо барои гузоштани қювета 3, ки ба он маҳлули коллоидӣ андохта шудааст, ротори центрифуга бо суръати калон (даҳ ҳазор ҷарҳзани дар 1 дақиқа), қутри 4, ки дар ҷойҳои муайянаш тирезачаҳо буридашуда бо ҷойҳои буридашудаи ротор мувофиқ қунонида шудааст, ба тирезачаи поёнии қутри 5 манбаи рӯшноиро ҷой мекунад.

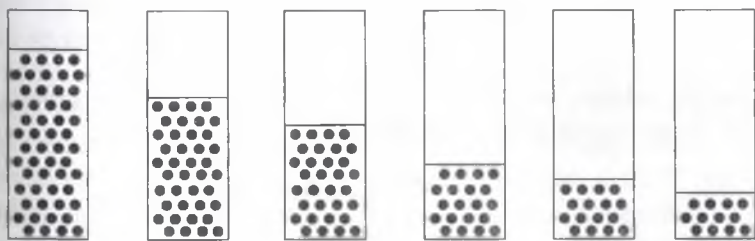


Расми III.12. Сохти асосии центрифуга: 1 – тири центрифуга; 2 – ротор; 3 – кюветаи квартсӣ; 4 – қуттӣ; 5 – манбаи рӯшноӣ; 6 – асбоби расмгирӣ

Дар тирезачаи болоӣ бошад, асбоби расмгирӣ гузошта мешавад. Ҳангоми бисёр чарх задан зичии маҳлули коллоидӣ нисбат ба зичии маҳлули муҳити дисперсионӣ зиёдтар буда, дар натиҷаи таъсири қувваи марказгурез ба музофот партофта мешавад. Дар натиҷаи он ба музофот қабати консентронидани зол ва наздик ба тири центрифуга қабати тозаии моеъ ҳосил мешавад. Дар вақти центрифугировани дар аввал қабати суспензия кам шудан мегирад, дуҷум бисёртар кам мешавад ва то ҳамаи вақте, ки зарраҳои коллоидӣ тамоман дар дохили кювета тақшон нашавад ва мувозинати седиментатсионӣ ҳосил намегардад. Бо усули расмгирӣ дар фосилаҳои муайяни вақт ҳудуди қабатҳои ҷудошударо дар музофот мушоҳида менамоем (нигаред ба расми III.13).

Дар мавриди системаи полидисперсӣ будан, ин ҳудудҳои аниқ ҳосил намегардад. Дар сурати фотометрӣ кардани ин расмҳо имконияти дидани тақсимшавии консентратсияи ғазан

дисперсий дар кювета пайдо мешавад. Ҳангоми таҳқиқ намудани тоҷҳои берангӣ тозаии сафед ҷойивазкунии худудӣ ё ин ки тақсимшавии консентратсияро дар кювета бо воситаи расмгирӣ муайян карда наметавонем. Дар ин ҳолат аз рӯи коэффитсиенти шикасти рӯшноӣ аз ҷойҳои гуногуни кювета муайян карда мешавад.



Расми III.13. Ҷойивазкунӣ худуди зол – муҳити дисперсионӣ дар кюветаҳои ултросентрифуга бо роҳи центрифуга кардан

Аз рӯи киматҳои ҳосилшуда суръати седиментатсияи зарраҳоро ҳисоб кардан, ё ин ки ҳосилшавии мувозинати седиментатсиониро муайян намудан имкон дорад. Дар асоси ҳамин дар боран он ки молекулаҳо ё ин ки зарраҳои коллоидӣ седиментатсия мешаванд, ҳулоса баровардан мумкин аст. Акнун ба таври мукамал муайян кардани андозаи зарраҳо аз рӯи суръати седиментатсия дар центрифуга дида мешавад. Барои ҳисоб кардани муодилаи умумӣ, ки ба муодилаи (III.38) монанд аст, истифода бурда мешавад. Лекин ҳангоми центрифуга ё зарра пай дар пай аз тирӣ ҷарҳзанӣ дур мешавад ва суръат зиёд шудан мегирад, дар муодилаи ултрасентрифугирони бузургии U ба $\frac{dx}{dt}$ иваз карда мешавад. Аз тарафи дигар аз механика маълум аст, ки тезшавӣ дар майдони центрифуга ба W^2x баробар аст (Дар ин ҷо W суръати кунҷӣ ва x – масофаи байни зарра ва тирӣ ҷарҳзанӣ аст). Он гоҳ бешубҳа муодилаи (III.38)-ро барои ултросентрифугиронӣ истифода бурда метавонем, ки он дар шимудӣ зайл навишта мешавад.

$$B \frac{dx}{dt} = v(\gamma - \gamma_0)W^2X \quad (\text{III.47})$$

Тағйирёбандаҳоро тақсим намуда, интеграли муайян аз x_1 то x_2 ва мувофиқан аз 0 то τ гирифта ҳосил мекунем:

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{V(\gamma - \gamma_0)W^2}{B} \int_0^\tau d\tau$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{V(\gamma - \gamma_0)W^2\tau}{B} \quad (\text{III.48})$$

Қабул карда мешавад, ки зарра шакли кураро дорад ва кимати B -ро гузошта ҳосил мекунем.

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2r^2(\gamma - \gamma_0)W^2\tau}{9\eta} \quad (\text{III.49})$$

Ин муодиларо нисбат ба r ҳал мекунем.

$$r = \sqrt{\frac{9\eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\gamma - \gamma_0)W^2\tau}} \quad (\text{III.50})$$

Бо истифодаи ин муодила ва аз рӯи ҷойивазкунии зарраҳои сферикӣ дар майдони ултрасентрифугиронӣ ба масофаи $x_2 - x_1$ дар давоми вақти τ инчунин маълум будани η , γ , γ_0 ва W ба осонӣ консентратсияи ҳиссаи ϵ ин ки вазни молекулавӣ ҳисоб карда мешавад.

Муодилаи (III.48)-ро тавре навиштан мумкин аст, ки ҳамаи бузургҳои доимии дар тарафи рости муодила буда, ҳолати таҳқиқшавии системаро фаҳмонанд.

$$\frac{\ln \frac{x_1}{x_2}}{\tau W^2} = \frac{V(\gamma - \gamma_0)}{B} = \frac{m}{B} = \text{const} \quad (\text{III.51})$$

Ифодаи $\frac{\ln \frac{x_1}{x_2}}{\tau W^2}$ — доимии седиментатсия ном дорад ва бо ҳарфи S ишора карда мешавад.

Доимии седиментатсия ин ченаки седиментатсияшавии системаи додашударо мефаҳмонад.

Агар коэффитсиенти диффузия маълум бошад, онгоҳ аз муодилаи $D = \frac{KT}{B}$ барои диффузия ва муодилаи $S = \frac{m}{B}$ барои седиментатсияро муайян кардан, кимати B — ихтисор ва массаи m -ро ёфта, баъд концентратсияи ҳиссавӣ ё ин ки вазни молекулаи муйян карда мешавад.

Муҳимияти истифодаи ҳарду муодила дар он аст, ки системаҳос, ки зарраҳояш шакли кураро надоранд, ё ин ки зарраҳояш солвататсия шудаанд, коэффитсиенти диффузияро аниқ муайян кардан ғайриимкон аст. Барои ҳамин алокаи S ва D ҳангоми зарраи коллоидӣ сохти кура надоштан ё ин ки зарраҳояш солвататсия шудан, як хел тағйир меёбанд. Ин имконият медиҳад, ки коэффитсиенти диффузияро муайян намоем.

Андозаи зарраи коллоидӣ на танҳо аз рӯи суръати седиментатсия дар ултрасентрифуга, инчунин аз рӯи барқарор шудани мувозинати седиментатсионӣ муайян карда мешавад. Барои ин миқсад центрифугаро истифода мебаранд, ки суръати чархзании он баланд набошад (тақибан 20000 чарх задан дар як дақиқа). Ҳамин тавр дар ин шароит мувозинати седиментатсионӣ ҳосил намешавад ва концентратсияи ҳиссавӣ ё ин ки вазни молекулаи аз рӯи суръати седиментатсионӣ дар ултрасентрифуга муайян карда мешавад. Концентратсияи ҳиссавӣ ё ин ки вазни молекулаи аз рӯи ҳосилшавии мувозинати седиментатсия муайян карда мешавад, ки вай ҷавобгӯи баробар тақсимшавии зарраҳоро дар система ифода намуда, бо чӣ гуна роҳ ба ҳолати мувозинати седиментатсионӣ омадан, аз шакли зарра ва солвататсияи он вобастагӣ надорад. Ҳоло ултрасентрифугаи ҳавоие ҳаст, ки ротораш дар натиҷаи таъсири ҷараёни ҳаво ба ҳаракат медарояд.

Дар охир ҳаминро хотиррасон кардан лозим аст, ки дар шикти охир ултрасентрифуга на танҳо барои муайян кардани концентратсияи ҳиссавӣ ё ин ки вазни молекулаи ситемаҳои дисперсӣ, балки барои тоза кардан ва корҳои одӣ, ба монанди ҷудо кардани омехтаи пайвастиҳои калонмолекула дар микҳул ба қисмҳои алоҳида, ки аз рӯи андозаи молекулаҳояшон ғайрӣ мекунанд истифода мешавад.

МАЪЛУМОТ ОИДИ АДСОРЕБСИЯ. АДСОРЕБСИЯ ДАР ҲУДУДИ ЧИСМҲОИ САХТ – ГАЗ

4.1. МАФҲУМИ АДСОРЕБСИЯ

Адсорбсия гуфта, чамъ ва ғун шудани газҳо ё ин ки моддаҳои ҳалшудаеро меноманд, ки дар сатҳи фазаи моддаҳои сахт ё ин ки маҳлулҳо ба амал меояд. Газ ё ин ки моддаи ҳалшаванда, ки адсорбсия мешавад, адсорбтив ё ин ки адсорбат ном дорад. Адсорбсия ин ҳодисаи сатҳӣ мебошад ва барои омӯзиши системаҳои коллоидӣ аҳамияти калон дорад. Коагулятсияи золҳо, пептизатсияи шудан, такшонҳои коллоидӣ, тағйир ёфтани заряди зарраҳои коллоидӣ ва ба ҳамаи ҳодисаҳои дигар, аз қабили устуворӣ ва аз сатҳи адсорбент баромадани адсорбтив ва ҳоказо ба ҳодисаи адсорбсия зич алоқамандӣ доранд. Адсорбсияи газҳоро дар сатҳи ангишти фаъол дар асри XVIII Шееле омӯхта буд. Адсорбсияи моддаҳои ҳалшударо аз маҳлул соли 1785 академики рус Т. В. Ловитс омӯхта буд. Олими фаронсавӣ Соссюр соли 1814 муайян карда буд, ки моддаҳои масомадор дар сатҳашон газҳоро хеле хуб адсорбсия мекунанд ва ҳангоми адсорбсияи газҳо миқдори муайяни гармӣ хориҷ мешавад. Соссюр боз як мушоҳидаи муҳими дигаре карда буд, газҳое, ки бо осонӣ ба моеъ мубаддал мешаванд, хуб адсорбсия мешаванд. Дар охири асри XIX Гиббс назарияи термодинамикии адсорбсияро пешниҳод намудааст. Олимони амрикоӣ Ленгмюр, Брунауер, Де Бур ва олимони рус Л. Г. Гурвич, Н. А. Шиллов, М. М. Дубинин, А. В. Киселев ва дигарон дар соҳаи адсорбсия тадқиқотҳои зиёде гузарониданд. Ду намуди адсорбсия, физикӣ ва кимиёвӣ мушоҳида карда мешавад. Адсорбсияи кимиёвиро хемосорбсия меноманд. Адсорбсияи физикӣ дар натиҷаи таъсири қувваҳои Ван-дер-Валс ба амал меояд. Адсорбсияи физикӣ ҳама вақт баргарданда мебошад.

Адсорбсияи кимиёвӣ бошад, дар натиҷаи таъсири қувваҳои валентӣ ба амал меояд. Аз сабаби табиати кимиёвӣ доштанишон

онхоро адсорбсияи кимиёвӣ меноманд. Аз ин лиҳоз адсорбсияи кимиёвӣ барнагарданда мебошад. Мо ҳангоми омӯзиш фақат ба адсорбсияи физикӣ аҳамият медиҳем. Барои он ки ин намуни адсорбсия содда буда, миқдоран муайян карда мешавад. Адсорбсияи физикӣ худ аз худ ба амал меояд ва адсорбтив дар сатҳи адсорбент паҳн мешавад. Адсорбсияи моддаҳо ба монанди диффузия дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ба амал омада, сатҳи адсорбентро баробар мепӯшонад. Барои ҳар як концентратсияи адсорбтив ва муҳити ихотакардашуда мувозинати адсорбсионӣ ҳосил мешавад. Ин ба монанди он аст, ки мо обро мечӯшонем ва дар байни оби чӯшидаи стода ва буғи он мувозинат ҳосил мешавад. Маълум аст, ки чӣ қадар концентратсияи адсорбтив зиёд бошад, вай ҳамон қадар зиёдтар адсорбсия мешавад.

Боз ба мо маълум аст, ки чӣ қадар ҳарорат баланд бошад, ҳамон қадар адсорбсия кам мешавад. Барои ҳар як ҳарорат мувозинати адсорбсионии худро дорад. Таъсири ҳарорат ба адсорбсияи моддаҳо ба қоидаи Ле-Шателе-Браун мувофиқат менимояд. Дар ҳақиқат десорбсия ҳамчун раванди муқобили адсорбсия мебошад. Барои ҳамин бо зиёд кардани ҳарорат десорбсия меафзояд. Барои муайян кардани миқдори моддаи адсорбсияшуда моддаро мо бояд бо роҳи таҷриба, фишори газ ё ин ки концентратсияи адсорбтивро дар зарф то адсорбсия шудан ва баъди адсорбсия муайян намоем. Адсорбсияро аз рӯи вазнин шудани вазни адсорбент муайян мекунанд. Боз ҳаминро хотиррасон кардан лозим аст, ки аз сабаби хурд будани миқдори концентратсияи адсорбтив муайян намудани он душвор аст. Ҳангоми муайян намудани миқдори адсорбат ба ҳатогиҳо роҳи дин мумкин аст. Барои ба ҳатогиҳо роҳи надодан ҳамин ҳел адсорбентро интиҳоб менамоянд, ки дорои масома ва сатҳи фишори зиёд бошад, ки миқдори зиёди адсорбтивро фурӯ бурда ганад. Ба адсорбсияи моддаҳо андозаи сурохиҳо таъсир расонида метавонанд. Молекулаҳои, ки андозаашон калон аст, аз ин масомаҳо гузашта наметавонанд, адсорбсия намешаванд ва адсорбсияро кам нишон медиҳанд.

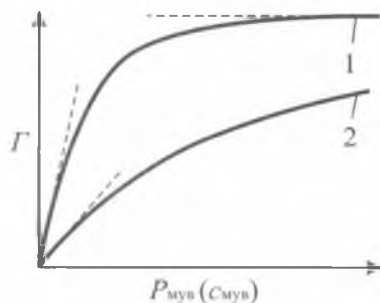
Миқдори моддаи адсорбсияшударо аз рӯи миқдори изофае, ки дар сатҳи адсорбент адсорбсия шудааст, бо молҳои ифода менамоянд. Мол/см² ва бо ҳарфи Γ — ифода карда мешавад. Агар

сатҳи адсорбент маълум набошад, онгоҳ аз рӯи вазни адсорбент муайян карда мешавад. Барои адсорбсия 1 г адсорбент гирифта шавад, дар ин ҳолат $\Gamma = \text{мол. } \Gamma^{-1}$.

Адсорбсияро бо тарики зайл фаҳмонидан мумкин аст. Вобастагии фишори (кансентратсия) мувозинатӣ аз ҳарорат ҳангоми доимӣ будани миқдори моддаи адсорбсияшуда $\Gamma = \text{const.}$ $P = f(T)$ ва $C = f(T)$ адсорбсияи изостерма номида мешавад.

Вобастагии миқдори моддаи адсорбсияшуда аз фишор (ё ин ки кансентратсияи мувозинатӣ) ҳангоми доимӣ будани ҳарорат $\Gamma = f(P)$ ва $\Gamma = f(C)$ изотермаи адсорбсия номида мешавад. Изотермаҳо ҳангоми омӯзиши адсорбсия аҳамияти калон доранд ва дар оянда мо ба омӯзиши изотермаҳо маҳдуд мешавем.

Графики изотермаро дар намуди нақша чунин тасвир намудан мумкин аст.



Расми IV.1. Намуди муқаррари изотерма. Адсорбсия дар ҳароратҳои гуногун: 1 – изотерма дар ҳарорати T_1 ; 2 – изотерма дар ҳарорати T_2 . $T_2 > T_1$

Аз рӯи график маълум аст, ки изотерма аз ду хати рост ва як хати қавбонда иборат мебошад. Хати рост дар графики изотерма вобастагии миқдори моддаи адсорбсияшавандаро ифода мекунад. Ҳангоми кам будани фишор (кансентратсия) миқдори адсорбсия мутаносиби рост мебошад, бо зиёдшавии $P(C)$ Γ -меафзояд. Ин дар аввали расми IV.1 нишон дода шудааст ва чунин маъно дорад, ки сатҳи адсорбент озод аст ва модда зиёдтар адсорбсия мешавад. Хати рости дуюм, ки ба хати кансентратсия

(фишор) параллел мебошад, микдори зиёди моддаи адсорбсияшавандаро мефаҳмонад, ки бо зиёдшавии $P(C)$ микдори адсорбсия тағйир намеёбад. Яъне аз концентратсия (P) вобаста нест ва дар сатҳи адсорбент қабати мономолекулярӣ пайдо шудааст.

Хати қаче, ки ин ду хати ростро ба ҳамдигар пайваст мекунад қисми мобайни сатҳи адсорбентро ифода мекунад. Хати рости якум боз ҳаминро мефаҳмонад, ки модда дар сатҳи адсорбент чуқуртар ҷойгир мешавад ва раванди десорбсияи вай аз сатҳи адсорбент бо қувваи зиёд ба амал меояд. Аз гуфтаҳои боло чунин бар меояд, ки ҳудуди адсорбсия аз ҳарорат вобастагӣ надорад ва бо зиёдшавии ҳарорат адсорбсия кам мешавад. Аз ин рӯ он дар графикаи изотерма пасттар ҷойгир шудааст. Микдори моддаи адсорбсияшаванда дар 1 см^2 сатҳи адсорбент ин микдори якхелаи адсорбтив адсорбсия мешавад. Намуди изотермаи адсорбсионӣ ба фигураи математикии парабола монанд аст. Дар асоси ҳамин аввал Бедеркер баъдтар Фрейндлих ифодаи математикии онро пешниҳод намуданд, ки дар намуди зерин навишта мешавад.

$$\Gamma = \frac{x}{m} = K \cdot P^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.1})$$

Дар инҷо: x – микдори молҳои моддаи адсорбсияшуда; m – массаи адсорбент; P – фишори мувозинатии газ дар сатҳи адсорбент; K ва $\frac{1}{n}$ – доимиҳо.

Барои адсорбсияи моддаҳо аз маҳлул муодилаи Бедеркер-Фрейндлих ба тариқи зайл навишта мешавад.

$$\Gamma = \frac{X}{m} = \beta \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (\text{IV.2}) \text{ дар ин ҷо } \beta \text{ — доимӣ ба кимати } K, \text{ ки}$$

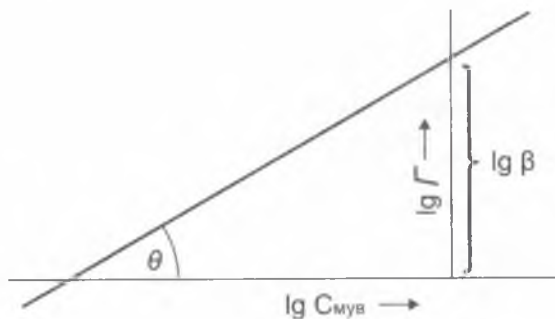
дар муодилаи (IV.1) пеш мувофиқ аст.

Дар муодилаи (IV.2) доимии β – дар ҳудуди калон тағйир меёбад маънои физикии вай дар ҳолате, ки $C = 1$ бошад, маълум мегардад. Дар он маврид β – бузургии адсорбсия ҳангоми концентратсияи мувозинатии адсорбтив 1 мол/л будан аст. Нишон-

дихандаи $\frac{1}{n}$ касрҳои дуруст буда, дараҷаи наздикшавии изотермаи адсорбсия ба ҳати ростро мефаҳмонад. Аз гуфтаҳои пештара маълум мегардад, ки намууди изотерма ба тағйир ёфтани ҳарорат бузургии коэффитсиенти β — кам шуда, аммо $\frac{1}{n}$ зиёд мешавад. Доимии муодилаи Фрейндлихро бо роҳи графикӣ ёфтан мумкин аст:

$$\lg \Gamma = \lg \beta + \frac{1}{n} \lg C \quad (\text{IV.3})$$

ки ин муодилаи ҳати рост мебошад. Қимати $\Gamma = f(C)$ дар таҷриба ёфтара логарифма гирифта, $\lg \Gamma = \lg(Cp)$ ба тири ордината $\lg \Gamma$ ва ба абсиса $\lg C$ гузашта, ҳамин ҳати ростро ҳосил мекунанад (расми IV.2). Муодилаи Бедекер-Фрейндлих аз таҷрибавӣ навишта шудааст, қимати $\frac{1}{n} = 0,2 - 1$ -ро гирифта метавонад.



Расми IV.2. Изотермаи адсорбсионӣ дар намууди логарифмӣ

$\frac{1}{n} = 0,2 - 1$ — барои адсорбсияи газҳо ва $\frac{1}{n} = 0,1 - 0,5$ — барои адсорбсияи модда аз маҳлул мебошад.

Муодилаи Бедекер-Фрейндлих барои концентратсияҳои миёна татбиқшаванда мебошад. Муодилаи аналитикӣ адсорб-

сияи моддаҳоро хубтар мефаҳмонад. Муодилаи адсорбсионӣ Ленгмюр мебошад, ки бо ин муодила шинос ҳоҳем шуд.

4.2. ТАБИАТИ ҚУВВАҲОИ АДСОРБСИОНӢ

Қувваҳои адсорбсия (қувваҳоеро, ки дар байни адсорбент ва адсорбтив таъсир мекунанд) аз рӯи табиаташон ба ду қисм ҷудо мешаванд; қувваҳои физикӣ, ё ин ки қувваҳои Ван-дер-Вaalс ва қувваҳои кимиёвӣ (ионӣ, ковалентӣ, координатсионӣ).

Қувваҳои Ван-дер-Вaalс. Таъсири қувваҳои байнимолекулавӣ дар газҳои идеалӣ ба назар гирифта нашудааст, аммо дар газҳои реалӣ Ван-дер-Вaalс таъсири ин қувваҳоро ба ҳисоб гирифта, дар муодилаи газҳои идеалӣ доимӣҳои худро барои газҳои реалӣ дохил намудааст, ки аз ҳамин сабаб қувваҳои Ван-дер-Вaalс ном гирифтааст. Доимӣҳои $\frac{a}{V^2}$ ва b -ро ба муодилаи

газҳои идеалӣ дохил карданд
$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Ба қувваҳои Ван-дер-Вaalс дохил мешаванд:

1. Таъсири молекулаҳое, ки қутби доимӣ доранд.
2. Таъсири молекулаҳо қутби доимӣ ва молекулаҳои қутби индуксионӣ дошта.
3. Молекулаҳои ғайриқутбӣ.
4. Қувваҳое, ки бандҳои гидрогенӣ ҳосил мекунанд. Қувваҳои номбаркардашуда табиати электрикӣ доранд.

Мисол моддаҳое, ки молекулаашон қутби доимӣ доранд молекулаи об, спиртҳо, фенолҳо ва ғайраҳо мебошанд.

Эҳтимол қувваҳои ориентатсионӣ зиёдтар бошанд, ба шарте ки молекула қутбнокии зиёдтар дошта бошанд.

μ – қутбнокӣ, ℓ – масофаи байни молекулаҳои заряднок, e – зарядро ифода мекунад. $\mu = \ell \cdot e$ мисол барои об ҳисоб карданӣ шавем e -заряд барои об $e = 4,8 \cdot 10^{-10}$ $\ell = 0,39 \cdot 10^{-8}$ см $\mu = 0,39 \cdot 10^{-8} \cdot 4,8 \cdot 10^{-10} = 1,86 \cdot 10^{-18}$ воҳиди электростатистикӣ.

Энергияи таъсири молекулаҳои қутбнок аз рӯи ориентатсияи онҳо муайян карда мешавад, ориентатсияшавӣ бошад дар навба-

ти худ ба ҳарорат ва энергияи таъсири байни ду молекулаҳои кутбнок вобаста аст. Потенсиали электростатистикӣ таъсири ду молекулаи кутбнок дар ҳароратҳои баланд аз рӯи формулаи зерин ҳисоб карда мешаванд.

$$u_o = -\frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{3r^6} \cdot \frac{1}{KT} \quad (\text{IV.6}) \quad \text{дар ин ҷо } \mu_1 \text{ ва } \mu_2 - \text{кутбнокии}$$

молекулаи якум ва дуюм мебошад.

K – доимии Болсман.

T – қимати мутлақи ҳарорат.

r – масофаи байни марказҳои молекулаи якум ва дуюм мебошад.

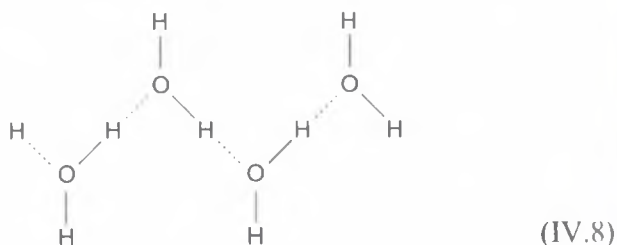
Дар ҳароратҳои паст ориентатсияи ду молекуларо чунин навиштан мумкин аст.

$$u_o = -\frac{2\mu_1^2 \cdot \mu_2^2}{23} \quad (\text{IV.7})$$

Қимати u_o – молекулаҳои озод, ки қобилияти ориентатсия шуданро доранд, ҳангоми ба якдигар таъсир кардани молекулаҳо наздик мешаванд ва аломаташ минус (–) мешавад.

Қувваи ҷозиба дар физика бо аломати минус (–) ва қувваи дофеа бо аломати плюс (+) ишора карда мешавад.

Ҳосилшавии банди гидрогенӣ дар молекулаи об чунин тасвир карда мешавад.



(IV.8)

Молекулаҳои об ба воситаи банди гидрогенӣ ба ҳамдигар пайваست шуда, ассотсиатсияҳо ҳосил мекунанд.

Қувваҳои электростатистикӣ. Мо таъсири қувваҳои ду молекулаеро, ки заряд надорад дида баромадем. Акнун ҳангоми адсорбсияшавӣ молекулаи заряднок адсорбсия мешавад ва инчунин молекулаҳои зарядноки кутбнок ба ҳамдигар таъсир ме-

кунанд. Таъсири байниҳамдигарии зарраҳои заряднок аз рӯи қонуни Кулон чунин навишта мешавад.

$$f = \frac{\ell_1 \cdot \ell_2}{\varepsilon r^2} \quad (\text{IV.9})$$

дар ин ҷо f – қувваи таъсири байни ионҳо; $\ell_1 \ell_2$ – бузургии заряди ионҳо; r – масофаи байни ионҳо, ε – доими диэлектрикӣ.

Аз рӯи қонуни Кулон ҳулосаҳои зерин бароварда мешавад.

1. Аз рӯи формула муайян аст, ки бо зиёдшавии бузургии заряди таъсири байниҳамдигарии онҳо зиёд мешавад.

2. Қувваи таъсири байнимолекулавӣ ба квадрати радиуси онҳо мутаносиби чаппа аст.

3. Таъсири қувваи байниҳамдигарии онҳо аз ҳамдигар дофъа додан ё ин ки ба ҳамдигар кашида шуда метавонад. Агар ионҳо заряди гуногун дошта бошанд, ба ҳамдигар кашида мешаванд ва агар якхела заряднок бошанд, ҳамдигарро тела мекунанд.

4.3. ҚУВВАҲОИ КОВАЛЕНТӢ ВА КООРДИНАТСИОНӢ

Табиати ин гуна бандҳо ба тариқи васеъ дар курси кимиёи органикӣ оварда шудааст. Як хусусияти хос доштани қувваҳои ковалентиро дида мебароем. Дар аввал қувваҳои ковалентӣ дар масофаи хеле хурд таъсир карда метавонанд, ин ба он водор менамояд, ки таъсири онҳо нисбат ба қувваҳои Ван-дер-Вaalс ё ин ки қувваҳои электростатистикӣ бисёр ҳам кӯтоҳ мебошад. Сабаб дар он аст, ки энергияи бандҳои ковалентӣ нисбат ба бандҳои Ван-дер-Вaalс ё ин ки электростатистикӣ зиёд мебошад. Вай ба 10 ккал/мол баробар аст. Дар қувваҳои Ван-дер-Вaalс ё электрикӣ ҳамагӣ 10 кал/мол зиёд намешавад. Сабаби асосӣ дар он аст, ки таъсири кимиёвии байни молекулаҳо аз нисоби энергияи фаъоле, ки дар молекулаҳо дода шудааст, ба амал меояд. Барои он ки молекулаҳо дар байни худ таъсир кунанд, бе чуну чаро энергияи фаъолро доро мебошад. Маҳз барои ҳамин таъсири кимиёвии байни молекулаҳо зиёд мешавад ва ин зиёдшавӣ ба ҳарорат ҳам вобастагии калон дорад. Агар ҳарорат зиёд шавад, таъсири байни молекулаҳо ҳам меафзояд.

4.4. НАЗАРИЯИ МОНОМОЛЕКУЛЯВИИ АДСОРБСИОНИИ ЛЕНГМЮР

Намудҳои гуногуни адсорбсия маълум мебошад. Адсорбсия дар сатҳи ҷисмҳои сахт ва газ. Адсорбсияи моддаҳои ҳалшуда дар сарҳади маҳлул-газ ва дар охир адсорбсияи моддаҳои ҳалшуда дар сарҳади ҷисмҳои сахт ва маҳлул. Адсорбсияи газҳо дар сатҳи ҷисмҳои сахт яке аз намудҳои содатарини адсорбсия мебошад. Барои он, ки дар раванди адсорбсия ду компонент иштирок менамояд: адсорбент ва адсорбтив, ки дар намуди газ мебошад. Барои ҳамин аз ҷиҳати назариявӣ адсорбсияро фаҳмонида ва формулаи математикии онро баровардан кулайтар мебошад. Дар адабиётҳо назарияҳои гуногуни адсорбсияи физикӣ маълум мебошад, аз ин намудҳои ба мо маълум фақат назарияи мономолекулявии адсорбсиони Ленгмюрро дида мебароем. Ин назария соли 1915 аз тарафи олими амрикоӣ Ленгмюр кашф шудааст. Ленгмюр ҳангоми пешниҳоди назарияи худ аз заминаҳои зерин истифода бурдааст.

1. Адсорбсияро фақат қувваҳои валентие, ки сарф нашудаанд, ба амал меоранд. Аммо як нуктаро ба назар гирифта даркор аст, ки ҳамаи намудҳои қувваҳои кимӣёвӣ хоҳ дар ҳодисаҳои бӯғшавӣ, кристаллизатсиявӣ, қувваи кашиши сатҳӣ ва ғайра қобилияти ҳосил кардани моддаҳои устуворро доранд.

2. Молекулаи адсорбтив дар сатҳи фаъоли адсорбент адсорбсия мешавад. Дар сатҳи адсорбент ҷойҳои фаъолнокӣ гуногун шуда метавонад. Ҳамин ҳел ҷойҳои фаъол дар кристаллҳо, қулла, теға ва кунҷҳои он мебошад. Дар ҳамаи ҷисмҳое, ки дар назар ба монанди шиша ҳамвор менамояд, дар сатҳи он қуллаҳо (ё ки баландиҳо) мавҷуд мебошад. Барои мисол сатҳи кристалли шпати карбонатӣ дорои баландиҳои 10^{-4} – 10^{-5} см-ро мебошад. Шишаи тунуки суфтакардашуда дар сатҳаш баландиҳои $3 \cdot 10^{-7}$ см дорои мебошад. Дар натиҷаи таъсири қувваи майдон дар назди ин қуллаҳо, ки ба молекулаҳо ниёз доранд, адсорбсия ба амал меояд ва молекулаҳо дар аввал дар ҳамин ҷойҳо адсорбсия мешаванд. Ҳамон марказҳои фаъоле, ки дар сатҳи кристалл ҷой доранд, аз рӯи қувваҳои майдон аз молекулаҳо нӯр мешаванд. Ба ин адсорбенте, ки дар сатҳаш марказҳои фаъоли

вакти муайян онҳо аз ҷойҳои адсорбсияшуда парида, ба ҷои нав мераванд ва дар ҷои озодшуда молекулаи нав адсорбсия мешавад. Вақти нигоҳ доштани молекула дар ҷойҳои фаъоли сатҳи адсорбент ба ҳарорат вобаста аст. Дар ҳароратҳои паст дар сатҳи адсорбент вақти зиёд нигоҳ дошта мешавад. Бо зиёдшавии ҳарорат дар ҳудуди 1000–2000 °C вақти нигоҳдории молекулаҳо ба миллион аз ҳиссаи сония баробар мешавад.

5. Аз нигоҳи Ленгмюр таъсири байни молекулаҳои адсорбтив дар сатҳи адсорбент ба назар гирифта намешавад. Ба таври дигар ғӯем, аз рӯи нуктаи назарияи Ленгмюр вақти нигоҳ доштани молекулаи гази адсорбсияшаванда дар марказҳои фаъоли адсорбент (бо он ки вай банд ҳаст ё не) вобаста нест.

Аз рӯи заминаҳое, ки Ленгмюр пешниҳод кардааст, вай муодилаи адсорбсиониро аз нуктаи назарияи молекулавӣ-кинетикӣ баровардааст.

Барои исботи муодилаи адсорбсионӣ Ленгмюр ишораҳои зеринро истифода кардааст.

μ – адади молекулаи адсорбтив, ки аз фазаи газӣ ба 1 см² сатҳи адсорбент дар 1 сония парида меояд; α – ҳиссаи молекулаҳо, ки аз фазаи газӣ парида омада дар натиҷаи таъсири қувваҳои адсорбсионӣ дар сатҳи адсорбент нигоҳ дошта мешавад.

ν – адади молекулаҳое, ки дар 1 сония аз 1 см² сатҳи сершудаи адсорбент ба фазаи газӣ бар мегардад.

θ – ҳиссаи сатҳи адсорбент, ки молекулаи адсорбтив банд кардааст, $(1 - \theta)$ – ҳиссаи озоди сатҳи адсорбент.

Онгоҳ ба ин ишораҳо фаҳмида осон аст, молекулаҳо ки аз фазаи газӣ парида омадааст дар 1 см² адсорбсияшуда ба миқдори молекулаҳое, ба ҳосили зарби ҳиссаи сатҳи озоди адсорбент ва молекулаҳои дар сатҳ нигоҳ дошташуда баробар аст.

$$n_a = \mu \alpha (1 - \theta) \quad (\text{IV.11})$$

$$n_a = \nu \cdot \theta \quad (\text{IV.12})$$

Миқдори молекулаҳои дар 1 сония аз 1 см² десорбсияшуда ба ҳосили зарби ҳиссаи бандбудаи адсорбент баробар аст. Дар ҳолати мувозинатӣ $n_a = n_d$ аст ва он гоҳ тарафҳои рост ҳам баробар мешавад.

$$\mu\alpha(1-\theta) = \nu\theta \quad (\text{IV.13})$$

$$\theta = \frac{\mu\alpha}{\nu + \mu\alpha} \quad (\text{IV.14})$$

Азбаски μ ба фишори газ мутаносиб аст $\mu = kp$ (IV.15).

$$\theta = \frac{\mu\alpha}{\nu + \mu\alpha} = \frac{\mu \frac{\alpha}{\nu}}{1 + \mu \frac{\alpha}{\nu}} \quad (\text{IV.16})$$

Мо аз рӯи муодилаи (IV.15) медонем, ки μ адади молекула, ки бо фишори газ мутаносиб аст ва дар ин ҳолат чунин алоқамандӣ ҷой дорад ва муодилаи (IV.15) ба муодилаи (IV.14) гузошта ва сурат ва махраҷро муодилаи (IV.14)-ро бо ν тақсим намуда ва $\frac{\alpha}{\nu} \cdot k$ -ро бо k_1 ишора намуда муодилаи (IV.17) ҳосил менамоем.

$$\theta = \frac{k_1 p}{1 + k_1 p} \quad (\text{IV.17})$$

Вобастагии микдори моддаи адсорбсияшавандаро дар молиҳо бо бузургии N_o — ки микдори умумии ҷойҳои фаъол дар 1 см^2 сатҳи адсорбент мавҷуд аст ишора менамоем. Аз рӯи шартҳои назари Ленгмюр медонем, ки як маркази фаъол факат як молекуларо нигоҳ дошта метавонад. Он гоҳ микдори молекулаҳои адсорбсияшуда чунин навишта мешавад $N_o \cdot \theta$.

Ба дигар воситаи микдори як моли гази адсорбсияшударо мумкин дар ин шакл нависем ΓN (N дар ин ҷо адади Авогадро аст) онгоҳ аз рӯи ҳамин гуфтаҳо чунин навиштан мумкин аст.

$$\Gamma N = N_o \cdot \theta \quad (\text{IV.18})$$

$$\Gamma = \frac{N_o \theta}{N} = \frac{N_o}{N} \cdot \theta \quad (\text{IV.19})$$

Дар инҷо $\frac{N_o}{N}$ — микдори максимали моддаи адсорбсияшаванда

бо мол дар 1 см^2 сатҳи адсорбент ифода менамояд. Мо $\frac{N_o}{N} = K_2$

ифода намуда ва қимати θ -ро аз муодилаи (IV.17) ба муодилаи (IV.19) гузошта ҳосил менамоем.

$$\Gamma = K_2 \cdot \theta = \frac{K_2 K_1 P}{1 + K_1 P} \quad (\text{IV.20})$$

Ин муодила вобастагии миқдори моддаи адсорбсияшавандаро аз фишори мувозинатӣ газ мефахмонад. Агар адсорбсия аз маҳлул ба амал оварда шавад, он гоҳ муодилаи изотермаи Ленгмюр чунин навишта мешавад.

$$\Gamma = \frac{K_2 K_1 C}{1 + K_1 C} \quad (\text{IV.21})$$

Дар баъзе мавридҳо муодилаи изотермаи Ленгмюрро дар намуди дигар ҳам менависанд. Сурат ва маҳрачи тарафи рости муодиларо (IV.20) ба K_1 тақсим намуда, K_2 -ро ба $\Gamma_{\max}$ иваз намуда, ҳосил мекунанд.

$$\Gamma = \frac{\Gamma_{\max} \cdot P}{\frac{1}{k} + P} \quad (\text{IV.22})$$

$$\frac{1}{K_1} = A - \text{кабул намуда муодилаи (IV.22)-ро дар намуди зерин менависанд:}$$

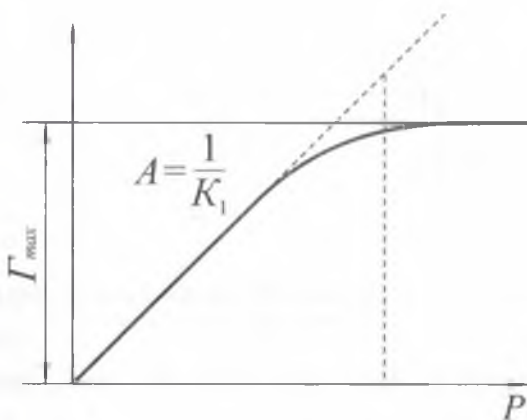
$$\Gamma = \Gamma_{\max} \frac{P}{A + P} \quad (\text{IV.23})$$

Дар муодилаи Ленгмюр ҳарду доимӣ маънои муайяни физикӣ доранд. Ба ғайр аз он муодилаи Ленгмюр изотермаи адсорбсияро хеле хуб ифода менамояд. Ҳам дар вақти кам ва ҳам зиёд будани фишори гази адсорбсияшаванда хати ростро медиҳад, ки инро аз рӯи муодилаи Бедерер-Фрейндлих муайян кардан ғайриимкон аст.

Дар ҳақиқат ҳангоми кам будани фишори гази адсорбсияшаванда аз рӯи муодилаи (IV.20) мумкин $K_1 P$ -ро ба назар нагирем, дар он сурат муодилаи (IV.20) намуди зеринро мегирад $\Gamma = K_2 K_1 P = KP$ — ки ин ба муодилаи Генри монандӣ дорад ва адсорбсия аз рӯи қонуни Генри мегузарад. Яъне ба зиёдшавии фишори газ аз рӯи хати рост адсорбсия меафзояд, ки инро мо дар саршавии изотермаи Ленгмюр мебинем, ки аз саршавии

координат мегузарад. Дар фишорҳои баланд баръакс 1 ба ҳисоб гирифта намешавад, он гоҳ муодилаи (IV.20) намуди зеринро мегирад:

$\Gamma = K_2$ ба таври дигар ғуём миқдори моддаи адсорбсияшуда аз фишори газ вобастагӣ надорад. Чӣ қадаре, ки мо фишори газро зиёд накунем, ҳудуди изотерма тағйир намесёбад ва изотерма дар намуди хати рост, ки ба тири абсисса параллел мебошад, ҳосил мешавад. Ин вобастагиро боз дигар ҳел ҳам ҷаҳмонидан мумкин аст. Ҳангоми кам будани фишори газ адсорбсия ба фишори газ дар дараҷаи якуми фишори мувозинатӣ мутаносиб аст $P(\Gamma = KP^1)$. Ҳангоми фишори баланд бошад фишори мувозинатӣ дараҷаи сифр қабул мекунад $(\Gamma = KP^0 = K)$, ҳангоми фишорҳои мобайнӣ вобастагии $(\Gamma = KP)$ фишораш дараҷаи касрӣ ҳосил мекунад, ки агар фишораш кам шавад, ба дараҷаи якум мубаддал мешавад ва агар зиёд шавад ба дараҷаи сифр баробар мешавад, ки дар ин ҳолат муодилаи Ленгмюр ба муодилаи умумии адсорбсияи Бедер-Фрейндлих мубаддал мешавад.



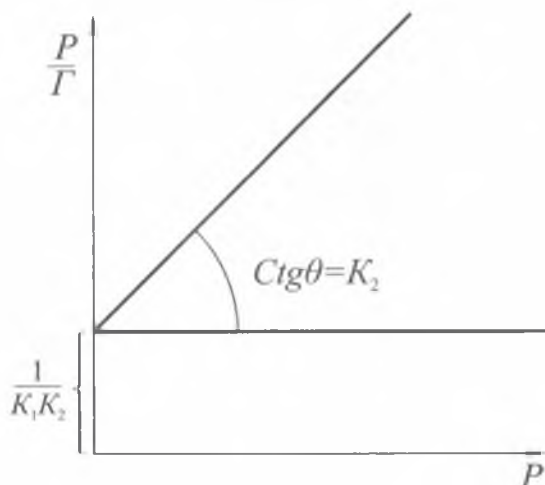
Расми IV.3. Ҳалли муодилаи Ленгмюр асимптотикӣ ва гузаронидаи расанда ба изотермаи адсорбсия

$$\Gamma = KP^n, 0 < \frac{1}{n} < 1 \text{ доимиҳои муодилаи Ленгмюр аз рӯи}$$

таҷриба ба осонӣ – муайян карда мешаванд, мо изотермаи адсорбсия сохта ва $K_2 = \Gamma_{MAX}$ қабул карда, аз рӯи ҳамин (расми IV.3) доимиҳои муодилаи Ленгмюрро меёбем ва ба изотермаи адсорбсионӣ расанда гузаронида, дар хати буриши изотермаи адсорбсионӣ қимати $A = \frac{1}{K_1}$ –ро меёбем.

$$\Gamma = \frac{K_2}{A} P = \frac{\Gamma_{MAX}}{A} P; \quad \Gamma = \Gamma_{MAX} \frac{P}{A + P}$$

Роҳи дигари муайян кардани доимии муодилаи Ленгмюр ба тариқи графикӣ мебошад (расми IV.3').



Расми IV.3'. Ҳалли муодилаи Ленгмюр гузаронидани расанда ба изотермаи адсорбсия

Аз муодилаи (IV.20) муодилаи (IV.24) ҳосил карда мешавад.

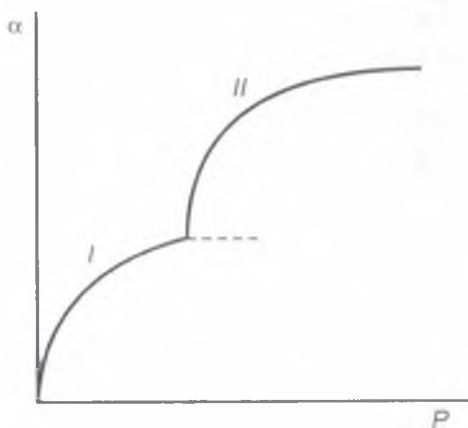
$$\frac{P}{\Gamma} = \frac{1}{K_2 K_1} + \frac{P}{K_2} \quad (\text{IV.24})$$

Муодилаи ҳосилшуда муодилаи хати рост мебошад.

$\frac{P}{I} = f(P)$ порчаи дар тири ордината буридашуда дар расми

(IV.3) ба $\frac{1}{K_2 K_1}$ – баробар мебошад $Ctg\theta = K_2$.

Қимати K_2 -ро доништа K_1 -ро ҳисоб карда меёбем. Муодилаи Ленгмюр адсорбсияи моддаҳоро хуб мефаҳмонад, дар сурате ки табиати қувваҳои адсорбсиякунанда ба табиати қувваҳои кими-
явӣ наздик бошад ва инчунин молекулаҳои адсорбсияшаванда дар сатҳи адсорбент ягон пайвастагӣ, асосиатсия ва диссоциатсия ҳосил накунад. Тасаввуротҳои назариявии адсорбсионии Ленгмюр адсорбсияи зинагиро ҳам фаҳмонида метавонад.



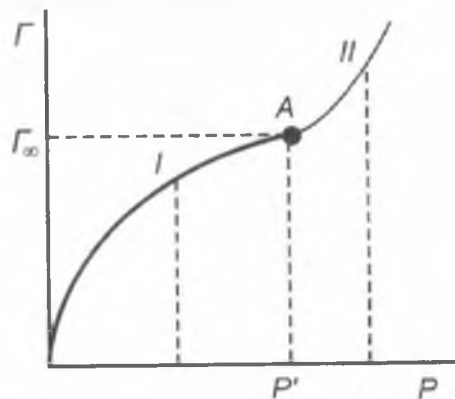
Расми IV.4. Изотермаи адсорбсияи зина ба зина

Зинаи аввали адсорбсия ин ҳамон марказҳои фаъоли адсорбенте мебошанд, ки моддаи адсорбсияшаванда адсорбсия мешавад. Дарачаи дуум марказҳои кам фаъолтарбуда, дарачаи сеюм аз дуум дида марказҳои камтар фаъол мебошад (расми IV.4), иштирок менамояд. Баъзан ҳолатҳое мешаванд, ки адсорбсияи физикиро аз рӯи назарияи Ленгмюр фаҳмонидан имкон надорад ва барои фаҳмонидани ин намуди адсорбсияи мод-

дахоро фаҳмонидан зарурати назарияи нави адсорбсионӣ, ки онро полимолекулярӣ меноманд, ба вучуд омад.

4.5. НАЗАРИЯИ ПОЛИМОЛЕКУЛАВИИ АДсорбсионӣ ВА НАЗАРИЯИ БЭТ

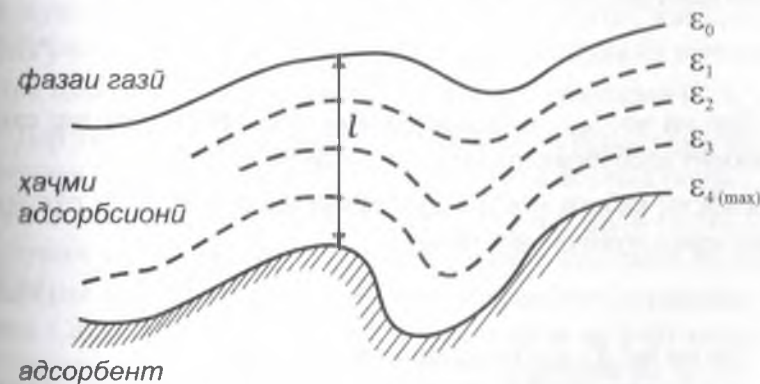
Таҷрибаҳо нишон медиҳанд ва ки изотермаи адсорбсионӣ дар расми IV.5 тасвир шудааст имконпазир мебошад. Мо дар амалия мо бо ин намуди изотермаҳо вомехӯрем, ки хати ростии дуомаш нисбат ба хати абсисса параллел бошад, пайдо намешавад ва ин намуди изотерма чунин тасвир карда мешавад.



Расми IV.5. Намуди изотермаи полимолекулави адсорбсия

Аз график маълум мешавад, ки ҳангоми адсорбсия шудани адсорбтив дар сатҳи адсорбент бо ҳосилшавии қабати мономолекулавӣ қайд намегардад. Ин намуди изотерма аз рӯи ҳодисаи конденсатсия капиларӣ фаҳмонида намешавад, чунки дар сатҳи адсорбент масомаҳо вучуд надоранд ва дар ин гуна адсорбентҳо ҳодисаи конденсатсияи капиларӣ намегузарад. Поляни соли 1915 барои ин гуна изотермаи адсорбсиониро фаҳмонидан назарияи полимолекулави адсорбсияро пешниҳод кардааст. Инро дар намуди дигар назарияи потенциалӣ ҳам меноманд. Заминаҳои асосии ин назария чунин аст:

1. Адсорбсияро фақат қувваҳои физикӣ ба амал меоваранд.
2. Дар сатҳи адсорбент марказҳои фаъол вучуд надорад ва қувваҳои адсорбсионӣ аз тамоми сатҳи адсорбент ба ҷазаи газӣ доимо қувваҳои майдон таъсир мекунад.
3. Қувваҳои адсорбсионӣ дар масофаҳои калон таъсир мекунад. Масофаи таъсири қувваҳои адсорбсионӣ нисбат ба андозаи худ молекулаҳои адсорбтив чандин маротиба зиёд мебошад. Барои ҳамин адсорбтив дар сатҳи адсорбент мавҷуд будани ҳаҷмҳои адсорбсионӣ гуфтан ҷоиш аст, ки дар онҳо молекулаҳои адсорбтив адсорбсия мешавад.
4. Таъсири қувваҳои адсорбсионӣ бо зиёдшавии масофа аз сатҳи адсорбент то масофаи ℓ — ба сифр баробар мешавад.
5. Адсорбсияи молекулаи адсорбтив аз озод будан ё набудани сатҳи вай вобаста нест. Барои ҳамин имконияти болои ҳамдигар нишастани молекулаҳои адсорбтив ба амал меояд. Ин гуна адсорбсияро адсорбсияи полимолекулавӣ меноманд.
6. Қувваҳои адсорбсионӣ аз ҳарорат вобастагӣ надоранд ва барои ҳамин ҳангоми таъсири ҳарорат ҳаҷми адсорбсионӣ тағйир намеёбад. Ин ба он муқобилият намекунад, ки бо зиёдшавии ҳарорат десорбсия меафзояд ε_0 .



Расми IV.6. Нақшае, ки ҳаҷми адсорбсионӣ қабатҳои назарияи полимолекулави ро нишон медиҳад

Дар расми IV.6 қабатҳои адсорбсионӣ аз рӯи назарияи полимолекулави адсорбсионӣ тасвир карда шудааст. Аз рӯи по-

тенсиали адсорбсионӣ ҳаминро фаҳмонидан мумкин аст, ки ҳангоми 1 мол адсорбтив (газ) аз фазаи газӣ ба қабати адсорбент ҷой иваз мекунад. Аз рӯи нақша маълум аст, ки адсорбсияи потенциали кимати максималӣ дорад. Дар ҳудуди ҳаҷми адсорбсионӣ аз фазаи газӣ дар он ҷое, ки қувваҳои адсорбсия таъсир карда наметавонад, қимати потенциали адсорбсионӣ ба сифр баробар мебошад. Дар ин ҷо ҳаминро қайд кардан лозим аст, ки аз рӯи назарияи полимолекулярӣ ℓ -ро ҳамчун функцияи сатҳи адсорбент тасаввур кардан мумкин нест. Балки онро ҳамчун ҳаҷми адсорбсионӣ фаҳмидан лозим аст $\varepsilon = f(\phi)$. Он гоҳ инро ба роҳи таҷрибавӣ ба осонӣ муайян карда мешавад. Лекин муайян намудани $\varepsilon = f(\ell)$ як қатор душворихоро ба амал меоварад. Дар ҳақиқат муайян намудани ҳаҷми адсорбсионӣ осон ва қулай мебошад. Агар кори ба амал меомадаро дар ҳароратҳои паст гузаронида шавад, дар ин ҳолат адсорбтив дар намуди моеъгӣ буда, ҳаҷмҳои адсорбсиониро пур менамояд. Дар ин шароит як миқдори хурди адсорбтив, ки дар намуди газ дар сатҳи моеъ мавҷуд аст, ба назар гирифта намешавад. Дар ин сурат, пуршавии ҳаҷмҳои адсорбсиониро дар намуди зерин тасвир намудан мумкин аст.

$$\phi = \frac{\omega}{\delta_i} \quad (\text{VI.25})$$

Дар ин ҷо: ω – миқдори баркаши адсорбтив, ки дар сатҳи адсорбент адсорбсия шудааст; δ_i – зичии конденсат.

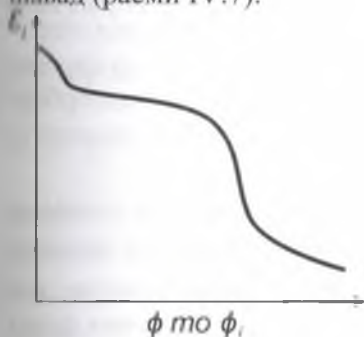
Ғафсии қабати моеъро дар ҳаҷми адсорбсионӣ аз рӯи муодилаи зерин муайян мекунад.

$$l_i = \frac{\phi_i}{S} \quad (\text{VI.26})$$

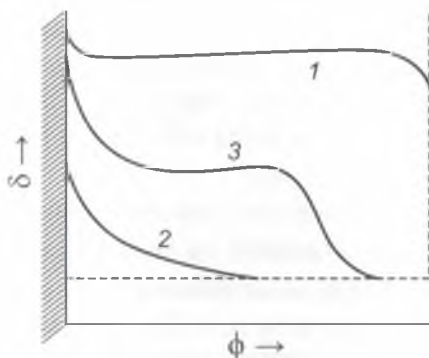
Дар ин ҷо: S – сатҳи адсорбент.

Дар ҳақиқат муайян намудани бузургии (S) вазнин мебошад ва барои муайян намудани он Поляни мафҳуми нав (ε)-ро ҳамчун функцияи $\varepsilon = f(\ell_i)$ -не, балки $\varepsilon = f(\phi_i)$ функцияи ҳаҷм истифода бурдааст. Тағйирёбии потенциали адсорбсионӣ аз та-

гиребии ҳаҷми адсорбсионӣ ба таври зерин тасвир карда мешавад (расми IV.7).



Расми IV.7. Намуди муқаррарию графики ҳароратӣ



Расми IV.8. Зичии газ дар ҳаҷмҳои адсорбсионӣ дар ҳароратҳои гуногун

Ин намуди графикҳо ба ҳарорат вобастагӣ надоранд ва барои адсорбентҳои гуногун қиматҳои ҳархела гирифта метавонанд. Назарияи полимолекулавии адсорбсия ҳаҷми гази адсорбсияшударо аз рӯи муодилаи газҳои идеалӣ фаҳмонида метавонад. Ин таври дигар ғуём адсорбсияи ҳаҷмӣ ба муодилаи газҳои идеалӣ мувофиқат мекунад. Барои ҳамин вобастагии изотерма аз ҷиҳати адсорбтив (δ) ва ҳаҷми гази адсорбсияшуда ба изотермаи гази идеалӣ $P = f(V)$ монанд аст. Нигаред ба расми IV.8.

Дар тири ордината қиматҳои δ ғузошта шудааст (ки ин дар муодилаи газҳо) мувофиқ ба P аст, дар хати абсисса бошад ϕ — ки ин монанд аст ба V дар муодилаи газҳои идеалӣ расми IV.8. Он чунин сохта шудааст. $\delta = f(\phi)$ ки тири ордината ба сатҳи адсорбент ё ин ки ҳаҷми адсорбсионии адсорбент мувофиқат мекунад. Сатҳи адсорбентро ҳамвор мешуморем ва фарз мекунем, ки дар як лаҳзаҳои кӯтоҳ қувваҳои адсорбсионӣ ба ҳаҷми адсорбсионӣ таъсир намекунад ва зичии гази адсорбсионӣ (адсорбтив) δ_0 , ин зичии фазаи газӣ мебошад. Дар ҳақиқат дар ҳаҷми адсорбсионӣ қувваи адсорбсионӣ таъсир мекунад. Таъсири вай ҳангоми ба сатҳи адсорбент наздик шудан зиёд мешавад ва дар натиҷа зичии газ дар фазаи сатҳи адсорбент

нисбат ба зичии ҳамин газ дар фазаи газияш зиёд мешавад. Ҳангоми бисёр ҳам паст будани ҳарорат қувваҳои адсорбсионӣ конденсатсияи газро ба амал оварда, ба моеъ мубаддал мешавад. Ин дар ҳамаи маврид ба амал меояд, ки ҳарорат аз ҳарорати критикӣ пасттар бошад. Дар ин ҳолат ҳамаи ҳаҷми адсорбсиониро моеъ банд менамояд ва вобастагии δ аз ϕ намуди хати 1-умро мегирад.

Ин ҳат дар ҳудуде, ки ба ҳаҷми адсорбсионӣ тааллуқ дорад хати параллелӣ ба хати ϕ баробар мешавад. Барои он ки моеъ фишурда намешавад ва дар сарҳади ҳаҷми адсорбсионӣ ва фазаи газӣ хати рост ба поён мефарояд ва зичиаш ба зичии фазаи моеъгӣ баробар мешавад. Ҳангоме ки ҳарорат дар ҳолати критикӣ баланд бошад, адсорбтив ба монанди газҳои идеалӣ рафтор мекунад, вобастагии $\delta = f(\phi)$ хати 2-юм ва дар ин ҳолат зичии газӣ адсорбтив дар сатҳи адсорбент зиёд мешавад.

Дар ҳолати 3-юм, яъне ҳарорат ба ҳарорати критикӣ наздик будан, $\delta = f(\phi)$ графики намуди 3-юмро мегирад, ки ин ба изотермаи Ван-дер-Ваалс монанд мебошад. Дар ин ҳолат як қисми адсорбтив дар намуди газӣ ва қисми дигараш дар намуди моеъгӣ дар сатҳи адсорбент адсорбсия мешавад.

Аз гуфтаҳои боло Поляни роҳи ҳисоб кардани графики ҳос $\varepsilon_i = f(\phi)$ -ро нишон медиҳад. Ҳамчун кори фишурдашавӣ 1 мол газ дар T додашуда мебошад.

$$\varepsilon_i = \int_{P_0}^{P_i} V dP$$

дар инҷо P_i — фишори буғи сершуда дар сатҳи моеъ, P_0 — фишори газ дар фазаи газӣ.

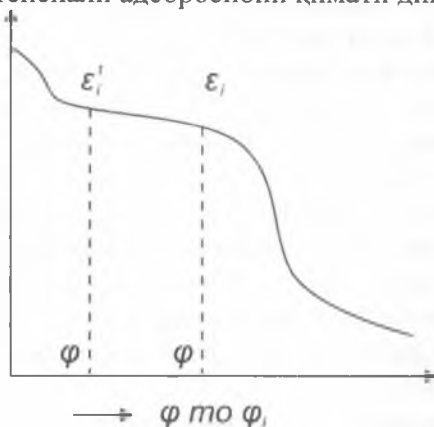
Аз рӯи муодилаи газҳои идеалӣ $PV = RT$; $V = \frac{RT}{P}$ (IV.27)

$$\varepsilon_i = \int_{P_0}^{P_i} \frac{RT}{P} \cdot dP = RT \int_{P_0}^{P_i} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_i}{P_0} \quad (\text{IV.28}) \text{ мебошад.}$$

Қимати P_i – барои бисёр моддаҳо маълум мебошад, P_o – бо роҳи таҷриба муайян карда мешавад.

Барои сохтани графики $\varepsilon_i = f(\phi)$ кадом қимати ϕ_i мувофиқ ба ε_i аст, барои ҳамин аз муодилаи $\varepsilon_i = \frac{\omega}{\phi_i}$ истифода бурда қимати ϕ_i ва ω барои як қатор қиматҳои P_o дар ҳарорате, ки аз ҳарорати критикӣ пасттар аст ва адсорбтив дар намуди моеъгӣ дар ҳаҷми адсорбсионӣ мавҷуд аст, муайян намуда, он гоҳ графики $\varepsilon_i = f(\phi)$ -ро месозем.

Дар ҳарорати дигар P_o дар тарафи рости муодилаи IV.28 бо ҷирбавандаи T маънои онро надорад, ки вобастагии $\varepsilon_i = f(\phi)$ ҳангоми тағйирёбии ҳарорат тағйирёбии потенциалро нишон медиҳад, ки потенциали адсорбсионӣ қимати дигар мегирад.



Расми IV. 9. Алоқамандӣ дар байни ε_i ва ϕ_i ҳангоми тағйирёбии ҳарорат

Дар ҳақиқат ҳангоми зиёдшавии ҳарорат аз T то T_1 ва фишори доимӣ P_o ва мувофиқи муодилаи (IV.28) қимати ε_i зиёд мешавад. Яъне ҳамин нобаробарӣ ҷой дорад $\varepsilon_i^1 > \varepsilon_i$ лекин дар T_1 адсорбтив кам адсорбсия мешавад ва миқдори (ϕ) аз рӯи

муодилаи $\phi_i = \frac{\omega}{\delta_i}$ хал карда мешавад, ки бояд қимати кам гирад

ва ин аз рӯи график фаҳмонида мешавад. Мо бо тарики кӯтоҳ ду назарияи адсорбсиониро дида баромадем. Назарияи мономолекулявии адсорбсионии Ленгмюр ва назарияи полимолекулявии Поляни, ки аз ҳамдигар фарқ мекунад. Савол ба миён меояд, ки кадоме аз ин назарияҳо дуруст аст? Ҳаминро гуфта метавонем, ки ҳарду назария маҳдудияти ҳудашонро доранд, ки ин аз табиати адсорбент ва шароити гузаронидани адсорбсия ва заминаҳои гуногун доштани онҳо вобаста мебошанд. Назарияи адсорбсионии Поляни фақат адсорбсияи физикиро мефаҳмонад. Назарияи адсорбсионии Ленгмюр бошад, ба маҳдудияти инчунин муайян адсорбсияи физикӣ ва кимиёвиро мефаҳмонад. Дар солҳои охир кӯшишҳои зиёд буд, ки ҳарду назарияро якҷоя намуда, изотермаи гуногун дар намуд як муодила ифода карда шавад. Ҳамин хел идеяро олимон Брунауэр, Эммет ва Теллер ривоч доданд ва назарияи онҳо бо номи назарияи БЭТ, ки ин ҳарфҳои аввал насаби онҳоро ифода менамояд, ба амал омадааст. Заминаҳои адсорбсионии назарияи БЭТ чунин мебошад.

1. Дар сатҳи адсорбент марказҳои фаъоли якхела мавҷуд буда, аз ҷиҳати энергетикӣ якхелаанд ва қобилияти дар сатҳи адсорбент нигоҳ доштани молекулаҳои адсорбтивро доранд.

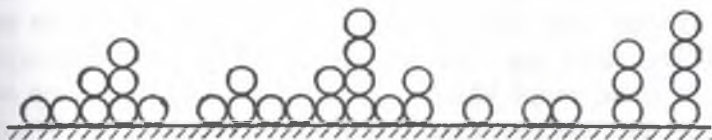
2. Барои сода кардани қабатҳои адсорбсионӣ ба назар гирифтани лозим нест, ки ҳардуи ин аз заминаҳои назарияи Ленгмюр бар меояд. Мувофиқи назарияи Ленгмюр молекулаҳои дар сатҳи адсорбент адсорбсия шуда, ба ҳамдигар таъсир наметананд.

3. Ҳар як молекулаи адсорбсияшуда барои молекулае, ки қабати дуюм ва ғайраро ба амал меорад, маркази фаъоли адсорбсионӣ шуда метавонад.

4. Пешниҳод карда мешавад, ки ҳамаи молекулаҳои дар қабати 2-юм ва қабатҳои баъдтари он дар як хел ҳолати омории қарор дошта ва дар маҷмӯъ ба ҳолати омории қабати якум монанд аст.

Ба ҳамин тарик, фазаи адсорбсиониро дар намуди сарҷамии занҷири молекулавӣ қабати якум доништан мумкин аст, ки ин

занҷирҳои молекулавӣ аз ҷиҳати энергетикӣ ба ҳам таъсир намекунанд. Ҳамаи ин заминаҳо шартан гузошта шудааст (расми IV.10). Мисол дар алоҳидагӣ назарияи БЭТ-ро қабул мекунам, ки ҳар як молекулаи моеъ ва ду молекулаи дигар ҳамсоя мебошад (яъне молекулаи боло ва поён дар занҷири молекулавӣ). Назарияи Поляни бошад, муодилаи изотермаро баровардан натавонист. Аммо назарияи БЭТ ба монанди назарияи Ленгмюр муодилаи изотермаи адсорбсиониро бароварданд, ки он намуди S-ро доро мебошад.



Расми IV.10. Нақшаи сохти полимолекулярӣ адсорбсионии назарияи БЭТ

Аз рӯи назарияи БЭТ сатҳи ҳоси адсорбент муайян карда мешавад. Мувофиқи назарияи БЭТ нуқтаи A дар изотермаи адсорбсияи ҳосилшавии қабати мономолекулавиро ифода менамояд ва ҳамӣ дар изотерма ҳосилшавии қабати полимолекулярӣро ифода мекунад.

Муайян намудани адади молекулаҳои гази адсорбсияшуда дар нуқтаи A дар 1 гр адсорбент ва дониستاني масоҳате, ки як молекула ишғол менамояд дар асоси ҳамин киматҳо сатҳи ҳоси адсорбентро муайян карда мешавад. Таҷрибаҳои муайян намудани сатҳи ҳоси адсорбент ба воситаи адсорбсияи газҳои гуногун киматҳои мусбат додааст, ки ин дуруст маънидод кардани изотермаи адсорбсиониро аз рӯи назарияи БЭТ мефаҳмонад.

4.6. КОНДЕНСАТСИЯИ КАПИЛЯРӢ

Мо ҳангоми омӯختани адсорбсияи полимолекулярӣ ба изотермас, ки шакли S-ро дорад шинос шуда будем. Адсорбсияи турккаб ҳангоми канденсатсияи капиларӣ ба амал меояд. Ба таври мукамал ин ҳодисаро дида мебароем. Конденсатсияи

капиларӣ дар сатҳи адсорбентҳое, ки масома доранд ба амал меояд. Ҳангоме, ки фишори буғҳои адсорбтив аз фишори буғи сершудаи ҳалқунанда дар ҳамон ҳамворӣ кам аст, конденсатсия шуда, дар капиларҳои адсорбент ҷамъ мешаванд.

Исботи муодилае, ки дар алоқамандии радиуси капилари бо фишори буғи сершуда конденсатсияи капелярӣ ба амал омада аст, дар расми IV.11. тасвир карда шудааст. Зарфи пушида, дар дохилаш моеъи (1) фишори буғшавии баланддошта гирифта шудааст ва дар қисми 2 болоияш тақсимча (2) васл карда шуда дар дохилаш ҳамон моеи дар поён буда андохта шудааст. Ба ғайр аз инҳо дар қисми поёнии зарфи капиларӣ (3) ба тариқи вертикалӣ, моеи дар дохили зарф мавҷудбуда гузошта шудааст. Маводи капилариро ҳамин тавр интиҳоб кардан даркор аст, ки капилар нағз тар шуда, ҳамигарӣ ҳосил шавад, ки аз рӯи он радиуси капиларро муайян карда мешавад. Радиуси капилар бояд ҳамин ҳел интиҳоб карда шавад, ки фишори моеъи дар баландӣ ва дар поёнии зарфбуда баробар шавад. Фишори буғи сершудаи моеъро дар сатҳи ҳамвор бо P_s ва дар тақсимчабуда бо P_h — ишора менамоем. Он гоҳ фишор дар ҳамгашти капилари P_h баробар мешавад $P_h = P_s - \delta gh$. Дар инҷо δ — зичии миёнаи буғ, g — тезшавии озоди афтидани ҷисмҳо. Дар тақсимча фишори моеи андохташуда сатҳи ҳамвор дорад ва ба P_s баробар аст $P_h = P_s - \delta gh$. Аммо фишори буғе, ки тақсимчаро ихота кардааст ба P_h баробар аст. Дар ин сурат $P_s > P_h$ мешавад ва он гоҳ моеъ аз тақсимча ба поён мувофиқи қонуни гипсометрии Лаплас навишта метавонем.

$$h = \frac{RT \ln \frac{P_s}{P_h}}{\mu g} \quad \text{ё ин ки} \quad \ln \frac{P_s}{P_h} = \frac{\mu g h}{RT} \quad (\text{IV.30})$$

дар инҷо μ — вазни молекулавӣ. Аз тарафи дигар моеъе, ки ба баландӣ бароварда шудааст, пурра капиларро тар мекунад ва аз рӯи ин муодила муайян карда мешавад.

$2\pi r \delta = \pi r^2 h \gamma g$ (IV.31) дар ин ҷо γ — зичии моеъ, δ — кашиши сатҳи моеъ.

$$h = \frac{2\delta}{2\gamma g} \quad (\text{IV.32})$$

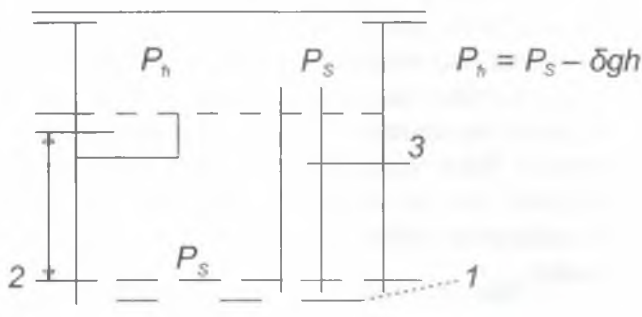


Рис. IV.11. Нақшаи фаҳмонидани алоқамандӣ дар байни фишори буғ дар сатҳи ҳамворӣ ва ҳамидаи капиларӣ ҳосил шудааст: 1 – моеъ; 2 – тақсимча; 3 – капилар

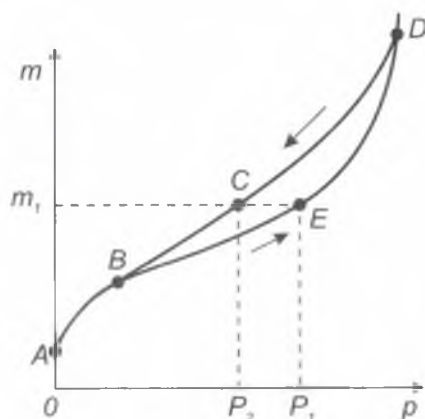
Қимати h -ро аз ин муодила ба муодилаи Лаплас гузошта, ҳосил мекунем.

$$\ell n \frac{P_s}{P_h} = \frac{Mg2\delta}{RTr\gamma g} = \frac{2\delta V_{\text{мол}}}{RTr} \quad (\text{IV.33})$$

Ин ки $P_h = P_s e^{\frac{2\delta V_{\text{мол}}}{RTr}}$ дар ин муодилае, ки В. Томсон (келвин) $V_{\text{мол}}$ баровардааст $V_{\text{мол}}$ – ҳаҷми молярии моеъро ифода мекунад.

Муодилаи Томсон ба сифати муодилаи асосӣ ҳангоми ҳисоб кардани ҳодисаи конденсатсияи капиларӣ истифода бурда мешавад. Фишори буғи моеъ P_s маълум ва радиуси капиларӣ r адсорбсияи моеъ аз рӯи муодилаи Томсон фишори P_h – ҳисоб карда мешавад. Яъне фишори буғе, ки аз P_h – баланд бошад, он гоҳ, моеъи дар капиларбуда конденсатсия мешавад. Ҳангоми маълум будани P_h ва P_s аз муодилаи Томсон радиуси капилар мӯйян ва вобаста ба радиуси капиларӣ адсорбент дурусттар интихоб карда мешавад. Чунки дар назарияи конденсатсияи ка-

пиларӣ таъсири қувваҳои махсуси сатҳӣ ба назар гирифта намешавад. Конденсатсияи капиларӣ дар натиҷаи таъсири молекулаҳои худӣ адсорбент ба амал меояд. Ибтидои ин гуфтаҳо адсорбсияи полимолекулярӣ мебошад, яъне ки адсорбсияи полимолекулярӣ дар сатҳи адсорбенте, ки масома надорад, ба амал меояд, дар конденсатсияи капиларӣ бошад, фақат дар сорбентҳое, ки масома доранд, ба амал меояд. Ҳангоми адсорбсияи конденсатсияи капиларӣ ҳодисаи Гистерезис мушоҳида карда мешавад. Яъне изотермаи адсорбсия бо десорбсия мувофиқат намекунад, ки ин ҳодисаро Ван-Бемелен ва Зигмонди пурра дар силикагел омӯхтааст ва он дар расми IV.12 нишон дода шудааст.



Расми IV.12. Гистерезис ҳангоми конденсатсияи капиларӣ

Дар тири ордината миқдори об, ки гелий фуру бурдааст ва дар тири абсисса бошад фишори мувозинатии буғ гузошта шудааст. Ҳангоми $P = 0$ силикагел дар таркибаш миқдори ками об дорад, ки дар намуди порчаи OA ифода шуда аст. Ин ҳамон оби кристаллизатсияшуда аст. Оби дар таркиби силикагелбудӣ фақат бо роҳи гарм кардан бароварда мешавад. Изотермаи адсорбсия дар қитъаи AB мебошад. Аз нуктаи B сар карда, изотермаи адсорбсия барнагарданда мебошад. Миқдори яхелан обро (ω) фишор ба P_1 — ишора менамояд. Ҳангоми обро аз таркиби сорбент баровардан ба P_c баробар аст $P_1 > P_2$. Ин дар

ҳамон вақт фаҳмо мешавад, ки мо ба хати абсисса параллел хат кашим, он гоҳ фарқи фишорро дида метавонем. Ҳодисаи Тирчамонанд дар китъаи ВСД-фаҳмонида, дар натиҷаи конденсатсияи капиларӣ ҳосил мешавад. Хатҳои ВСД ва ВЕД маълум мешавад, ки нисбат ба тири фишор кунчи худро дорад, ки аз гуногун будани капиларҳои силикогел ғангоми пур ва ё ҳолӣ шудани онҳо аз об маълумот медиҳад.

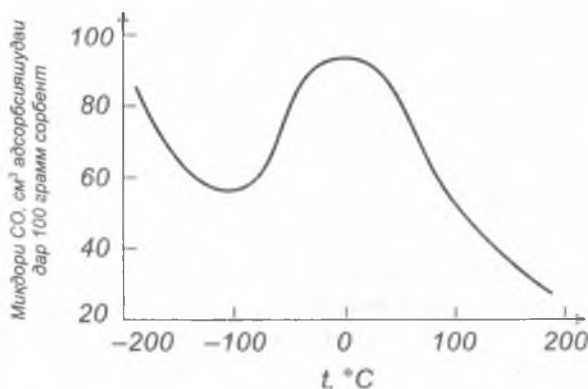
Агар мо пеш аз истифодаи сорбенти силикагел ҳавои, дар капиларҳои он ҷойгирифта тоза намоем, ҳодисаи гистерезисро мушоҳида карда наметавонем.

4.7. МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ МАФҲУМИ ХЕМОСОРБСИЯ

Дар якҷоягӣ адсорбсияи физикӣ бо адсорбсияи кимиёвӣ ба амал меояд, ки инро хемосорбсия меноманд. Аммо ҳудуди фарқкунандагӣ дар байни адсорбсияи физикӣ ва кимиёвӣ нучуд надорад. Адсорбсияи як модда дар як шароити физикӣ дар шароити дигар адсорбсияи кимиёвиро ба амал меорад. Дар бисёр мавридҳо адсорбсияи физикӣ адсорбсияи кимиёвиро ба амал меорад. Моддаи адсорбсияшуда дар сатҳи адсорбент дар натиҷаи таъсири қувваҳои физикӣ ба амал омада, банд бо адсорбент пайваست шуда, адсорбсияи кимиёвиро ба амал меорад. Адсорбсияи физикӣ аз адсорбсияи кимиёвӣ ба он фарқ мекунад, ки адсорбсияи физикӣ баргарданда буда, хусусияти махсуси ками хориҷ кардани гармиро дорад. Гармие, ки ғангоми адсорбсияи физикӣ хориҷ мешавад, ба 2–8 ккал/мол баробар мебошад. Гармие, ки ғангоми адсорбсияи кимиёвӣ ба амал меояд, ба 200 ккал/мол баробар мебошад, ки он баробари гармии реаксияи кимиёвӣ мебошад. Хемосорбсияи муқаррарӣ ғангоми ҳароратҳои баланд ба амал меояд. Хариҷаи хоси адсорбсияи физикӣ аз кимиёвӣ дар ҳамин мебошад. Адсорбсияи физикӣ ғангоми баланд шудани ҳарорат кам ва баръакс он адсорбсияи кимиёвӣ зиёд мешавад. Индешавии адсорбсияи кимиёвӣ дар он аст, ки барои ба амал омадани равандҳои кимиёвӣ дар ҳарорати муқаррарӣ, ки барои сар шудани реаксия лозим аст бо тариқи иловаи гарми кар-

да мешавад. Маҳз барои ҳамин адсорбсияи кимиёвиро адсорбсияи фаъолҳо ҳам меноманд. Адсорбсияи кимиёвиро қувваҳои валентӣ ба амал меоваранд. Дар адсорбсияи кимиёвӣ десорбсия ба амал намеояд. Агар десорбсия шавад ҳосили вай ба вайрон шудани таркиби он оварда мерасонад.

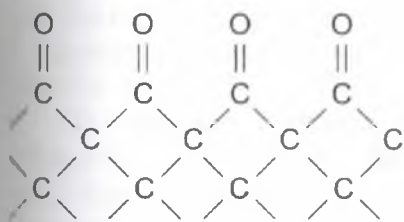
Хемосорбсия ба монанди реаксияи кимиёвӣ дар сатҳи адсорбентҳои алоҳидаи характернокбуда мегузарад. Вобастагии миқдори моддаи адсорбсияшуда аз ҳарорат характери мураккаб дорад. Инро мо дар графики тағйирёбии потенциали изобарии адсорбсияи оксиди карбон (CO) дар сатҳи адсорбенти метали палладий (Pd), ки дар расми IV.13 тасвир карда шудааст, дида метавонем. Тағйирёбии потенциали изобарии адсорбсияи CO дар сатҳи метали палладий тасвир карда шудааст.



Расми IV.13. Изобари адсорбсияи оксиди карбон дар сатҳи метали палладий

Дар ҳарорати паст фақат адсорбсияи физикӣ мушоҳида карда мешавад, ки кимати вай бо баланд шудани ҳарорат бо зудӣ паст мешавад. Дар вақти ба амал омадани ҳолати муайяни ҳароратӣ ҳосияти фаъоли адсорбсияшавӣ меафзояд, ки бо баланд шудани ҳарорат раванди хемосорбсия низ меафзояд. Дар ҳамин ҳудуд адсорбсияи кимиёвӣ ҷой дорад, чун ки дар ҳароратҳои баланд кимати адсорбсияи физикӣ бисёр кам мешавад. Дар ҳароратҳои бисёр баланд аз нав ҳодисаи камшавии адсорб-

сия мушоҳида карда мешавад, ки дар ин ҳолат вайроншавии моддаи ҳосилшуда ба амал меояд. Яъне ҳодисаи десорбсия ба амал меояд. Мисоли мукаррарии хемосорбсия адсорбсияи оксиген дар сатҳи карбон шуда метавонад. То адсорбсия дар сатҳи карбон, атомҳои карбоне вучуд дорад, ки валенташон сарф гирифтааст, ки инро аз рӯи схема дар намуди зайл тасвир кардан мумкин аст. Мавҷуд будани чунин сохт имконият медиҳад, ки оксиген дар сатҳаш адсорбсия шавад.



Ҳангоми десорбсия шудан адсорбтив дар намуди оксиген не, балки дар намуди оксиди карбон ба амал меояд. Барои он ки мустақамӣ ба атоми оксиген ва карбон нисбат ба байни худ атомҳои карбон шидтар аст, барои ҳамин қандашавӣ аз бандҳои карбонӣ ба амал меояд.

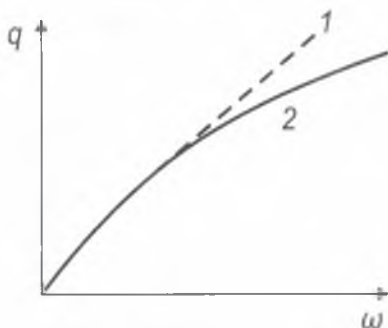
4.8. ГАРМИИ АДСОРБСИЯ

Чи хеле ки мо пештар гуфта будем, адсорбсияи физикӣ рақанди экзотермӣ мебошад. Микдори гармие, ки ҳангоми адсорбсия ҷудо мешавад, бо воситаи асбоби махсус, ки колориметр меноманд ҷен карда мешавад. Микдори гармиеро, ки адсорбтив адсорбсия шудааст, ҳангоми истифодабарии колориметр аз рӯи микдори яҳе, ки ба моеъ мубаддал шудааст, муайян менамоянд. Дар ин ҳолат ҳарорат доимӣ нигоҳ дошта мешавад ва гармии ҷудошуда барои ба моеъ табдил додани яҳ сарф мешавад.

Ҳангоми истифодабарии колориметри адиабатӣ бошад, гармии ҷудошуда бо воситаи ҳароратсанҷ ҷен карда мешавад. Метавон гуфт, ки ҷудошавии гармӣ ҳангоми адсорбсия ба таври саҳеҳ муайян ҷен карда намешавад, чунки рақанди адсорбсия дуру дароз давом мекунад ва ҷудошавии гармӣ ҳам тӯл мекашад. Ин ба гумшавии микдори ками гармӣ оварда мерасонад. Ду намуди гармии адсорбсионӣ вучуд дорад. Гармии интегралӣ ва дифференсиалӣ.

Гармии интегралӣ адсорбсия

Қимати $q_{\text{инт}}$ – гармии интегралӣ гуфта, миқдори гармии умумии ҷудошударо ҳангоми адсорбсияи адсорбтив, ки ба 1 г адсорбент рост меояд, меноманд.



Расми IV.14. Вобастагии гармии интегралӣ адсорбсия аз миқдори моддаи адсорбсияшуда; 1 – хати рости мутаносиб будани гармии адсорбсия аз миқдори модда; 2 – ҳама, ки дар натиҷаи таҷриба гирифта шудааст

$$q_{\text{инт}} = \frac{Q}{\omega} \quad (\text{IV.34})$$

дар ин ҷо Q – миқдори умумии гармии хориҷшуда дар кал, ω – миқдори адсорбент дар грамм.

Гармии интегралӣ адсорбсия аз рӯи муодилаи (IV.34) ҳисоб карда мешавад. Воҳидаш дар кал $\cdot \Gamma^{-1}$ (адсорбент). Дар назар менамояд, ки гармии интегралӣ адсорбсия ба миқдори моддаи адсорбсияшуда мутаносиби роста аст. Аммо дар амалия ин тавр шуданаш мумкин нест. Чунки дар аввал сатҳи адсорбент ҳолӣ аст ва адсорбтив зиёдтар

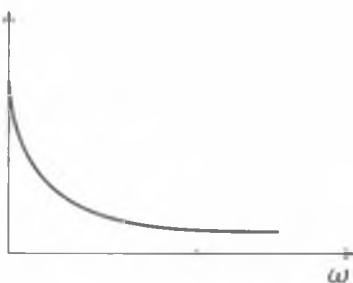
дар марказҳои фаъоли адсорбент адсорбсия мешавад ва ҳангоми пур шудани сатҳи адсорбент бо адсорбтив адсорбсия кам мешавад. Барои ҳамин вобастагии гармии адсорбсия аз миқдори адсорбтив хати рост намедихад (расми IV.14).

Гармии дифференсиалӣ адсорбсия

Фарз мекунем, ки дар вақти дода шуда миқдори муайяни модда ω адсорбсия шуда, миқдори муайяни гармӣ хориҷ мешавад. Сипас дар ҳамон шароит ва дар ҳамон ҳарорат боз изофа миқдори муайяни моддаи адсорбтив адсорбсия шуда, миқдори муайяни гармии изофа хориҷ мешавад. Гармии дифференсиалӣ адсорбсия гуфта, нисбати миқдори изофаи гармиеро, ки хориҷ шудааст, ба миқдори моддаи адсорбсияшаванда меноманд.

$$q_{\text{диф}} = \frac{dQ}{d\omega} \quad (\text{IV.35}) \quad q$$

Дигар карда гӯем, гармии дифференсиалии адсорбсия гуфти, миқдори гармиро, ки ҳангоми моддаи адсорбсияшаванда нӯфа адсорбсияшуда ба амал меояд, меноманд. Воҳиди ченаки гармии дифференсиал кал. мол⁻¹ (адсорбтив) мебошад. Вобастагии гармии дифференсиалии адсорбент аз миқдори моддаи адсорбсияшаванда (адсорбтив) чунин аст; гармии дифференсиалии адсорбсия ба пур шудани марказҳои фаъоли сатҳи адсорбент кам мешавад (расми IV.15). Тадқиқотҳои гармии адсорбсияи газҳои гуногун дар сатҳи адсорбентҳои гуногун барои муайян намудани қабати адсорбент корҳои бебаҳо мебошад.

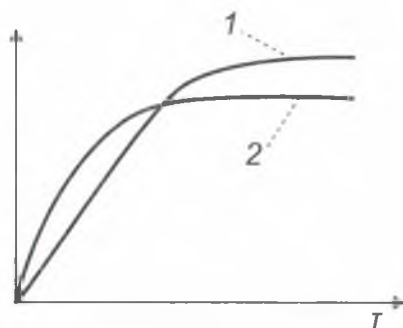


Расми IV.15. Вобастагии гармии дифференсиалии адсорбсия аз миқдори моддаи адсорбсияшуда

Суръати адсорбсия

Суръати адсорбсияи физикӣ дар сатҳи адсорбент бисёр ҳам қилон мебошад ва барои муайян намудани он душвории зиёде ру ба ру меояд. Дар бисёр мавридҳо мувозинати адсорбсия дар фосилаи 10–20 сония ба амал меояд. Аммо мо медонем, ки 90–95 % адсорбтивҳо бо адсорбентҳо дар давоми як сония пайвастии ҳосил мекунанд, суръати адсорбсия бошад, ба суръати моддаи адсорбсияшаванда, ки ба сатҳи адсорбент меояд, ба суръати диффузия баробар аст.

Сабаби баъзан кам шудани суръати адсорбсия ба сатҳи худии адсорбент вобаста аст. Дар адсорбентҳое, ки сохташон маъмадор мебошад, гузаштани молекулаи адсорбтив душворӣ мекашад. Боз сабаби дигараш дар он аст, ки ҳангоми адсорбсияи физикӣ ба адсорбсияи кимиёвӣ мубаддал мешавад. Барои гузаштани он вақти иловагӣ лозим аст. Сабаби дигар дар сатҳи адсорбент адсорбсияи ҳаво ё ин ки буғҳои об ба амал омада аст. Кинетикаи адсорбсия дар намуди изотермӣ ё ин ки графикҳои муқаррари адсорбсия тасвир карда шудааст (расми IV.16). На-



Расми IV.16. Вобастагии миқдори моддаи адсорбсияшуда аз вақт (t) дар ҳароратҳои гуногун: 1 – изотерма дар ҳарорати T_1 ; 2 – изотерма дар ҳарорати T_2 . $T_2 > T_1$

муди изотермаҳо бо намуни изотермаи адсорбсионӣ монанд аст. Дар аввал адсорбсия ба t мутаносиб аст, барои он ки дар аввал сатҳи адсорбент озод аст ва адсорбтив нағз адсорбсия мешавад. Баъд аз сершавии сатҳи адсорбент ба амал омада, дигар аз t -вобаста нест ва параллел бо тири вақт меравад. Муодилаи суръати адсорбсия чунин намуд дорад.

$$\frac{d\Gamma}{d\tau} = K \rightarrow (\Gamma_{\text{м.н.}} - \Gamma\tau) \quad (\text{IV.36})$$

дар инҷо $\Gamma_{\text{м.н.}}$ – миқдори мод-

даи адсорбтив дар ҳолати мувозинати адсорбсия $\Gamma\tau$ – миқдори адсорбтив дар муддати вақт (τ), K – коэффитсиент дар баъзе мавридҳо ба сифати муодилаи суръати адсорбсия, ки ба муоди-

лаи Бедерер-Фрейндлих монанд аст, қабул мекунанд $\Gamma = K\tau^n$ дар инҷо n -адади бутун. Камбудии ҳамин муодила ба камбудии дар муодилаи Бедерер-Фрейндлих ҷойдошта мувофиқат мекунад.

4.9. ТАЪСИРИ ХОСИЯТҲОИ АДСОРБЕНТ БА АДСОРБСИЯИ АДСОРБТИВ. АДСОРБСИЯИ ДИНАМИКӢ. АДСОРБСИЯ АЗ ОМЕХТАИ ГАЗҲО

Таъсири хосияти адсорбент

Аз гуфтаҳои пештара ва ҳангоми дида баромадани назарияҳои адсорбсионӣ маълум мегардад, ки қобилияти ҳар як адсорбент аз ҳолати физикӣ ва агрегатӣ ва намудҳои он ки вай маъсумдор ҳаст ё не ва ҳамвор будани он вобаста аст. Адсорбентҳо

аморфӣ ва кристаллӣ мешаванд. Адсорбентҳои аморфӣ нисбат ба кристаллӣ дар сатҳаш адсорбтивро хубтар адсорбсия мекунад.

Сатҳи адсорбентҳои аморфӣ ҳамвори шахшӯл буда, аммо адсорбентҳои кристаллӣ бошад, ба ғайр аз тега ва кунҷҳои он таноман ҳамвори шаффоф мебошанд. Ба сифати адсорбент дар амалия бисёртар ангишти фаъол, силикогел, силикатҳои гуногуни табиӣ, оксиди металлҳо, металлҳое, ки бо усули барқароркунӣ ҳосил карда шудааст, бентонидҳо ва ғайраҳо истифода бурда мешаванд. Бисёртар барои адсорбсия ангишти фаъол ба кор бурда мешавад. Ангишти муқаррарӣ хосияти ками адсорбсия карданиро дорад. Чунки ҳангоми тайёр кардани он дар сурохиҳои хокистар дохил шуда, қобилияти адсорбсия кардани онро кам мекунад. Барои қобилияти адсорбсиониро баланд кардан, онро коркард мекунанд, яъне дар ҳарорати муайян гарм мекунанд, ки аз он омехтаҳои нодаркор озод шавад. Дар натиҷа қобилияти адсорбсия кардани он зиёд мешавад. Адсорбентҳои дигаре, ки васеъ истифода бурда мешаванд, силикагел мебошанд. Силикагел ин дар натиҷаи таъсир кардани намакҳои кислотаи силикат бо металлҳои ишқорӣ ҳосил шуда, баъд ба онҳо таъсири намакҳои маҳлули 5–10%-и кислотаи хлорид таъсир намуда, ҳосил мекунанд. Баъдан дар ҳарорати 500 °C гарм карда, баъди бухор шудани обаш дуоксиди силитсийи ҳосилшударо дар зарфи фарфорӣ майда намуда, силикагел ҳосил мекунанд. Сатҳи хоси силикагели бо ҳамин усул тайёркардашуда $4,10^6$ – $5,10^6 \text{ см}^2 \cdot \text{г}^{-2}$ ё ин ки $4,10^2$ – $5,10^2 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-2}$ мебошад. Капиларҳо дар силикагел нисбат ба ангишти фаъол зиёд буда, сурохиҳои (капиларҳои) кутри якхела доранд. Силикагел аз рӯи хосияти адсорбсия карданиаш дар фишорҳои паст аз ангишти фаъол дида кумтар мебошад ва хосияти таъсиркунандагии адсорбсионииаш зиёд мебошад. Аз ин рӯ он барои аз об тоза ва хушк кардани газҳо истифода бурда мешавад.

Таъсири хосияти адсорбтив

Олими фаронсавӣ Соссюр дар корҳои тадқиқотӣ муайян кардааст, ки газҳое, ки бо осонӣ моеъ мешаванд, ҳамон қадар хубтар адсорбсия мешаванд. Ба монанди ҳамин қоида, газҳое,

ки ҳарорати чӯшиши баланд доранд, нағз адсорбсия мешаванд. Муайян карда шудааст, ки адсорбсия шудани газҳо аз гармин бугшавии онҳо вобастагӣ дорад. Дар охир Аррениус муайян кардааст, ки бо зиёд шудани доимии (α) дар муодилаи Ван-дер-Валс микдори гази адсорбсияшаванда зиёд мешавад.

Дар ҷадвали IV.5 алоқамандии қиматҳо ҳангоми адсорбсияи газҳо дар ангишти чӯбин ва як қатор хосиятҳои физикии онҳо оварда шудааст. Аз ин қиматҳо дида мешавад, ки хосияти ҳамаи газҳо ба якдигар алоқаманд мебошанд. Чи қадаре ки ҳарорати чӯшиш баланд бошад, вай ҳамон қадар хубтар адсорбсия мешавад ва чунин қоида аз доимии α дар муодилаи Ван-дер-Вaalс ҷой дорад.

Ҷадвали IV.5. Қиматҳои адсорбсияи газҳо дар сатҳи ангишти чӯбин (лаҳча) аз хосиятҳои физикии онҳо нишон дода шудааст

Газ	Вазни молекулавӣ	Ҳаҷми гази адсорбсияшуда дар см ³ дар 1 г ангишт дар ҳарорати 15 °C	Ҳарорати чӯшиши модда дар °K	Ҳарорати критикии модда °K	Доимии Ван-дер-Вaalс (α)
SO ₃	64	379,7	263	430	3,6
NH ₃	27	180,9	240	405	1,8
N ₂ O	44	54,2	183	309	2,1
C ₂ H ₂	26	48,9	189	308	2,4
CO ₂	44	47,6	145	242	2,0
CO	28	9,3	81	134	0,85
N ₂	28	8,0	27	126	0,83
H ₂	2	4,7	20	33	0,16

Ҳаминро зикр кардан даркор аст, ки алоқамандии хосияти физикии газҳо ва қобилияти адсорбсияшавии онҳо фақат дар адсорбсияи физикӣ мушоҳида карда мешавад. Ҳангоми хемо-

сорбсия, ки хусусияти хоси худро дорад, ин алоқмандӣ мушоҳида карда намешавад.

Адсорбсияи динамикӣ

Он чӣ ки дар бораи адсорбсия гуфта шуд, адсорбсияҳое мебошанд, ки дар шароити омӯрӣ мегузаранд, яъне адсорбент молекулаҳои газро то ҳосил шудани мувозинати адсорбсионӣ аз як ҳаҷми муайян адсорбсия мекунад. Аммо дар амалия бисёртар адсорбсияи динамикиро истифода мебаранд. Яъне омехтаи газҳо ва ҳаворо аз кабасти адсорбент мегузaronанд. Ҳамин ҳел намуди адсорбсияҳо ҳангоми рекуператсияи буғҳои ҳалкушандаҳо, яъне обро аз омехтаи газҳо ё ин ки ҳаво ҳангоми истифодабарии никоби зиддигаз ва ғайраҳо ба кор мебаранд. Қобилияти адсорбсия кардани адсорбентҳо дар ҳолати динамикӣ нисбат ба ҳолати омӯрӣ хело калон мебошад. Фаъолнокии омӯрии адсорбентро дар ҳарорати додашуда аз рӯи кансентратсияи адсорбтив, ки дар як сантиметри квадратӣ адсорбент адсорбсия шудааст ва ба ҳолати мувозинатӣ омадааст, баҳо медиҳанд. Фаъолнокии адсорбсияи динамикӣ бошад, ҳангоми аз сатҳи адсорбент гузаронидани омехтаи газҳо ё ин ки ҳаво то вақте ки аз кабасти адсорбент гузаштани газҳоро мушоҳида карда тавонад, баҳо дода мешавад. Давомнокии адсорбсия аз ҳолати омӯрии адсорбент ва дигар омилҳо вобастагӣ дорад. Аз ғайри ин кабасти адсорбент қутри зарраҳои адсорбент, кансентратсияи газҳо, суръати гузаштани онҳо ва ғайра вобастагӣ дорад. Барои ҳамин яке аз хусусияти адсорбсияи динамикӣ ин вақти аз қобилияти адсорбент гузаштани адсорбтив муайян карда мешавад. Фаъолнокии адсорбсияи динамикиро ба тариқи пурра олимони рус Н. А. Шилов, М. Дубинин ва дигарон омӯхтанд.

Адсорбсияи газҳо аз омехтаи онҳо

Адсорбсияи газҳо аз омехтаи онҳо аҳамияти калони амалӣ дорад, чунки ҳангоми адсорбсия кардани газҳо онҳоро алоҳида дода наметавонем. Яъне адсорбент доимо дар ихотаи ҳаво мебошад. Барои ҳамин, ҳама вақт мо бо омехтаи газҳо сару кор

дорем. Ҳангоми адсорбсияи газҳо ва ба ҳам омехтаи онҳо, аз ҳаво ва ҳалқунандаҳо тоза кардани онҳо ҳамчун намудани ҳаво ва тоза кардани гази диоксиди карбон, гидроген ва аммиак бо адсорбсияи динамикии дучор меояд. Хосияти адсорбсияи шудани газҳо аз ҳолати физикии онҳо вобастагии калон дорад. Барои ҳамаини газ аз омехтаи газҳо нағз адсорбсия мешавад, ки он дар алоҳидагӣ хосияти хуби адсорбсияи шудани дорад.

Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки аз ду газе, ки омехтаро таҷрибаи медиҳанд, якумаш қобилияти хуби адсорбсияи шудани дорад, дуюмаш бошад, бисёр кам аз рӯи назарияи газҳо ҳангоми гузаронидани омехта аз қабати адсорбент адсорбсияи гази дуюм ба ҳисоб гирифта намешавад. Хусусан, ҳангоми аз қабати ангишти фаъол гузаронидани ҳаво ва адсорбсияи шудани буғҳои ҳалқунандаҳои органикии ҳаво ба назар гирифта намешавад.

Ҳулоса ҳангоми адсорбсияи газҳо ҳамаинро ба назар гирифтани даркор, ки ҳама вақт сатҳи адсорбент бо ягон газ пур карда шудааст ва ҳангоми гузаронидани адсорбсияи иваз шудани гази нав дар сатҳи адсорбент ба амал меояд.

АДСОРБСИЯ ДАР ҲУДУДИ МАҲЛУЛ-ГАЗ

Ҳангоми дида баромадани адсорбсия моддаҳои ҳалшаванда дар ҳудуди маҳлул-газ назарияи молекулавӣ-кинетикӣ ба таври ялғас дар равандҳои адсорбсионӣ истифода бурда мешавад. Аммо дар ин намуд адсорбсияи татбиқнашаванда мебошад. Ин намуди адсорбсияро аз рӯи қонунҳои термодинамика маънидод кардан мувофиқ аст, чунки тағйирёбии энергияи озоди сатҳи адсорбент ҳангоми адсорбсияи моддаи ҳалшаванда дар сатҳи ҳалқунанда ба амал меояд. Барои яхела ва ҳамвор будани сатҳи моеъҳо ҳангоми омӯзиши адсорбсия дар сатҳи онҳо таҷриботҳои дар бораи марказҳои фаъол, ки дар сатҳи адсорбентҳои саҳт гуфтан мумкин аст, дар сатҳи моеъҳо инхел марказҳои фаъол вучуд надорад. Барои он ки сатҳи моеъҳо ҳамвор ва яхела мебошад. Дар ин гуна сатҳҳо нигоҳ доштани молекулаҳои адсорбтив имконнопазир аст, анализи моддаҳои адсорбшаванда аз рӯи тағйирёбии қашии сатҳи ҳалқунанда муайян карда мешавад.

5.1. ҚАШИШИ САТҲӢ

Омӯзиши қашии сатҳӣ муфассал дар курси физика ба роҳ гузошта шудааст. Мо танҳо дар бораи қашии сатҳи моеъҳо ва қисмҳои саҳт маълумот медиҳем. Ба мо маълум аст, ки қашии сатҳӣ дар моеъҳо ва қисмҳо умуман мавҷуд будани қишори дохилӣ дар моддаҳо ё ин ки қувваҳои қашии молекулаҳо дар дохили моеъҳо, ки ба сатҳи моеъҳо перпендикуляр равон карда шудааст, мебошад. Ҳар қадар қишори дохили моеъҳо зиёд бошад, моеъ ҳамон қадар қутбнок мешавад. Мисол қишори дохилии об ба 14800 атм. баробар аст, бензол бошад 3800 атм. Қишори дохилӣ ин қашии байни молекулаҳои дар сатҳи моеъбударо ифода менамояд. Қуввае, ки ба 1 см дарозии ҳудуд контур равона карда шудааст, ба қашавии сатҳи озоди моеъ ба қадри мерасонад. Воҳиди қувваи қашии сатҳӣ $\text{дин} \cdot \text{см}^{-2}$ ме-

бошад. Қувваи кашиши сатҳӣ барои зиёд намудани сатҳи моеъ ва кам кардани фишори дохилӣ равон карда шудааст. Дар равандҳои баргарданда кори изотермӣ барои ба вуҷуд овардани 1 см² равона карда шудааст, ки воҳидаш ба эрг. см² баробар аст. Дар натиҷаи таъсири кашиши сатҳӣ массаи моеъ ҳангоми мавҷуд набудани қувваҳои беруна намуди давраро мегирад. Барои он ки сатҳи давра аз дигар сатҳҳо дида хурдтар мебошад ва дар ин ҳолат энергияи сатҳӣ қимати минималӣ мегирад. Кашиши сатҳӣ ба фишори дохилӣ мутаносиб аст ва дар асоси ҳамин молекулаҳо ба ҳамдигар пурқувваттар таъсир карда, кашиши сатҳии зиёдро ба амал меоваранд. Ба зиёд кардани ҳарорат кашиши сатҳи моеъҳо аз рӯи қонуни хати рост кам мешаванд. Ба таври дигар коэффитсиенти ҳароратии $-\frac{d\sigma}{dT}$ доим қимати минус ҳосил мекунад.

Ҷадвали V.1. Қимати σ барои як қатор моеъҳо ва бугҳои онҳо дар ҳудуди ҳаво оварда шудааст

Моддаҳои моеъ	Ҳарорати сатҳида- шуда °C	σ Эрг. см ⁻²	Модда- ҳои моеъ	Ҳарорати сатҳида- шуда °C	σ Эрг. см ²
Симоб	20	485	Гексан	20	18,5
Об	20	72,75	Тилло (моеъ)	1200	1120
Глитсерин	20	66,0	Қалъагӣ (моеъ)	900	510
Этиленгликол	20	46,7	Хлориди натрий (моеъ)	811	113
Анилин	20	42,9	Оксиген (моеъ)	-198	17
Бензол	20	28,9	Гидроген (моеъ)	-252	2
Хлороформ	20	27,1	Гелий (моеъ)	-270	0,24

Кашиши сатҳӣ ба фишори дохили онҳо мутаносиби рости аст, бинобар ҳамин чӣ қадаре ки таъсири байни молекулавӣ зиёд бошад, ҳамон қадар кашиши сатҳӣ зиёд мешавад.

Дар ҳарорати критикии моддаҳо фазаҳо нест шуда, кашиши сатҳӣ ба сифр баробар мешавад. Ин на танҳо ба системаҳои моеъ ва буғи онҳо, балки ба системаҳои гуногуни гетерогенӣ таълиқ дорад. Барои муайян намудани кашиши сатҳӣ дар ҳудуди моеъ-газ бо усули капиллярӣ пайдо ва нест шудани ҳубобчаҳо истифода мебаранд.

Ҷадвали V.2. Кашиши сатҳии моеъҳо, ки дар якдигар ба миқдори муайян ҳал шуда, дар ҳудуди моеъҳо ва ҳаво маҳлули сершуда ҳосил мекунад

Моеъҳо	Ҳарорат	Кашиши сатҳӣ дар ҳудуди моеъ ва ҳаво, эрг. см ⁻²		Кашиши сатҳӣ дар ҳудуди ду фазаи моеъ (моеъ-об, эрг. см ⁻²).	
		Қабати оби	Қабати органикӣ	Назариявӣ	Қиматҳои таҷрибавӣ
Бензол	19	63,2	28,8	34,4	34,4
Анилин	26	46,4	42,2	4,2	4,8
Хлороформ	18	59,8	26,4	33,4	33,8
Торхлориди карбон	17	70,2	26,7	43,5	43,8
Спирти амил	18	26,3	21,5	4,8	4,8
Крезол	18	37,8	34,3	3,5	3,9

Аз рӯи қоидаи Антонов, агар моеъҳо дар якдигар бо миқдори муайян кам ҳалшаванда бошанд, кашиши сатҳӣ дар ҳудуди ин моеъҳо, ки аз ҳамдигар сершуда тақрибан ба фарқи кашиши сатҳии онҳо дар ҳудуди ҳаво баробар мешавад. Чӣ ҳоле ки ин қонидаро соли 1907 Антонов нишон додаст ва дар адабиётҳо бо номи қоидаи Антонов маълум мебошад.

Ҷадвали V.3. Кашиши сатҳии якҷанд кристаллҳо

Қисмҳо	Ҳарорат °C	Кашиши сатҳи эрг. см ⁻²
CaF ₂	30	2500
CaSO ₄	30	1400
BaSO ₄	25	1250
PbF ₂	25	900
Ag ₂ CrO ₄	25	575
CuSO ₄ · 2H ₂ O	30	270
PbI ₂	30	130

Кашиши сатҳӣ дар ҳудуди ду моеъ ба монанди кашиши сатҳӣ дар ҳудуди моеъ ва газ муайян карда мешавад. Дар бораи кашиши сатҳии моддаҳои сахт ва муайян кардани онҳо истифодаи усулҳои гуногун муяссар мегардад. Дар чадвали V.3. кашиши сатҳии якчанд кристаллҳои оварда шудааст, ки онҳо бо усули ҳалшавандагӣ муайян карда шудаанд. Ин усул бо қонуни В. Томсон (Келвин) алоқамандии ҳалшавандагии моддаҳо дар асоси андозаи хурдтарини зарра бо кашиши сатҳидошта муайян карда мешавад.

5.2. МАҲҶУМИ МОДДАҲОИ САТҲАШОН ҶАЪОЛ

Дар боло мо кашиши сатҳии моеъҳои тозаро дида баромадем. Барои маҳлулҳо бошад, маъсала мураккабтар мешавад. Барои он ки дар маҳлулҳо ҳодисаи адсорбсия ба амал меояд. Ҳамаи моддаҳоро дар ҳудуди моеъ-газ ба ду гурӯҳ, моддаҳои сатҳашон ҷаъол ва моддаҳои сатҳашон ноҷаъол тақсим мекунам.

Моддаҳои сатҳашон ҷаъол (МСҶ). Моддаҳои сатҳашон ҷаъол дар ҳудуди моеъ-ҳаво дар сатҳи адсорбент қобиляти ғун шуданро доранд ва дар ин ҳолат адсорбсияи мусбатро мушоҳида намудан мумкин аст. Яъне шароити $\Gamma > 0$ ба амал меояд. Барои ҳамин МСҶ бояд ҳосиятҳои зеринро дошта бошанд.

1. Кашиши сатҳашон аз кашиши сатҳи ҳалқунанда фарқ дошта бошад, яъне хурд бошад. Вағарна ғун шудани МСҶ дар сатҳи ҷаъоли моеъ-ҳаво аз ҷиҳати термодинамикӣ ғайриимкон аст.

2. МСҶ ҳалшавандагии кам дошта бошанд (агар ҳалшавандагӣ қалон бошад, онҳо аз сатҳи ҷаъоли моеъ-ҳаво ба дохили моеъ мераванд). Мисолҳои МСҶ нисбат ба об ҳамаи кислотаҳои органикӣ, ки радикали карбогидрадаш қалон мешавад, намакҳои ҳамин кислотаҳо (собун) сулфоқислотаҳо ва намакҳои онҳо, ки ҳосияти дифилни доранд, шуда метавонанд. Яъне сохтани аз ду қисм, қутбӣ ва ғайриқутбӣ иборат аст. Аз радикалҳои карбогидриди ҳаднок ва ароматӣ таркиб ёфтааст. Молекулаҳои МСҶ-ро дар намуди зерин — о тасвир мекунам, дар инҷо О-гурӯҳи қутбноқро мефаҳмонам ва радикали карбогидридҳо, ки ғайриқутбӣ мешавад, дар намуди хати рост ишора карда шудааст.

Моддаҳои сатҳаш нофаъол бояд хосиятҳои зеринро дошта бошанд

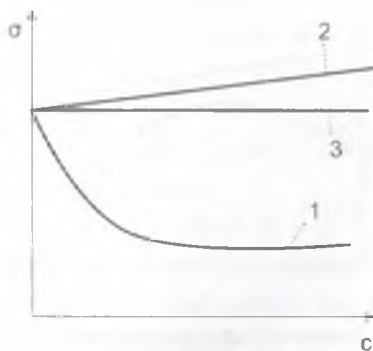
1. Кашиши сатҳи онҳо бояд аз кашиши сатҳи ҳалкунанда ифёд бошад. Вагарна дар ҳудуди сатҳи фазаи моеъ-ҳаво ғун мешаванд.

2. Ҳалшавандагии онҳо бояд бисёр калон бошад, дигар ҷиҳат гӯем моддаҳои нағз ҳалшаванда бошанд. Дар ҳамин шароит ин моддаҳо аз сатҳи моеъ-ҳаво ба дохили моеъ мегузаранд. МСН нисбат ба об ҳамаи электролитҳои ғайриорганикӣ, кислотаҳо, ишқорҳо ва намакҳои ҳалшавандае, ки молекулаҳои ин моддаҳо қисми гидрофобӣ надоранд хангоми ҳал кардан онҳо пурра ба ионҳо диссоцииатсия мешаванд. Аз моддаҳои органикӣ бошад, каме моддаҳо, яъне моддаҳои органикӣ пурра ба ионҳо тафқиқ мешаванд. Инҳо кислотаи мурча HCOOH ва кислотаи аминокислота метаболит мебошанд.

Моддаҳое, ки ба кашиши сатҳи ҳалкунанда таъсир намекунад

Моддаҳое, ки молекулаҳои онон баробар тақсим мешаванд, дар ин ҳолат адсорбсия намешаванд, $\Gamma = 0$ кашиши сатҳи ин гуна моддаҳо ба кашиши сатҳи ҳалкунанда баробар аст. Ба ин ҳалшавии қанд дар об мисол шуда метавонад (нигаред ба расми V.1).

Кашиши сатҳӣ ҳар се намуна аз рӯи миқдори моддаҳо ба тарзи график нишон дода шудааст. Хати қачи якум нишондиҳандаи он аст, ки МСФ тез насту шуда, баъд охишта-охишта ба ҳолати мувозинатӣ меояд. Хати қачи дуюм бошад, онро

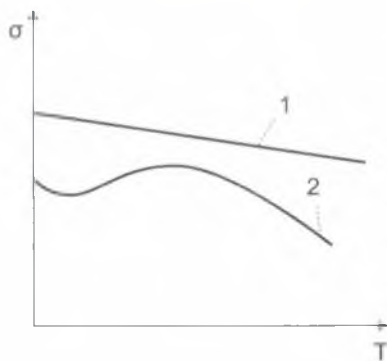


Расми V.1. Вобастагии кашиши сатҳи (σ) аз консентратсияи маҳлул: 1—изотермаи моддаҳои сатҳан фаъол; 2—изотермаи моддаҳои сатҳан нофаъол; 3—изотермае, ки ба кашиши сатҳи ҳалкунанда таъсир намекунад

нишон медиҳад, ки МСН-ҳое, ки адсорбсия намешаванд, изо-термаи онҳо суст баланд мешавад. Ин ҳаминро мефаҳмонад, ки аз сабаби кашиши сатҳиашон калон будан, адсорбсия нашуда, ба ҳаҷми моеъ дохил мешаванд. Хати рости сеюм ҳаминро нишон медиҳад, ки аз сабаби якхела будани кашиш сатҳи моеъ ва ҳалқунанда ҳодисаи адсорбсия мушоҳида карда намешавад ва қимати кашиши сатҳи модда ҳангоми зиёдшавиаш бетағйир мемонад.

Хулоса дар бораи МСФ ҳаминро гуфтан мумкин аст, ки ҳосияти онҳо на танҳо аз табиати он, балки боз аз намуни ҳалқунанда ҳам вобастагӣ дорад. Об яке аз ҳалқунандаҳои асосӣ ҳисоб шуда, дар техника ва истеҳсолот васеъ истифода бурда мешавад ва барои ҳамин ҳамчун ҳалқунанда МСФ бештар нисбат ба об бартарӣ дорад.

Вобастагии кашиши сатҳӣ аз ҳарорат



Расми V.2. Вобастагии кашиши сатҳӣ (σ) аз ҳарорат: 1 – моеъҳои алоҳида; 2 – маҳлули моддаҳои сатҳаш фаъол

Хусусиятҳои гуногуни кашиши сатҳи маҳлулҳоро аз ҳарорат П. А. Ребиндер омӯхта аст. Кашиши сатҳи моеъҳои алоҳида бо зиёдшавии ҳарорат монотона (якхела) кам мешаванд. Кашиши сатҳи маҳлулҳо бошад, бо зиёд шудани ҳарорат дар баъзе мавридҳо дар графикҳо максимум ҳосил мешавад (расми V.2).

Дарачаи максимум дар графикҳои (2) ҳаминро мефаҳмонад, ки бо зиёдшавии ҳарорат десорбсия шудани МСФ ба амал меояд, ки ин ба зиёдшавии кашиши сатҳӣ оварда мерасонад. Зиёдтар кардани ҳарорат дар сурати тамои шудани раванди десорбсия ба камшавии кашиши сатҳӣ оварда мерасонад.

5.3. МУОДИЛАИ ГИББС

Барои интерпретатсияи ҳодисаи адсорбсия дар ҳудуди моеъ-газ ва муҳимтараш муайян намудани алоқамандии ин бузургҳо, яъне микдори изофаи моддаи адсорбсияшаванда дар сатҳи моеъ-газ (Γ) ва консентратсияи МСФ дар маҳлул (C) ва қашии сатҳи маҳлул (σ) дар ҳудуди моеъ-газро дар маҳлулҳои сербикардасишуда бо роҳи термодинамикӣ Гиббс муодилаи адсорбсиониро (соли 1876) баровардааст.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (V.1)$$

Исботи муодилаи Гиббс бо истифодаи потенциали изобарӣ-изотермикӣ асос карда шудааст. Аз термодинамика маълум аст, ки барои системаҳое, ки аз ду компонент иборат мебошанд, алоқамандии потенциали изобарӣ-изотермӣ (G) ва потенциали қимисвӣи компонентаҳо дар намуди муодилаи зерин навишта мешавад $G = \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$. Дар муодилаи зерин қашии сатҳи маҳлул ба ҳисоб гирифта нашудааст. Дар ҳақиқат барои маҳлулҳо қашии сатҳиро ба ҳисоб гирифтани лозим аст, он гоҳ бар якҷоягӣ бо қашии сатҳӣ чунин навишта мешавад:

$G = \sigma S + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$ дар инҷо σ – қашии сатҳӣ, S – масоҳати сатҳӣ.

Дифференциал мегирем

$$dG = \sigma dS + S d\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (V.2)$$

Аз тарафи дигар аз термодинамика маълум аст.

$G = -SdT + Vdp + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$ дар инҷо S – энергия

Дар ин муодила ҳам ба монанди муодилаи пештара тағйирёбии қашии сатҳӣ ба назар гирифта нашудааст, барои ҳамаи мо ба ин муодила тағйирёбии қашии сатҳиро дохил мекунем

$$dG = -SdT + VdP + \sigma dS + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \quad (V.3)$$

Тарафи ростии муодила (V.2) ва (V.3) ба ҳамидигар баробар аст, он гоҳ чунин ҳосил мешавад.

$$SdT - VdP + Sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0$$

Ҳангоми доимӣ будани фишор ва ҳарорат ин муодила шимудии зеринро мегирад:

$$Sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (V.4)$$

Маҳлуле, ки мо дида истодаем аз ду қисм иборат мебошад: 1) ҳосиле, ки вай таъсири қувваҳои сатҳиро ҳис мекунад; 2) қисме, ки ҳаҷми фаза ин қуваҳоро ҳис намекунад. Барои ҳамин ишора мекунам, ки n_1^0 ва n_2^0 — моли ҳарду компонент дар фазаи мубодилавӣ ба n_1 ва n_2 адади молҳои ҳарду кампанент дар сатҳи фаза. Албатта барои сатҳи фаза муодилаи (V.4) қобили қабул аст, аммо барои ҳаҷми фаза ба вай монанд чунин муодиларо менависем $n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0$ (V.5) муодилаи (V.5) нисбат

ба $d\mu_1$ ҳал мекунем. $n_1^0 d\mu_1 = -n_2^0 d\mu_2$ $d\mu_1 = -\frac{n_2^0}{n_1^0} d\mu_2$ ва қимати $d\mu_1$ ба муодилаи (V.4) мегузорем ҳосил менамоем

$$S + d\sigma + \left(n_2 - \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0} \right) d\mu_2 = 0$$

$$\text{ё ин ки} \quad -\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - \frac{n_1 n_2^0}{n_1^0}}{S} \quad (V.6)$$

дар инҷо n_2 — адади молҳои моддаи ҳалшуда ба n_1 — адади моли ҳалкунанда дар сатҳи фаза алоқаманд аст.

$\frac{n_1 n_2^0}{n_1^0}$ — бо адади молҳо мувофиқат мекунад, n_1 — моли

ҳалкунанда дар фазаи мубодилавӣ. Аз ин ҷо мебарояд, ки тарфи рости муодила (V.6) ин қисми изофаи моддаи ҳалшуда дар 1 см^2 сатҳи фаза мебошад, ки инро мо бо ҳарфи Γ -ишора менамоем. Дар ин ҳолат муодила (V.6) намуди заринро мегирад.

$$\Gamma_2 = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} \quad (V.7) \text{ чӣ тавре ки маълум аст, барои маҳлулҳои}$$

сербкардашуда муодилаи зерин $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln C$ ҳос аст. Ҳангоми доимӣ будани ҳарорат аз ин муодилаи дифференсиал мегирем $d\mu_2 = RT d \ln C$ — қимати ёфтаамонро ба муодилаи (V.7) гузошта, муодилаи Гиббсро ҳосил менамоем

$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d}{dC}$ – хангоми баланд будани концентратсияи маҳлулро ба ҷои концентратсияи фаъолнокӣ (a) истифода мебарем. Аз рӯи муодилаи Гиббс маълум аст, ки кашиши сатҳӣ σ ва концентратсияи (C) мутаносиби роста мебошад, яъне бо зиёдшавии концентратсияи кашиши сатҳӣ зиёд мешавад.

Яъне агар $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, $\Gamma < 0$ дигар карда гӯем концентратсияи моддаи ҳалшуда дар сатҳи фаза нисбат ба ҳаҷми фаза адсорбсияи манфӣ мушоҳида карда мешавад, кам аст. Баръакс агар σ кам шавад бо зиёдшавии (C) концентратсияи моддаи ҳалшуда, яъне $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ он гоҳ $\Gamma > 0$ ва концентратсияи моддаи ҳалшуда дар сатҳи фаза зиёд мешавад. Нисбат ба ҳаҷми фаза адсорбсияи мусбат мушоҳида карда мешавад. Дар охир агар σ аз C вобастагии надар бошад, он гоҳ концентратсияи моддаи ҳалшаванда ҳам дар сатҳи фаза ва дар ҳаҷми фаза якхела мебошад ва адсорбсия мушоҳида карда намешавад.

Бузургии $-\frac{d\sigma}{dC}$ – ро фаъолнокии сатҳӣ меноманд.

Агар мо қисми хати рости изотермаи кашиши сатҳиро гирем, концентратсияи моддаи ҳалшаванда бисёр ҳам кам мебошад ва агар доимӣ гуфта гирем, ин ченаки фаъолнокии сатҳӣ моддаи додашударо ифода мекунад.

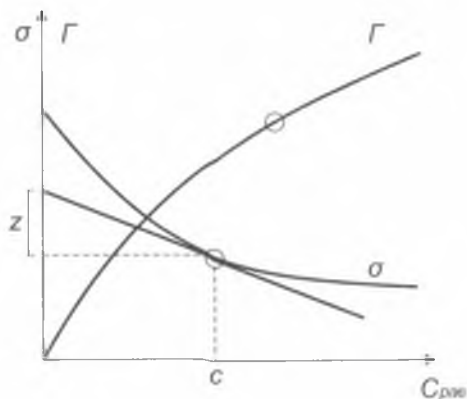
Ба шарафи Гиббс бузургии $-\frac{d\sigma}{dC}$ бо ҳарфи G -ишора шудааст ва онро муодилаи Гиббс меноманд.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = +\frac{C}{RT} \cdot G \quad \Gamma RT = +CG \quad G = +\frac{RT}{C} \cdot \Gamma \quad (\text{V.8})$$

Воҳиди Гиббс аз рӯи муодилаи (V.8) эрг. см. мол⁻¹ ва муодилаи Гиббс аз рӯи фаҳмишҳои термодинамикӣ исбот карда, бироварда шудааст. Бо роҳи таҷрибавӣ исботшавӣ ва хулоса бировардани ин муодила душвор мебошад, чунки муайян намунаи концентратсияи моддаи ҳалшаванда дар сатҳи моеъ-газ имконнопазир аст. Лекин ба ин мушкилиҳо нигоҳ накарда,

Мак-Бена аз сатҳи маҳлул ба воситаи асбоби махсус, ки ба микрометр монандӣ дорад, як қисми тунуки маҳлулро бурида, дар ҳамон қисм концентратсияи моддаи адсорбсияшударо муайян намуд ва бо як қатор хатогихо бо роҳи таҷрибавӣ тарзи дурусти муодилаи Гиббсро муайян намудааст.

Аз рӯи муодилаи Гиббс бо истифодабарии изотермаи кашиши сатҳӣ барои моддаҳои сатҳашон фаъол изотермаи адсорбсиониро сохтан мумкин мебошад.



Расми V.3. Кашидани изотермаи адсорбсионӣ дар асоси изотермаи кашиши сатҳӣ

Барои ин дар изотермаи кашиши сатҳӣ ягон нуқтаро интихоб намуда, чӣ хеле дар расми V.3 нишон дода шудааст, ба ҳамон нуқта, ба тириордината расанда гузаронидан лозим аст. Аз расм V.3. порчаи z -ро ёфта, параллел ба тириордината хат гузаронида, дар тири абсиса концентратсияи моддаи адсорбсияшударо ёфта, он гоҳ порчаи z -ро бо порчаи C тақсим намудани $\frac{Z}{C} = -\frac{d\sigma}{dC}$ ҳосил менамоем ва ин қиматро бо муодилаи Гиббс гузошта ҳосил мекунем.

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = -\frac{C}{RT} \cdot \left(-\frac{Z}{RT} \right) = \frac{Z}{RT} \quad (V.9)$$

$\frac{Z}{C} = -\frac{d\sigma}{dC}$ ба ҳамин усул якчанд нуқтаҳо дар изотермаи
кашиши сатҳӣ интихоб намуда, қиматҳои (Γ)-ро меёбем. Дар
масофаи ҳамин $\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{Z}{C}$ қиматҳо изотермаи адсорбсионӣ
 $\Gamma = f(Cp)$ месозем. Ҳангоми ҳисоб қардан ҳатман қимати
 $R = 8,314 \cdot 10^7$ эрг·мол⁻¹ · дараҷа⁻¹ қабул карда шудааст.

5.4. МУОДИЛАИ ШИШКОВСКИЙ ВА ГУЗАРИШ АЗ МУОДИЛАИ ГИББС БА МУОДИЛАИ ЛЕНГМЮР

Ҳангоми кам будани консентратсияи МСФ ва камшавии
кашиши сатҳии маҳлул σ ба консентратсияи моддаи адсорбси-
яшаванда (C) мутаносиб аст ва аз ҳамин сабаб таносуби муоди-
лаи зеринро чунин навиштан мумкин аст.

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = KC \quad (V.10)$$

дар инҷо Δ – камшавии кашиши сатҳиро мефаҳмонад.

σ_0 – кашиши сатҳи ҳалқунандаи тозаро ифода мекунад, K –
доимӣ.

Ҳангоми зиёд будани консентратсияи МСФ Шишковский
дар соли 1908 муодилаи зеринро бо роҳи таҷрибавӣ пешниҳод
намудааст.

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \quad (V.11)$$

дар инҷо B -доимӣ буда, аз табиати МСФ вобастагии кам дорад
ва дар ҳарорати 20 °C баробари 0,2 мебошад.

$\frac{1}{A}$ – доимии ҳоси копилларӣ номида мешавад ва барои
ҳар як МСФ ҳос аст. Аз рӯи ҷадвали V.4 бараъло маълум аст,
ки муодилаи Шишковский барои кислотаи органикӣ, ки на
тақдир калонмолекула мебошанд, дар таркибашон то C_8 –
атоми карбон доранд, истифода бурда мешавад.

Муодилаи Шишковскийро дар намуди зерин навиштан
мумкин аст.

$$\frac{\Delta}{\sigma_0} = B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right) \quad (\text{V.12}) \text{ агар } C = A \text{ бошад, он гоҳ тарафи}$$

рости муодила баробари 0,14 мешавад.

$$\frac{\Delta}{\sigma_0} = 0,2 \ln 2 = 0,2 \cdot 2,3 \lg 2 = 0,14 - \text{тарафи рост ва чапи муо-}$$

диларо бо 100 зарб карда, ҳосил мекунем $100 \cdot \frac{\Delta}{\sigma_0} = 14\%$.

Ҷадвали V.4. Вобастагии кашиши сатҳӣ аз консентратсияи молярии маҳлули оби кислотаи изоравганин ($t = 18^\circ \text{C}$)

Консен- тратсияи молярӣ	Кашиши сатҳи эрг. см ⁻²		Консен- трат- сияи молярӣ	Кашиши сатҳӣ эрг. см ⁻²	
	Дар таҷриба муайян карда шудааст	Аз рӯи муоди- лан Шишков- ский ҳисоб карда шуда- аст		Дар таҷриба муайян карда шудааст	Аз рӯи муодилаи Шишковс- кий ҳисоб карда шудааст
0	73,0	73	0,100	57,7	57,8
0,0187	68,6	68,5	0,250	48,3	48,5
0,0250	67,3	67,2	1,500	40,7	40,6
0,0500	63,3	63,3	1,000	32,6	32,0

$$\frac{\Delta}{\sigma_0} \cdot 100 = 14 - \text{ҳаминро мефаҳмонад, ки дар ҳолати баробар}$$

будан консентратсияи МСФ ва кашиши сатҳии ҳалқунанда 14% кам мешавад. Агар ҳулоса дуруст бошад, он гоҳ баръакси он, агар кашиши сатҳии ҳалқунандаро 14% кам кунем, он гоҳ доимии ҳоси капиларӣ (A) ба консентратсияи молярии МСФ баробар мешавад. Аз ҳамин ҳулоса баровардан мумкин аст, ки бо роҳи таҷрибавӣ мо доимии ҳоси капиларино (A) муайян карда метавонем. Барои ин ба ҳалқунанда микдори муайяни МСФ ҳамроҳ карда, то ҳамон мавриде, ки кашиши сатҳи ҳалқунанда 14% кам шавад. Дар ин сурат консентратсияи МСФ (C) ба (A)

баробар мешавад $C = A$. Ҳангоми донишони A мо C -ро ҳисоб карда метавонем $C = \frac{1}{A}$.

Мо медонем, ки соли 1917 Ленгмюра муодилаи изотермаи адсорбсионии худро дар асоси назарияи молекулавӣ – кинетикӣ баровардааст. Бо истифодаи муодилаи Шишковский дар намуди дифференсиалӣ аз муодилаи Гиббс ба муодилаи Ленгмюра гузаштан мумкин мебошад. Дар асл муодилаи Шишковскийро чунин навиштан мумкин аст.

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C}{A} + 1 \right) = \sigma_0 B \ln \left(\frac{C + A}{A} \right) = \sigma_0 B \ln(C + A) - \sigma_0 B \ln A \quad (V.13)$$

Аз ин муодила дифференсиал мегирем

$$-d\sigma = \sigma_0 B d \ln(C + A) = \frac{\sigma_0 B d(C + A)}{C + A} = \frac{\sigma_0 B dc}{C + A} \quad (V.14)$$

$$-\frac{d\sigma}{dc} = \frac{\sigma_0 B}{A + C} \quad (V.15) \text{ – муодилаи Шишковскийро дар наму-}$$

ни дифференсиалӣ ба муодилаи Гиббс мегузorem.

Он гоҳ мо чунин муодиларо ҳосил карда метавонем

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = +\frac{C}{RT} \cdot \frac{\sigma_0 B}{A + C} = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{C}{A + C} = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{\frac{1}{A} \cdot C}{1 + \frac{1}{A} \cdot C}$$

$$\frac{B\sigma_0}{RT} \text{ – бо } K_2 \text{ – ишора менамоем ва } \frac{1}{A} \text{ – ро бо } K_1 \text{ – ишора}$$

$$\text{мекуним, он гоҳ ҳосил мешавад } \Gamma = \frac{K_2 \cdot K_1 \cdot C}{1 + K_1 C} \quad (V.16).$$

Доими $\frac{1}{A}$ дар муодилаи Шишковский, ки онро доимии

қисми капиларӣ ё ин ки доимии фаъолнокии капиларӣ ҳам меноманд, ба K_1 дар муодилаи Ленгмюра баробар мебошад.

Ба ҳамин тарик муодилаи Шишковский ҳамчун як восита ё ин ки қуруқ барои аз муодилаи Гиббс ба муодилаи Ленгмюра гузаштан хизмат мекунад. Ҳангоми истифода бурдани муоди-

лаи Шишковский дар намуди дифференциалӣ алоқамандии фаъолноки сатҳи $\left(-\frac{d\sigma}{dc}\right)$ -ро ва доимии хоси капилари $\left(\frac{1}{A}\right)$ -ро муайян намудан мумкин аст.

Дар асл ҳангоми концентратсияи МСФ $C \ll A$ муодилаи (V.15) намуди зеринро мегирад $-\frac{d\sigma}{dc} = B \frac{\sigma_0}{A} = \frac{1}{A} \cdot B\sigma_0$ (V.17).

Дар охир аз рӯи муодилаи (V.15) маънои физикии доимии В-ро муайян намудан мумкин аст. Ҳангоми зиёд будани концентратсияи МСФ А-ро ба ҳисоб гирифтани лозим нест, агар $C \gg A$ бошад, муодилаи (V.15) намуди зеринро мегирад.

$-\frac{d\sigma}{dc} - \frac{B\sigma_0}{C}$ - ин муодиларо ба муодилаи Гиббс гузошта, ҳангоми зиёд будани концентратсияи С $\Gamma = \Gamma_{\max} = \text{const}$ ҳосил менамоем $\Gamma_{\max} = \frac{B\sigma_0}{RT}$ ва аз ин муодила В-ро меёбем $B = \frac{\Gamma_{\max} RT}{\sigma_0}$.

Чӣ хеле, ки маълум аст $\Gamma_{\max}$ барои ҳамаи қатори гомологҳои кислотаҳои органикӣ як хел мебошад. Барои ҳамин қимати $\Gamma_{\max}$ доимӣ буда, ба 0,2 баробар мебошад.

5.5. ТАЪСИРИ СОХТ ВА АНДОЗАИ МОЛЕКУЛАҲОИ МСФ БА АДСОРБСИЯИ ОНҲО ДАР САРҲАДИ МОЕЪ-ГАЗ. ҚОИДАИ ТРАУБЕ

Дар боло мо қайд намуда будем, ки МСФ дар сатҳи моеъ-газ қобилияти хуби адсорбсия шуданро доранд.

Чунки онҳо моддаҳои дифиллӣ мебошанд. Яъне сохтҳои аз молекулаҳои кутбӣ ва ғайрикутбӣ таркиб ёфтаанд. Қисми кутбӣ дар МСФ молекулаҳои шуда метавонад, ки кутбнокӣ шон калон бошанд, барои мисол: $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; $-\text{NH}_2$; $-\text{SH}$; $-\text{CN}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{CNS}$; $-\text{CHO}$; $-\text{SO}_3\text{H}$; қисми ғайрикутбӣ дар МСФ радикалҳои карбогидридҳои ҳаднок ва ароматӣ шуда метавонад. Дарозии радикали карбогидрид ба фаъолнокии МСФ таъсири калон расонида метавонад.

Дюкло баъдтар Траубе ҳангоми омӯзиши кашиши сатҳии маҳлулҳои обии қатори гомологӣ кислотаҳои органикӣ ва намакҳои онҳо ба чунин хулоса омаданд, ки агар дарозии занҷири карбогидрид зиёд бошад, фаъолнокии сатҳи онҳо дар ҳудуди моеъ-газ зиёд мешаванд. Ба ҳисоби миёна ба фарқи қатори гомологҳои CH_2 карбогидридҳо 3,2-маротиба меафзоянд. Инро ҳисоби хел фаҳмидан мумкин аст, ки ҳангоми дар ҳудуди моеъ-газ омӯхтани изотермаи адсорбсионии графикаи изотермаи адсорбсионӣ ҳар кадоми кислотаи рағанӣ дар вақти гузариш аз як кислота ба дигараш масшави концентратсияҳои 3,2-маротиба фарқ мекунад. Формулабандии дигари Дюкло-Траубе чунин аст. Агар дарозии занҷири карбогидрид аз рӯи прогрессии арифметикӣ ба амал ояд, камшавии фаъолнокии сатҳӣ аз рӯи прогресси геометрӣ ба амал меояд.

Сабаби ҳамин вобастагиро аввал Дюкло ва баъдтар Траубе дар намуди умумӣ муайян намуданд. Сабабаш дар он будааст, ки бо зиёдшавии дарозии занҷири карбогидридӣ ҳалшавандагии кислотаҳои органикӣ кам мешавад ва ин водор менамояд, ки молекулаҳои МСФ аз ҳаҷми маҳлул ба сатҳи маҳлул гузаранд. Мисол: кислотаи раған дар ҳама таносубҳо пурра дар об ҳал мешавад. Кислотаи валериянӣ бошад, маҳлули 4% ҳосил карда метавонад. Кислотаҳои калонмолекула бошанд, боз камтар ҳал мешаванд. Аз рӯи назарияи адсорбсионии Ленгмюр қоидаи Дюкло-Трауберо ба тариқи зайл фаҳмонидан мумкин аст. Ҳисоб мекунем, ки ғафсии қабати сатҳро ба δ - ишора намуда, концентратсияи миёнаи МСФ ба $\frac{\Gamma}{\delta}$ баробар аст. Аз рӯи термодинамика иҷроиши қори максималии (W) фишурдашавии газ аз ҳаҷми V_1 то ҳаҷми V_2 дар намуди зерин навишта мешавад.

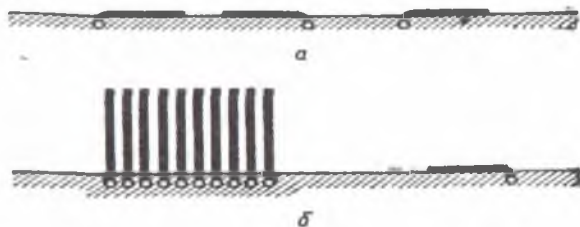
$$W = RT \ln \frac{V_1}{V_2} \quad (\text{V.19})$$

Барои маҳлулҳои идеалӣ бошад, $\pi_1 V_1 = \pi_2 V_2$ вобастагии фишори осмосиро аз ҳаҷми маҳлул чунин менависанд: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{\pi_2}{\pi_1}$.

ки қабати мономолекулярӣ дар сатҳи об дар се шакли агрегатӣ, газӣ, моеъгӣ ва сахт дучор шуда метавонанд. Қабатҳои моеъгӣ ва сахтро дар сатҳи об қабати концентронида меноманд. Сабаби ҳосилшавии се ҳолати агрегатӣ таъсири қабати мономолекуларӣ дар байни молекулаҳо шуда метавонанд, ки дар қабати мономолекулярӣ ҷой доранд.

5.7. ҚАБАТИ ГАЗИИ САТҲИ ОБ

Агар таъсири қувваи байни молекулавии қабат на он қадар калон бошад, он гоҳ молекулаҳои моддаҳои сатҳашон фаъол дар шароити сатҳӣ дар об васеъ паҳн шуда, аз ҳамдигар ба масофаҳои дур мераванд. Дар натиҷаи ҳаракати гармӣ молекулаҳо дар сатҳи об новобаста аз якдигар ҷойҳоишонро иваз карда, ба муқобили қувваҳои кашиши сатҳӣ перпендикуляр фишор меоранд. Барои он ки молекулаи газ аз сатҳи об дур шуда наметавонанд, маҷбуранд, ки дар ду ҷенак ҳаракат карда истанд. Ҳангоме ки сатҳи об барои газҳои дученака бисёр калон дода шудааст, гурӯҳи қутбӣ моддаи сатҳаш фаъол қобилияти гидротатсия шудан дорад ва ба об ғутонида шуда, радикали карбогидриди бошад, дар сатҳи об ҳобида меистад. Чунки дар байни молекулаҳои радикали карбогидридӣ ва молекулаҳои об доимо қувваҳои кашиш байни молекулаҳо таъсир карда меистанд. Ҷойгиршавии молекулаҳои дученака дар сатҳи об дар расми V.4. тасвир карда шудааст.



Расми V.4. Ориентатсия шудани молекулаҳои моддаҳои сатҳашон фаъол дар қабати адсорбсионӣ: а) газӣ дученака; б) қабати ҷамъшуда (конденсированный)

Моддаҳое, ки дар сатҳи об қабати газӣ ҳосил карда метавонанд, ин моддаҳои органикӣ мебошанд, ки миқдори атомҳои карбон дар занҷири карбогидрид аз 12 атоми карбон кам набояд. Ба ин гуна моддаҳо спиртҳои алифатикӣ ва аминҳое, ки вазни молекулавии онҳо на он қадар калон мебошад, мисол шуда метавонанд.

Аналогия дар байни газҳои дученака ва сеченака фарқият надорад. Барои ҳарду муодила ҳолати газҳо истифода бурда мешавад. Агар миқдори моддаи сатҳаш ғайриҷамъият дар система кам, яъне дар сатҳи об фақат газ дученака ҷой дошта бошад, он гоҳ чунин навишта метавонем $\sigma_0 - \sigma = \Delta = KC$ – аз ин муодила дифференсиал гирифта $-d\sigma = d\Delta = KdC$ (V.23) ба муодилаи (V.23) ва муодилаи Гиббс гузашта ҳосил мекунем:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{dC\Delta}{RTdC} = \frac{CKdC}{KTdC} = \frac{\Delta}{RT} \quad (V.24)$$

Ҳар мол моддаи сатҳаш ғайриҷамъият, ки дар намуди газ дученака ҳисобшудааст бо (ω) – ишора намуда, он гоҳ $\Gamma = \frac{1}{\omega}$ -ро

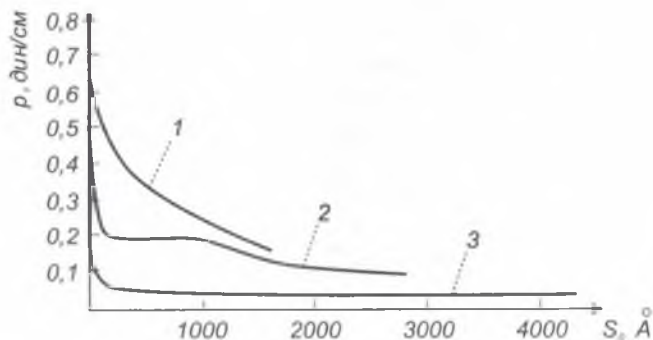
ҳосил мекунем. Қимати инро ба муодилаи (V.25) ё ин ки $\Delta\omega = RT$ (V.26) мегузорем. Ин муодила ба муодилаи Менделеев-Клайперон монанд аст $PV = RT$. Дар асл муодилаи Клайперон V – ҳаҷми газ сеченака дар муодилаи (V.26) ω – ҳаҷми газ дученака, яъне сатҳи вай. Дар муодилаи Клайперон P – фишор дар муодилаи (V.26) Δ – камшавии кашиши сатҳ дар натиҷаи таъсири фишори сатҳ, ба фишори газ дученака баробар аст. Дар ҳолати газ сеченака воқеи муодилаи Ван-дер-

Ваалс истифода бурда мешавад. $\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$ муоди-

лаи $\left(\Delta + \frac{a}{\omega^2}\right)(\omega - \beta) = RT$ (V.27) ба муодилаи Ван-дер Ваалс

монанд қабул карда шудааст.

фишори дар қабат бударо аз бузургии сатҳе, ки молекулаҳои моддаи камҳалшаванда ишғол намудааст, сохта метавонем. Дар расми V.6 намуди ҳамин изотермаҳо барои кислотаҳои равғанин дар ҳароратҳои 12,5–14,5 °C нишон дода шудааст.



Расми V.6. Вобастагии фишори сатҳи P аз масоҳати ишғол кардаи молекулаҳои кислотаҳо S_0 : 1 – изотермаи кислотаи лаурин; 2 – изотермаи кислотаи миристин; 3 – изотермаи кислотаи палмитит

Ба тири ордината қиматҳои фишоре, ки ба қабат таъсир карда меистад ва дар тири абсиса масоҳате, ки молекула ишғол менамояд, оварда шудааст.

Нақшаи 1 барои кислотаи лаурин ($C_{11}H_{22}COOH$). Кислотае, ки аз кӯтоҳ будани радикали карбогидрид дар сатҳи об қабати газӣ ҳосил мекунад. Аз рӯи расм дида мешавад, ки ба изотермаи сеченакаи газҳои идеалӣ $pV = const$ монанд аст. Нақшаи 2 ба кислотаи миристин ($C_{12}H_{24}COOH$) тааллуқ дорад ва қобилияти дар сатҳи об қабати газӣ ва муғаллаз ҳосил карданро дорад. Нақшаи 3 ба кислотаи палмитат ($C_{15}H_{31}COOH$), ки вазни молекулавии калон дорад, аз қатори гомологиҳои кислотаҳои равғанин буда, заҳири дарози карбогидрид дорад, ки радикалҳои карбогидрид бо қувваҳои зиёд дар байни худ таъсир доранд, фақат дар сатҳи об дар ҳарорати муқаррарӣ қабати сахт ҳосил мекунад.

Вобастагии фишорро аз масоҳати ишғолкардаи молекулаи муайян намуда, дар асоси ҳамин табиати моддаи сатҳаш ҷаъон ва инчунин таъсири ҳарорат ва ҳосил шудани қабатро дар сатҳи

об муайян карда метавонем. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки бо зиёд шудани ҳарорат дар аввал ба молекулаҳои қабат таъсир кӯда, қабат васеъ шуда ва занҷири радикал ва ҳуди он дарозтар мешавад. Аз рӯи вобастагии фишор ва масоҳати қабати дар кювета тарозуи масштабдори Ленгмюр, шакл ва намуди молекулаҳо, ки қабат ҳосил мекунад, муайян карда мешавад. Дар баъзе мавридҳо сохти молекулаҳо муайян карда мешавад. Бо ҳамин усул сохти молекулаҳои бисёр моддаҳои органикӣ, аз он ҷумла алкилҳо ва спиртҳои калонмолекула ва дигар моддаҳои органикӣ муайян карда шудааст.

Акнун дида мебароем, ки чӣ тавр бо ин усул шакл ва намуди молекулаҳои дифилний дар об ҳалнашаванда муайян карда мешаванд. Мувофиқи ҳамин гуфтаҳо, тез ва баланд шудани гардиш дар изотермаи вобастагии фишор аз масоҳати ишғолкӯдаи молекула гувоҳи он аст, ки молекулаҳо бисёр ҳам зич ҷойгир шудаанд. Гардиш имконият медиҳад, ки масоҳати ишғолкӯдаи як молекуларо, ки нисбат ба сатҳи об вертикалӣ ҷойгир мебошанд, муайян намоем.

$$S_0 = \frac{S}{\frac{\omega}{\mu} N} = \frac{1}{\frac{\omega}{\mu S} N} = \frac{1}{\Gamma_{\max} N} \quad (\text{V.28})$$

Дар инҷо S – масоҳати ҳамаи қабат (пленка) ба ҳосили зарби билини монеаҳо ва пахноии кювета баробар аст; ω – миқдори моддаи гирифташуда дар грамм; N – адади Авогадро; M – вазни молекулавӣ.

Қимати S_0 барои ҳамаи кислотаҳои рағганин, ки миқдори атоми карбонҳо аз 14 зиёд мебошад, бо ин усул баробари $20,5 \text{ \AA}$ муайян карда шудааст. Масоҳати ишғолкардаи молекулаҳо дар сатҳи об ва қабати мономолекулярӣ, ки новобаста аз дарозии занҷир бо усули рентгенографӣ муайян карда шудааст, ки дар кристалл масоҳати ишғолкардаи молекулаҳои кристаллӣ нисбат ба якдигар параллел буда, қабати зичии карбогидрид $18,4 \text{ \AA}$ -ро ташкил медиҳад, ҳосил мешавад.

Аз тарафи дигар таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки S_0 аз табиати ҳосилшудаи сатҳи қабат кам вобастагӣ дорад ва муайян кӯда шудааст, ки сатҳи молекулаи n -толуидин дар ҳудуди об

термаҳои адсорбсионӣ Бедекер-Фрейндлих ва Ленгмюр тасвир карда мешаванд.

Таъсири омилҳои гуногун ба адсорбсияи молекулавӣ

Таъсири табиати муҳит. Мо дар аввал гуфта будем, ки ҳалкунанда ва моддаи адсорбсияшаванда бо ҳам дар рақобат мебошанд. Барои ҳамин, агар муҳит ҳосияти ками адсорбсияшаванда дошта бошад, моддаи ҳалшуда дар сатҳи фазаи сахт нағз адсорбсия мешаванд. Аз рӯи фаҳмишҳои термодинамикӣ, агар кашиши сатҳи молекулаҳои муҳити тоза зиёд бошад, он гоҳ вай ҳамон қадар камтар адсорбсия мешавад. Аз сабаби он ки кашиши сатҳи молекулаҳои об зиёд аст, ҳама вақт моддаи адсорбсияшавандаро дар об ҳал мекунанд, яъне ба сифати ҳалкунанда обро истифода мебаранд. Ҳалкунандаҳои органикӣ бошанд, кашиши сатҳи молекулаҳои он кам аст, аз ин рӯ онҳоро ҳамчун ҳалкунанда камтар истифода мебаранд. Чунки молекулаҳои ҳалкунандаҳои органикӣ нисбат ба моддаи ҳалшуда нағз адсорбсия мешаванд. Ҳосияти диэлектрикӣ доштани модда як дараҷа қутбнокии онро ифода карда метавонад. Барои ҳамин аз як тараф қоидаи параллелӣ дар байни гузаронандагии диэлектрикии моеъ ва аз тарафи дигар қобилияти адсорбсияшавии ҳамин моеъҳо, ки дар вай моддаи ҳалшаванда ҳал карда шудааст, таъсир мерасонад. Дар назари аввал ҳаминро ба назар гирифтани лозим аст, ки агар моддаи ҳалшаванда дар ҳалкунанда нағз ҳал шавад, дар ин муҳит адсорбсия чандон бад намегузарад. Чунонки аз рӯи қоидаҳои Дюкле-Траубе бармеояд, адсорбсияи кислотаҳои органикӣ дар сатҳи адсорбент (силикагел) аз муҳити органикӣ (бензол) бо зиёдшавии вазни молекулавии кислотаҳо зиёд намешаванд, аммо баръакс кам мешаванд. Барои он ки кислотаҳои калонмолекулавии органикӣ дар муҳити бензолӣ нағзтар ҳал мешаванд. Тавсифи ҳалкунанда ҳамчун ба сифати муҳит таршавии адсорбент бо ҳалкунанда мебошад. Ҳангоми ба ҳалкунанда дохил кардани адсорбент як миқдори муайяни гармӣ хориҷ мешавад, ки ин гарми таршавӣ ном дорад.

Гармии таршавӣ ба фарқи энергияи пурраи сатҳи адсорбент ба-
робар аст:

$$g = S(E_1 - E_2) \quad (VI.2)$$

дар ин ҷо S – сатҳи хос, E_1 – энергияи пурраи сатҳи ҳудуди адсорбент-ҳаво, E_2 – энергияи пурраи сатҳи дар ҳудуди адсорбент-моеъ мебошад. Фарқи кутбноки дар он зоҳир мешавад, ки дар ҳудуди адсорбент-моеъ ҳама вақт нисбат ба ҳудуди адсорбент-ҳаво кам аст, барои ҳамин $E_1 > E_2$ ва $g > 0$ мебошад. Гармии таркуни дар 1 г адсорбент дар ҳудуди 1–20 кал шуда метавонад ва инчунин E_1 ва E_2 аз дисперснокии адсорбент вобаста мебошад. Чӣ қадаре гармии таркунии адсорбент дар ҳалқунанда зиёд бошад, ҳамон қадар модда дар ин муҳит кам адсорбсия мешавад. Дар ҷадвали VI.1 қиматҳои таҷрибавӣ оварда шудааст, ки гармии таршавии флоридин бо ҳалқунандаҳои гуногун ва адсорбсияи кислотаи бензоат дар сатҳи флоридин мебошад.

Ҷадвали VI.1. Адсорбсияи маҳлули 1% кислотаи бензоат дар сатҳи флоридин

Ҳалқунандаҳо	Гармии таршавӣ ҳалқунандаҳо бо флоридин кал. г ⁻¹	Адсорбсия кислотаи бензоат дар сатҳи флоридин г ⁻¹
Ацетон	27,3	0,00
Этилсетат	18,5	0,22
Ацетонформ	8,4	3,50
Бензол	5,6	3,64
Тетрахлориди карбон	4,6	3,95
Дифенил (фраксия аз 60 то 80°)	4,2	4,01

Моддаҳои, ки аз молекулаҳои кутбӣ таркиб ёфтаанд, ҳангоми дар ҳалқунандаҳои кутбӣ тар кардани онҳо эффекти гармии зиёд хориҷ мешавад (мисол об). Моддаҳои, ки аз молекулаҳои ғайрикутбӣ таркиб ёфтаанд, ҳангоми дар ҳалқунандаҳои ғайрикутбӣ тар кардан, гармии зиёд хориҷ мекунанд (мисол карбогидридҳо). Гармии таршавӣ ба сатҳи хоси адсорбент во-

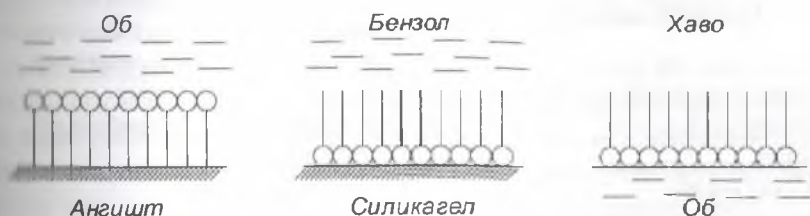
баста аст. Бо пешниҳоди П. А. Ребиндер ба сифати мукоиса кардани таъсири ҳалқунандаҳои кутбӣ об дар сатҳи адсорбент ба а-ишора карда мешавад. α – нисбати гармии таршавии ҳисми ҳокамонанд бо об (g_1) ва g_2 карбогидридҳо $\alpha = \frac{g_1}{g_2}$ (VI.3) ишора карда мешаванд.

Таъсири ҳосияти адсорбтив. Дар бораи таъсири табиати адсорбтив ҳангоми дар сатҳи адсорбент адсорбсия шудани он ҳулосаҳои умумӣ баровардан душвор аст. Чунки мо аз мавзӯҳои пештара медонем, ки адсорбсияшавии адсорбтив дар сатҳи ҳимсҳои саҳт ба табиати ҳалқунанда ва ҳуди адсорбент вобаста аст. Ба ин нигоҳ накарда, як қоидаи муҳим ба назар мерасад. Қоидаи баробаркунии кутбноқӣ аз тарафи П. А. Ребиндер пешниҳод шудааст. Мувофиқи ҳамин қоида моддаи (С) дар сатҳи фазаҳои ҳудокунандаи А ва В дар вақте ки кутбнокии фазаҳои баробар карда тавонад, бо иштироки ҳудаш метавонад дар сатҳи фазаи адсорбсиякунанда адсорбсия шавад. Дигар карда гӯем адсорбсия дар мавриде ба амал омада метавонад, ки агар кутбнокии моддаи (С), ки дорои гузаронандагии доимии диэлектрикӣ ϵ -мебошад, дар байни кутбнокии моддаҳои А ва В ҷойгир шуда бошад.

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \quad \text{ё ин ки} \quad \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$$

П. А. Ребиндер барои тасдиқи фикри ҳудаш дар хусуси баробар кардани кутбнокии моддаҳо фикрашро бо мисоли зерин ифода мекунад. Дар ҳудуди об ($\epsilon = 81$), толуол ($\epsilon = 2,4$) ва анилин ($\epsilon = 7,3$) МСФ шуморида мешаванд ва он дар байни обу анилин қарор дошта, ҳуб адсорбсия мешаванд. Дар ҳудуди толуол ҳаво барои ($\epsilon = 1$) анилин бошад, яқчанд маротиба кишиши сатҳиаш нисбат ба толуол МСФ баландтар доништа мешаванд ва дар анилин ҳал мешаванд. Аз рӯи қоида баробаркунии кутбноқӣ ҳулоса баровардан мумкин аст, ки ҷӣ қадаре ки фарқияти кутбноқӣ дар байни моддаи ҳалшаванда ва ҳалқунанда калон бошад, моддаи ҳалшаванда дар ҳалқунанда кам ҳал шуда, дар сатҳи адсорбент нағз адсорбсия мешавад. Аз рӯи қоидаи П. А. Ребиндер пешакӣ муайян мегардад, ки молекулаҳои

диффенили МСФ дар ҳудуди фазаи адсорбент ва муҳит, яъне тирифҳои кутбнокашон ба тарафи кутбнокии адсорбент ва бекутбаиш ба тарафи бекутбии адсорбент ориентатсия мешаванд.



Расми VI.1. Нақшаи ориентатсия шудани молекулаҳои дифилнӣ дар ҳудуди фазаҳои, ки табиати гуногун доранд

Ба ғайр аз ин боз коидаҳои хося барои моддаҳои адсорбсишаванда маълум мебошад. Мисол ба мо маълум аст, ки бо зидашавии вазни молекулави адсорбтив қобилияти адсорбсишаванда зиёд мешавад. Барои ҳамин алкалоидҳо ва рангҳо, ки вазни молекулавиашон калон мебошад, аз ҳама нағзтар адсорбсия мешаванд.

Таъсири вақт ва ҳарорат. Адсорбсияи моддаҳо аз маҳлул нисбат ба адсорбсияи газҳо сулсттар ба амал меояд, чунки ҳангоми адсорбсияи моддаҳо дар ҳудуди фаза микдораш кам мешаванд. Барои онро пур кардан ва аз ҳаҷми маҳлул ба сатҳи фаза омехтани адсорбтив вақт даркор аст, ки инро бо воситаи диффузия пур мекунад. Барои мувозинати адсорбсияро тезонидан омехташавии маҳлулро тезонидан даркор аст, ки ин бо роҳи омехта кардан ё ин ки таконидани система ба амал оварда мешавад.

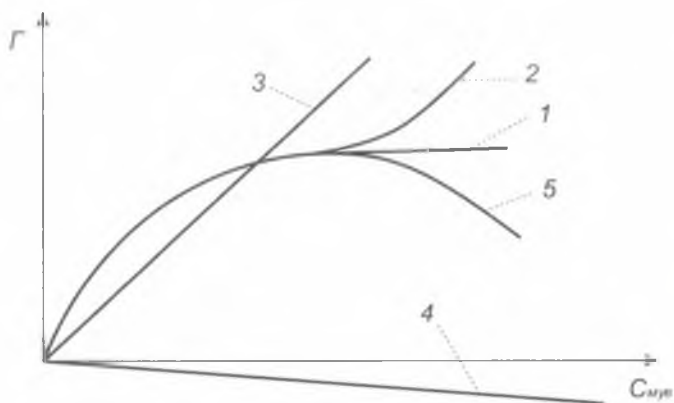
Махсусан адсорбсияи моддаҳои, ки молекулаҳоиашон калон аст, дар адсорбентҳои, ки масомаҳои сатҳашон тангтар аст, рафта мегузарад. Ҳолати мувозинатӣ дар ин гуна системаҳо дар ба амал меояд. Дар қадвали VI.2 адсорбсияи ду кислотаи рағнаӣ, ки вазни молекулавиашон гуногун ва аз таркиби қанд шудо карда шудааст, дар сатҳи ангиште, ки масомаҳои гуногун ширал омӯхта шудааст.

Чадвали VI.2. Вобастагии вақте, ки барои ҳосилшавии ҳолати мувозинати адсорбсия аз молекулаҳои кислотаҳои рағгин ва андозаи сурохиҳои адсорбенти ангишт омӯхта шудааст

Бузургии масомаҳо	Вақти ҳосилшавии мувозинати адсорбсионӣ	
	Кислотаи пропионат	Кислотаи пентанат
Сурохиҳои бисёр калон	> 1 соат	2 соат
Диаметрҳои миёна	3 – шабонарӯз	32 шабона рӯз
Борик	10 – шабонарӯз	–
Аз ҳад борик	> 30 – шабонарӯз	–

Аз чадвал дида мешавад, ки бо зиёд шудани вазни молекулаҳои кислотаҳо вақти ба ҳолати мувозинатӣ омадан зиёд мешавад. Бо зиёд шудани ҳарорат адсорбсия аз маҳлулҳо аз нигоҳи термодинамикӣ дар муқоиса бо адсорбсияи газҳо кам мешаванд.

Адсорбсияи аномалиро, ки дар амалия ҳар як тадқиқотчӣ бо он вомехӯрад дида мебароем.



Расми VI.2. Изотермаҳои аномалии адсорбсионӣ: 1 – намуди изотермаи муқаррарӣ; 2 – изотермае, ки адсорбсияи полимолекулавӣ ё ин ки конденсатсия капилариро мефаҳмонад; 3 – изотермаи адсорбсионӣ; 4 – изотермае, ки намуди адсорбсияи манфиро нишон медиҳад; 5 – изотермае, ки нодуруст ҳисоб карда шудааст, яъне дар он адсорбсия ҳалқунанда ба ҳисоб гирифта нашудааст

Изотермаи адсорбсионии моддаҳои ҳалшуда дар сатҳи қисмҳои саҳт ба муодилаи Ленгмюр мувофиқат мекунад. Нақшаи аз ду хати рост, ки якумаш консентратсияи хурд дар таҳти кунҷ аз тири абсиса хати рост ва дуюмаш барои консентратсияи баланд, ки бо тири абсиса параллелӣ мебошад, дар расми IV.1 дар намууди нақша кашида шудааст.

1. Изотермаи муқаррарӣ, ки аз рӯи муодилаи Фрейндлих ё ин ки Ленгмюр ҳисоб карда мешаванд, намууди изотермаи он аз ду хати рост вобаста аст аз консентратсияи моддаи адсорбсияшаванда, адсорбсия аз консентратсияи адсорбтив мутаносиби роста аст, хати рости 2-юм бошад, аз консентратсияи вобастагӣ надорад, яъне сатҳи мономолекулярӣ ҳосил шудааст.

2. Изотермаи полимолекуляро ё ин ки конденсатсияи капилляро мефаҳмонад, барои ҳамин аз зиёдшавии консентратсияи моддаи адсорбсияшаванда адсорбсия меафзояд.

3. Изотермаи адсорбсияи моддаи адсорбсияшаванда дар сатҳи адсорбент не, балки дар ҳаҷми он ба амал меояд. Барои ҳамин аз зиёдшавии консентратсияи бузургии адсорбсия хати ростро медиҳад, ки намууди изотерма аз рӯи қонуни Генри ба амал меояд.

4. Намуди адсорбсияи ҳангоми нағз адсорбсия шудани микрот ба амал меояд. Барои дуруст ҳисоб кардани изотермаи адсорбсионӣ адсорбсияи ҳалқунандаро ба ҳисоб гирифтани таъқир аст. Инро бо роҳи ҳисобкунӣ мефаҳмонем.

	то адсорбсия	баъди адсорбсия
Ҳаҷми маҳлул, ки ҳар адсорбсияи маҳлул мешавад	V_0	V_1
Консентратсияи адсорбтив дар маҳлул	C_0	C_1
Миқдори адсорбтив дар маҳлул	$C_0 V_0$	$C_1 V_1$

Дар ин ҳолат қимати ҳақиқии моддаи адсорбцияшуда a аз рӯи формулаи (VI.4) ҳисоб карда мешавад $a_{ист} = C_0 V_0 - C_1 V_1$ (VI.4). Дар ҳақиқат экспериментатор аз рӯи қоидаи адсорбсияи микротро ба ҳисоб нагирифтааст ва миқдори моддаи адсорбсияшаванда $a_{раср}$ аз рӯи муодила $a_{раср} = C_0 V_0 - C_1 V_1$ (VI.5) V_0 дои-

мо кам аст. Он гоҳ $a_{\text{факт}} < a_{\text{ист}}$ мебошад. Ба таври дигар адсорбсияе, ки аз рӯи усулҳои муқаррарӣ ҳисоб карда шудааст, ба ҳисоб нагирифтани адсорбсия муҳит ҳама вақт нисбат ба адсорбсияи ҳақиқӣ кам муайян карда мешаванд. Барои ҳамин дар изотермаи адсорбсия (5) поён меравад.

Аҳамияти равандҳои адсорбсионӣ дар табиат ва техника

Адсорбсия аз маҳлулҳо барои бисёр равандҳои физикӣ-кимӣ, ки дар рустаниҳо ва организми зинда ба амал меояд, аҳамияти калон дорад. Дар раванди ҳазмшавии хӯрок дар меъда дар натиҷаи ғуншавии моддаҳо ва ба катализаторҳои ферментҳо ба реаксияи кимӣ дохил шудан ба амал меояд. Гузаштани моддаҳо аз девори нимгузаронанда (полупроницаемой перегородки) дар натиҷаи адсорбсия ба амал меояд. Дар техника бошад ҳодисаи адсорбсияи молекулавиро дар асри XVIII Ловитс ҳангоми тоза намудани маҳлулҳо аз омехтаҳои гуногун ба воситаи ангишти ғаёл истифода бурда буд. Дар замони ҳозира ба воситаи ангишти ғаёл сиропи қанд тоза карда мешаванд, равғанҳои молидани ба воситаи хоҳаҳои махсус, партовҳои истеҳсолӣ ва ғайра тоза карда мешаванд.

Бо роҳи адсорбсия моддаҳое, ки микдорашон дар пайвастиҳои бисёр ҳам кам воমেҳурӯад ҷудо карда мешаванд, инчунин дар саноат адсорбсияро барои ҷудо кардани элементҳои қимматӣ ва пароканда истифода мебаранд. Дар даҳсолаҳои охир бошад, адсорбсия дар кимии таҳлилий барои ҷудо ва идентификацияи пайвастагӣҳое, ки ба осонӣ ҷудо намешаванд, истифода бурда мешаванд. Инро якумин маротиба соли 1903 олими рус М. С. Свет ҳамчун усули адсорбсияи хроматографӣ пешниҳод кардааст. Бо ин усул Свет моддаҳои мураккаб, пигменти хлорофилро ба қисмҳои ҷудо карда аст.

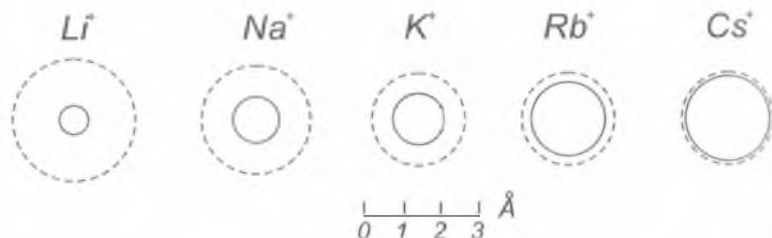
Усули хроматография дар намуди сода, яъне найчаи шинагии кутраш гуногун шуда метавонад, ки инро колонкаи адсорбсионӣ ҳам меноманд. Бо ягон намуди адсорбентҳо (Al_2O_3 , MgO , CaO , $CaCO_3$) фуллерова замин флоридин ва ғайра пур

шуда аст. Баъд аз қабати он дар муҳлати зиёд оҳиста маҳлулро, ки омехтаҳои гуногун дорад ва барои аз якдигар ҷудо кардан мегузаронанд. Дар аввал ҳамон компонентҳои адсорбсия мешаванд, ки қобилияти хуби адсорбсия шудан доранд. Дар қабати дуюм бошад компонентҳои сулфат адсорбсияшаванда ҷой доранд. Ҳамин ҳел омехтаҳо аз рӯи қобилиятнокиашон мувофиқ дар колонкаи адсорбсионӣ адсорбсия шуда, қабатҳои гуногунро ҳосил мекунанд. Дар қабати поёнии колонкаи адсорбсионӣ аз ҷанбаи элементи кам адсорбсияшаванда ҷой мегирад. Дар қабати болоии колонкаи адсорбсионӣ моддаи баъд адсорбсия мешуда истода наметавонад, чунки ҳар маротиба миқдори тозаи маҳлул аз нав аз қабат гузаштани вайро имконият наметаҳад, ки дар қабати боло ҷойгир шавад ва катионе, ки аз ҳудаш камфаъолтар аст, вайро аз онҷо берун намуда, ҷойгир мегирад. Дар ниҳати ҷамин дар колонкаи адсорбсионӣ китъаҳои муайяни адсорбсионӣ ҳосил мешаванд, ки ҳар кадоми ин китъаҳо иони худро адсорбсия кардааст. Дар намуди тоза ҷудо кардани компонентҳои колонкаи адсорбсиониро оҳиста фишурда, вобаста ба рангҳои катионҳо ба қабатҳои алоҳида ҷудо шуда, баъд аз ҳар қабат катионашро бо ҳалкунандаи мувофиқ ҷудо мекунанд ва роҳи дигараш ба навбат аз поён то боло бо ҳалкунандаҳои мувофиқ шуста ҷудо менамоянд. Усули хроматографии дар амал тасдиқшуда дар саноати дорусозӣ барои тоза кардани доруҳо, витаминҳо ва сӯзандинаҳо истифода бурда мешаванд. Бояд гуфт, ки усули хроматографӣ барои кушодани изотопҳои сунъӣ ва ҳосил намудани элементҳои трансуранӣ истифода бурда мешавад. Бевосита бо ёрии ин усул элементҳои № 99 Энштейн, (R_1) № 100 Ферми (F_m) ва 101 Менделеев (Mol) кушода шудааст, ки онҳоро аз омехтаҳо ҷудо карда гирифта мешаванд.

6.2. АДСОРБСИЯИ ИОНӢ

Адсорбсияи электролитҳо дар қолабе, ки адсорбсияи молекулашро омӯхта будем, қаноатманд карда наметавонад ва талаб дорад мешавад, ки роҳҳои гуногуни адсорбсияшавии ионҳоро дар ситҳи адсорбент омӯзем. Аз ҷамаи зиёдтар маҳлулҳои обии

моддаҳои ҳалшуда аҳамияти калон доранд ва дар оянда мо фақат адсорбсияи ҳамин маҳлулҳоро дида мебароем. Ба адсорбсияи ионҳо табиати адсорбент таъсири калон мерасонад. Адсорбент қобилияти кутбнок кардани ионҳоро доро мебошад ва ионҳои дар кутб ҳосилшударо дар сатҳи худаш адсорбсия мекунад. Барои ҳамин адсорбсияи иониرو адсорбсияи кутбӣ ҳам меноманд. Сатҳҳои хурди адсорбент заряднок мебошад ва дар сатҳаш ионҳои ба вай муқобилро адсорбсия мекунад. Ионе, ки зарядаш ба заряди сатҳ муқобил аст, бевосита адсорбсия намешавад, балки дар натиҷаи қувваҳои кашиши электрикӣ ба сатҳ кашида шуда, қабати дучандаи электрикӣ ҳосил мекунад. Аз ионҳои валенташон якхела ҳамонаш зиёдтар адсорбсия мешавад, ки радиуси ионаш калон бошад, чӣ қадаре радиусаш калон бошад, ҳамон қадар кутбнок шуданашон осонтар аст ва қобилияти ба сатҳи адсорбент кашидани онҳо бисёртар аст. Аз тарафи дигар агар радиуси ионҳо калон бошад таъсири молекулаҳои ионҳои обе, ки вайро ихота кардааст, камтар мебошад. Яъне ион гидрататсия шудааст, ки аз ин рӯ таъсири ионро бо об камтар мекунад ва маҳз барои ҳамин ба миқдоран зиёдтар адсорбсия мешаванд.



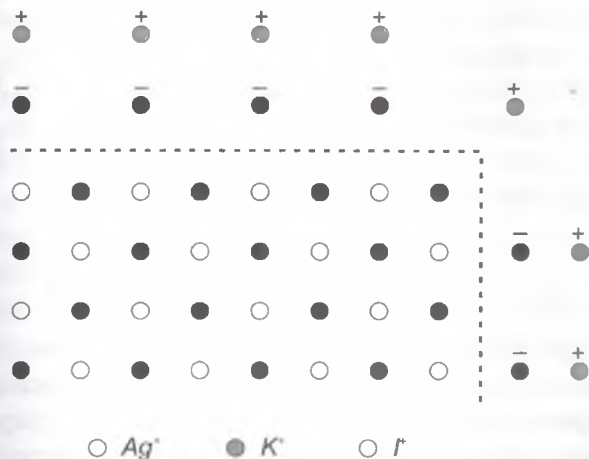
Расми VI.3. Нисбати радиуси ҳақиқи катионҳои яквалента бо радиуси гидрататсия шудани он

Аз рӯи расми VI.3. дида мешавад, ки иони Li бо бисёр молекулаҳои об ихота карда шудааст. Назар ба иони Cs^+ ва ионҳои аз рӯи қобилият адсорбсия шуданашон дар як қатор бо тарикқи зайл гузошта мешаванд, $Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$, ки ин қатор

тори Гофмейстр ном дорад. Барои катионҳои дувалента бошад, чунин навишта мешаванд $Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$.

Анионҳои яквалента аз рӯи қобилияти адсорбсия шудани он чунин навишта мешаванд $Ce^- < Br^- < No_3^- < I^- < CN^-$.

Ҳангоми адсорбсияи ионҳои валентҳои гуногундошта заряди ион нақши калон мебозад. Иони валенти калондошта нисбат ба катион валенти пасттар дорад, аз ин рӯ хуб адсорбсия мешавад. Аз рӯи катори Гофмейстр чунин навишта мешаванд $K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$.



Расми VI.4. Сохтани панҷараи кристалли йодидаи нуқра дар маҳлули йодидаи калий

Яке аз хосиятҳои муҳими кимиё дар он аст, ки адсорбсияи ионҳо дар сатҳи кристалле, ки таркибаш иони дар маҳлулбуда дорад ба амал оварда метавонад. Дар ин ҳолат адсорбсияро бахши тавр фаҳмидан лозим аст, ки иони дар маҳлулбуда дар сохтани панҷараи кристаллии он иштирок карда метавонад. Мисоли қоидаи Панет ва Фаянс дар сохтани панҷараи кристаллӣ ҳамон ионҳои иштирок карда метавонанд, ки агар дар панҷараи кристаллӣ мавҷуд бошанд. Фақат ҳамон ион аз маҳлул ба панҷараи кристаллӣ мегузарад, ки вай дар панҷара мавҷуд бошад (расми VI.4). Мисол кристалли AgI , ки дар маҳлули KI

дар сатҳи кристалл вомехӯранд. Яъне аз маҳлул ба сатҳи кристаллӣ фақат иони йод ё ин ки нукра гузашта метавонад. Агар кристаллро ба маҳлули $AgNO_3$ андозем, фақат иони нукра адсорбсия шуда метавонад.

Маълум аст, ки дар сохтани панҷараи кристаллӣ, ки аз ҳисоби қувваҳои кимиёӣ ба амал меояд, сохтани панҷараи кристаллии AgI бо анионҳои зерин Se^- , Br^- , CN^- , CNS^- изоморфӣ мебошад. Муҳимтараш он аст, ки натавонанд алоқаи мустақами ионҳои дар панҷараи кристаллӣ мавҷуд буда, балки ҳама гуна атомҳои гуногун пайвастагиҳои кристаллӣ ҳосил карда метавонанд. Мисол ангишти фаъол ҳамчун адсорбент бо қувваҳои мустақам пайвастагӣ ҳосил мекунад, ки дар таркибаш гурӯҳи радикали карбогидрид дошта бошад. Оксиди гидрооксиди алюминий ва оҳан ба моддаҳои, ки дар таркибашон оксиген, яъне гурӯҳи гидроксил дошта бошад, пайвастагӣ мустақам ҳосил карда метавонанд.

6.3. АДСОРБСИЯИ МУБОДИЛАВӢ

Агар дар сатҳи адсорбенте, ки пештар ягон ион адсорбсия шудааст ва ин адсорбентро бо маҳлули дигар расонем, ҳамин вақт як дараҷа адсорбсияи мубодилавӣ мушоҳида карда мешавад. Дурусттараш мубодилаи ионҳое, ки дар қабати дучандани электрикӣ дар сатҳи адсорбент мавҷуд аст, бо ионҳои дар муҳит буда ба амал меояд. Дар адсорбсияи мубодилавӣ микдори муайяни ягон ион ва ҳамон микдори ионе, ки аз сатҳи адсорбент ба маҳлул мегузарад, адсорбсия мешаванд. Ионҳое, ки дар мубодила иштирок менамоянд аз ҷиҳати заряд якхела мебошанд. Мубодила аз рӯи қонуни эквивалентӣ ба амал меояд. Адсорбсияи мубодилавӣ ҳосияти ҳосил хубро дорад.

1. Дар мубодила танҳо ионҳои муайян иштирок карда метавонанд, яъне ба таври дигар ба мубодилаи адсорбсионӣ ба табиати фазаи сахт, ки дар таркиби худ қабати дучандани электрикӣ дорад, таъсир мерасонад ва табиати моддаи адсорбсияшаванди дар мубодилаи адсорбсионӣ ду намуди адсорбентҳоро, адсорбентҳои кислотагӣ ва асосиро ҳосил карда метавонанд. Адсор-

бентҳои кислотагӣ ба монанди кислотаҳо ва адсорбентҳои асосӣ ба монанди асосҳо рафтор мекунад ва ба ионҳо мубодила мешаванд. Ба ғайр аз адсорбентҳои номбаркардашуда адсорбентҳои мешаванд, ки хосияти амфотерӣ доранд ва вобаста ба муҳит рафтор мекунад. Муҳит кислотагӣ бошад, ҳамчун кислота бо катионҳо мубодила мешаванд ва агар асосӣ бошад, бо анионҳо мубодила мешаванд.

2. Адсорбсияи мубодилавӣ на ҳама вақт баргарданда мешаванд.

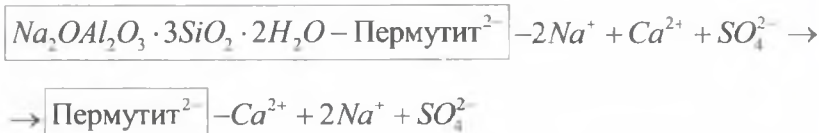
3. Адсорбсияи мубодилавӣ аз рӯи коида нисбат ба адсорбсияи ғайриэлектролитҳо оҳиста мегузарад. Хусусан оҳиста гузаштани адсорбсияи мубодилавӣ барои он ба амал меояд, ки иони адсорбсияшаванда аз сатҳи адсорбент дар чуқуриҳои гуногуни адсорбент ҷойгир мебошад. Барои то аз сатҳҳои гуногун мубодила шудан вақте лозим аст, ки иони дар маҳлулбуда имконият пайдо карда тавонад, ки аз ҳаҷми маҳлул ба сатҳи чуқуртари адсорбент ояд ва аз онҷо иони адсорбсияшударо берун бароварда дар ҷойи вай нишинад. Барои ҳамин адсорбсияи мубодилавӣ аз вақт вобаста аст.

4. Ҳангоми адсорбсияи мубодилавӣ тағйирёбии муҳит мушоҳида карда мешавад. Ин дар ҳамон маврид ба амал меояд, ки аз сатҳи адсорбент ионҳои H^+ ва OH^- мубодила мешаванд. Агар катион мубодила шавад, он гоҳ адсорбент ба монанди кислота рафтор менамояд. Агар анион мубодила шавад ҳамчун асос рафтор мекунад. Инро дар мисоли зерин дидан мумкин аст.

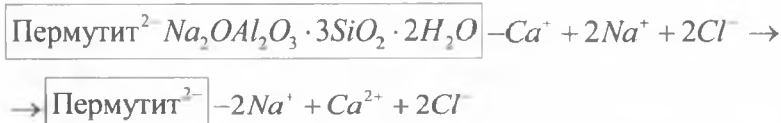


Адсорбсияи мубодилавӣ дар коркарди замин ва техника ҳаҷмияти калон дорад. Ҳок қобилияти муайяни фурубарӣ ва ингоҳ доштани ионҳоро дорад. Мисол катионҳои K^+ ва NH_4^+ ҳамчун нури истифода бурда мешаванд ва аз сатҳи замини ионҳои Ca^{2+} , Mg^{2+} миқдори эквивалент мубодила мешавад.

Анионҳои Cl^- , NO_3^- ва SO_4^{2-} -ро ҳок умуман фуру намебарад. Дар техника бошад, адсорбсияи мубодилавиرو дар саноати рангу бор хангоми ранг кардани матоъҳои пахтагин аз муҳит фуру бурда мешаванд. Катионҳои рангдоштаро аз сатҳи худ ба микдори эквивалент ҷудо мекунад. Ионҳои калий ҳама вақт дар таркиби матоъҳои пахтагин вуҷуд доранд. Адсорбсияи мубодилавӣ барои дуруштии обро кам кардан низ васеъ истифода мешавад. Яъне барои тоза кардани об Ганс усули зеринро пешниҳод намудааст. Яъне аз кабати алюмосиликатҳо гузаронида ни об ва дар сатҳи алюмосиликат Na_2O , M_2O_3 адсорбсияи мубодилави гузашта, об тоза мегардад. Хангоми аз кабати пермутит гузаронидани об аз ионҳои Ca^{2+} ва Mg^{2+} тоза мешаванд.



Пермутитро, ки иони Na^+ ба иони Ca^{2+} мубодила шудааст, регенератсия намуда, бо воситаи маҳлул $NaCl$ ба ҳолати қорӣ мубаддал мекунамд.



Дар солҳои охир ба ҷои пермутит ва глауконидҳо ба тариқи васеъ ва тоза кардани обҳо полимерҳое, ки ҳосияти мубодиланӣ доранд, истифода бурда мешаванд. Адсорбсияи мубодилавӣ ба тариқи васеъ барои гирифтани моддаҳои қиматбаҳо аз маҳлулҳои серобкардашуда бо усулҳои дигар мумкин ғайриимкон бошад, аз ин рӯ бо усули адсорбсияи мубодилавӣ ҷудо кардан мегаранд. Бо ҳамин усул тоза намудани мис аз обҳои қонҳо ва заводҳои, ки бо мис сару қор доранд, нуқра аз обҳои фабрикахое, ки бо нуқра сару қор дошта, қром аз ванаҳои қромӣ ва ғайра имқонпазир аст. Инчунин тавассути адсорбсияи мубодилавӣ ба тариқи васеъ аз маҳлулҳои радиоактивӣ изотопҳои ра-

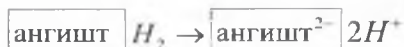
диоктивиро чудо мекунад. Дар охир адсорбсияи мубодилави-
брои аниқ муайян намудани нуктаи эквивалентӣ ҳангоми тит-
ронидани моддаҳое, ки тақшон ҳосил мекунад, истифода ме-
баранд. Мисол ҳангоми маҳлули хлориди натрийро дар ишти-
роки флуоретсентсия бо маҳлули нитрати нукра титронидан
тақшони сафед ҳосил мекунад. Флуоретсин бошад, дар нуктаи
эквивалент ранги зарди сабзча менамояд. Ҳангоми ба сифати
ионҳои адсорбсияшавандаи Ag^+ ва NO_3^- дар қабати дучандаи
электрикӣ бо флуоретсентсия қобилияти адсорбсияшавӣ дорад,
ки аз қабати дучандаи электрикӣ бо флуоретсентсия ионҳои
 NO_3^- бароварда ба тақшон ранги зарди сабзчатоб медиҳад, ки
ин нишонаи ҳосилшавии нуктаи эквивалентӣ мебошад.

6.4. АДСОРБСИЯИ МУБОДИЛАВӢ ДАР АНГИШТ

Ангиште, ки қобилияти қутбнокӣ надорад, бояд аз маҳлул
дар сатҳи ҳудаш адсорбсия карда натавонад. Лекин таҷрибаҳо
нишон медиҳанд, ки ангишт на ин ки ҳосияти адсорбсия кардан
дорад, балки дар вай адсорбсияи мубодилавӣ ба амал меояд. Мо
медонем, ки ангишт ҳосияти хуби адсорбсиякунӣ дорад, ҳанго-
ми тайёр кардани ниқобҳои зидди газ аз ангишти ғаёол исти-
фода мебаранд. Ангиште, ки аз чуб ва ҳайвонот ҳосил меку-
над, қобилияти хуби ҳосил кардани адсорбсияи мубодилави-
ро дорад. Чунки ин намуди ангиштҳо дар таркиби ҳудашон
ионҳои ғайриорганикӣ дорад, ки ин ионҳо ба адсорбсияи му-
бодилавӣ дохил мешаванд.

Мисол, ангишт дар сатҳи ҳудаш аз маҳлул катиони дар
ринг бударо адсорбсия мекунад ва ба маҳлул катиони беранги
 Cu^{2+} мегузарад. Ҳодисаи адсорбсияи мубодилави-
ро аз рӯи назарияи электрохимияи А. Н. Фрумкин ва пешниҳоди
Н. А. Шилов дар бораи пайвастагиҳои сатҳӣ фаҳмонида меди-
ҳад. Мувофиқи назарияи А. Н. Фрумкин ангишт ба монанди
электродҳои газӣ рафтор мекунад. Чунонки ба мо маълум аст,
электроди гази гидрогенӣ дар натиҷаи ба сатҳи лавҳаи платинӣ
рӯйпуш кардани гази гидроген ҳосил карда мешаванд. Ба мо-

нанди ҳамин дар сатҳи ангишт гидроген Ҳангоми коркарди ангишт адсорбсия мешавад. Аз тарафи дигар оксиген аз ҳаво дар сатҳи ангишт адсорбсия мешавад. Ҳангоми фаъолнок кардани он ва нигоҳ доштани ангишт дар анборҳо ба он вобаста аст, ки дар сатҳи ангишт кадоме аз ин газҳо гидроген ё ин ки оксиген фуру бурда шудааст. Ҳангоми дар сатҳи адсорбент шинондани гидроген ва ба об расонидани он ионҳои гидроген ҳосил мешаванд. Дар ин ҷо атомҳои гидроген донор буда, ангишт акцептори электронӣ мебошад.



Ҳамин ҳел ангишт дар маҳлул бо катионҳои дилхоҳ мубодилаи гидрогенро ба амал меорад. Мисол дар маҳлули NaCl адсорбсияи мубодилавино чунин навиштан мумкин аст:



Ангишт дар ин ҳолат адсорбенти кислотагӣ буда, ба маҳлул ионҳои гидрогенро ҷудо мекунад ва маҳлул ҳосияти кислотагӣ мегирад. Ангиште, ки дар сатҳаш оксиген адсорбсия шуда бошад, Ҳангоми ба об расонидан ба донор табдил ёфта, оксиген бошад акцептори электронҳо буда, дар натиҷа ионҳои ноустувори O^{2-} ҳосил мегардад: $\boxed{\text{ангишт}} \text{O}_2 \rightarrow \boxed{\text{ангишт}^{4+}} 2\text{O}^{2-}$ Ҳамон вақт ба молекулаи об таъсир карда

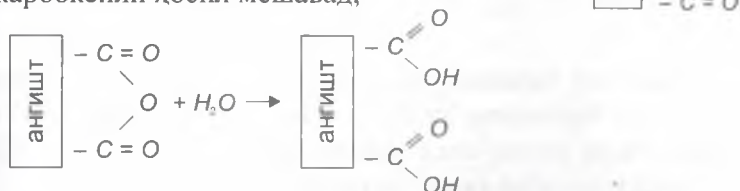


Дар маҳлул ин намуди ангишт ҳамчун асос рафтор мекунад ва Ҳангоми адсорбсияи мубодилавӣ ба маҳлул ионҳои OH^- мегузарад ва муҳит ишқорӣ мешаванд.

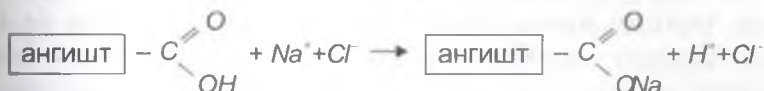


Аз рӯи ақидаҳои Шилов ҳангоми коркарди ангишт дар сатҳи он пардаи тунуки оксидӣ ҳосил мешавад, ки ин фазаи нав набуда, ба фазаи кристалли адсорбент пайваست мешавад. Ҳангоми на он қадар баланд будан ҳарорат (тақрибан 300–500 °C) дар сатҳи ангишт оксиген пайвастагии оксидӣ ҳосил мекунад.

Ҳангоми таъсир кардани ҳамин оксид бо об гурӯҳи карбоксилӣ ҳосил мешавад,



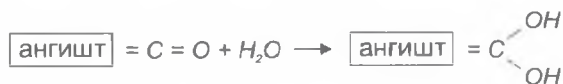
ки ин намуди пайвастагии ангишт ба монанди кислотаҳо рифтор мекунад. Дар маҳлули обӣ катионҳои дилҳох дар шиттичаи адсорбсияи мубодилавӣ ба ионҳои гидроген ҷой иваз мекунад.



Дар шароити дигар дар сатҳи адсорбент тағйиротҳои дигар ба амал омаданиш мумкин аст. Ҳангоме, ки миқдори оксиген зиёд бошад, дар ҳароратҳои баланд оксидҳои дигар ҳосил шуда метавонанд.



Дар маҳлули обӣ ин оксид ба об пайваست шуда, дар сатҳаш пайвастагии сохти зерин доштара ҳосил мекунад.



Ангиште, ки дар сатҳаш ҳамин хел пайвастагӣ дорад адсорбентҳои асосӣ номида мешавад ва ҳангоми адсорбсиияи мубодилавӣ маҳлул OH^- чудо мекунад.

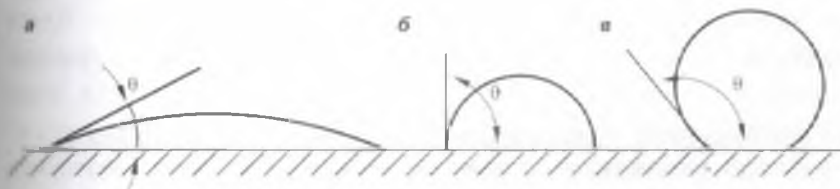


Ҳангоми таҳлили, дақиқ назария адсорбсионии мубодилавии А. Н. Фрумкина ва Н. А. Шилова ба ҳамдигар муҳолифат намекунанд, балки онҳо ҳамдигарашонро пурра намуда, фақат бо роҳҳои гуногун ҳарду як ҳодисаро мефаҳмонанд.

6.5. ҲОДИСАИ ТАР КАРДАН

Ҳодисаи тар кардан ба ҳодисаи адсорбсия монандӣ дорад, чунки ҳангоми мушоҳида кардани ҳодисаи тар кардан ба монанди ҳодисаи адсорбсия мо таъсири байни ҳамдигарии молекулаҳоро мебинем. Ҳодисаи тар карданро мо дар мисоли як қатра моеъ, ки ба сатҳи ҷисми саҳт ҷаконида шудааст, дида мебароем. Ҳодисаи тар кардан ҳам дар байни ду моеъ ҳам ба амал омада метавонад. Агар молекулаҳои моеъ бо қувваҳои зиёд ба молекулаҳои модаҳои саҳт таъсир кунанд, нисбат ба таъсири молекулаҳои худ ҳодисаи тар кардан мушоҳида карда мешаванд. Тар кардан то ҳамоно вақт давом мекунад, ки қатраи дар сатҳи ҷисми саҳт ҷаконидашуда паҳн шуда, тамоми сатҳи ҷисми саҳтро пушонанд, қабати мономолекулярӣ ҳосил мекунад. Тар кардани пурра ҳамоно вақт мушоҳида карда мешавад, ки агар мо як қатра обро ба сатҳи шиша ҷаконем. Агар молекулаҳои моеъ дар байни худ таъсири калон дошта бошанд, нисбат ба молекулаҳои ҷисмҳои саҳт тар кардан мушоҳида карда намешаванд. Баръакс қатраи ҷаконида дар якҷо ҷамъ меояд. Агар қувваи вазнин таъсир намекард, он гоҳ вай ба намуди кура ҷамъ мешуд. Ба ин мисол шуда метавонад як қатраи симобе, ки дар сатҳи

ҷисмҳои саҳти ғайриметаллӣ ҷаконида шудааст. Дар байни ин ду ҳудуд, яъне ҳудуди пурра тар кардан ва тар накардани моеъҳо ҳастанд, ки таъсири молекулаҳояшон ҳосияти тағйирёбандагӣ дорад. Яъне қувваҳои таъсиркунанда молекулаҳояшон гуногун шуда метавонанд. Дар ин ҳолат тар кардани нопурра ба амал меояд, катраи дар сатҳи ҷисмҳои саҳт ҷаконида шуда кунҷи мувозинатӣ ҳосил мекунад, ки кунҷи тар кардан номида мешаванд. Дар расми VI.5 кунҷҳои тар кардан тасвир карда шудааст.



Расми VI.5. Ҳолатҳои гуногуни пурра тар нашудан:

а) $\theta < 90^\circ$; б) $\theta = 90^\circ$; в) $\theta > 90^\circ$.

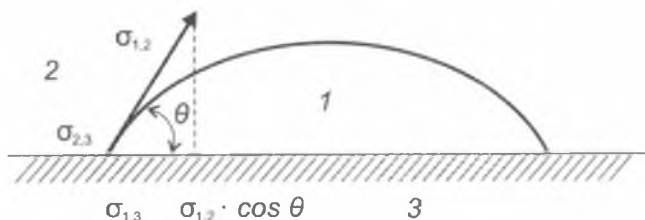
Бояд ҳаминро қайд кард, ки кунҷи тар кардан ҳама вақт аз парафи моеъ чен карда мешавад. Агар қимати кунҷи тар кардан 180° — бошад, ин моеи ба сатҳи ҷисми саҳт ҷаконидашуда ҷисми саҳтро тамоман тар намекунад. Дар амал ин тавр шушпаиш мумкин нест, чунки ҳама вақт дар байни молекулаҳои ҷисмҳои саҳт ва моеъ қувваҳои ба ҳам таъсиркунанда мавҷуд мебошад.

Дар поён қимати кунҷҳои тар кардани моеъ (об), ки ба сатҳи ҷисмҳои саҳт дар ихтоси ҳаво ҷаконида шудааст, оварда шудааст.

сатҳ	квартс	малахит	галенит	графит	талк	сулфур	парафин
θ	0°	17°	47°	$55-60^\circ$	69°	78°	106°

Кунҷҳои нопурраи таркунии моеъҳо дар сатҳи ҷисмҳои саҳт аз рӯи қувваи кашиши сатҳиашон гуногун ҷойгир бударо, ба тариқи зайл фаҳмонидан мумкин аст.

Аз рӯи расми VI.6 ҳудуди тар кардан, ё ин ки периметри ҳосилшавии кунчи таршавӣ ҳисоб карда мешавад. Ҳамин тарик ба 1см периметри таршавӣ се қувваи кашиши сатҳи $\sigma_{1,2}$, $\sigma_{2,3}$, ва $\sigma_{1,3}$ таъсир мекунад.



Расми VI. 6. Вобастагии кунчи таршавӣ аз кашиши сатҳи $\sigma_{1,2}, \sigma_{2,3}$ ва $\sigma_{1,3}$: 1- моеъ; 2 – ҳаво; 3 – ҷисми сахт

Ҳангоми ҳосилшавии кунчи таршавӣ ҳар се қувва дар ҳолати мувозинатӣ омада, ба ҳамдигар баробар мешаванд. Қувваи $\sigma_{2,3}$ ва $\sigma_{1,3}$ ба сатҳи ҳамвории ҷисми сахт дар зери кунҷ перпендикуляр равон карда шудааст, таъсир менамояд. Нуктаи таъсири ин се қувва фақат метавонад дар сатҳи ҷисми сахт ҷой иваз кунад ва аз сатҳи он канда шуда наметавонад. Барои ҳамин ба ҷои қувваи $\sigma_{1,2}$, мо проексияи онҳоро дар сатҳи гирифта метавонем. Проексияи он дар сатҳ ба $\sigma_{1,2} \cos \theta$ баробар аст. Он гоҳ ҳолати мувозинатиро чунин навиштан мумкин мебошад, $\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta$ (VI.6) – муодиларо ҳал намуда, ҳосил менамоем:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} \quad (\text{VI.7})$$

$\cos \theta$ – ин характеристикаи моеъро, ки сатҳи ҷисми сахтро тар мекунад, мефаҳмонад ва бо ҳарфи B -ишора карда мешавад. Эҳтимолияти пурра тар кардани моеъ ($\theta = 0$), ки қимати $B = +1$ ба ин муқобил, яъне тамоман тар намекунад, $B = -1$ (180°) мебошад. Мо медонем, ки моеъҳое, ки пурра тар мекунад, таъсири молекулаҳояшон кам буда, нисбат ба таъсири

молекулаҳои ҷисмҳои сахт моеъҳои ғайрикутбӣ, ки кашиши сатҳиашон кам мебошад, пурра сатҳи ҷисмҳои сахтро тар менамоянд. Мисол, ҳамаи карбогидридҳо, ки кашиши сатҳашон кам мебошанд $20-30 \text{ эрг} \cdot \text{см}^2$ дар амал пурра сатҳи ҷисми сахтро тар мекунад. Об, ки кашиши сатҳиаш $72,7 \text{ эрг} \cdot \text{см}^2$ аст, як намуди ҷисмҳои сахт шиша, кварс ва кристаллҳои намакҳои ғайриорганикиро тар мекунад. Симоби кашиши сатҳиаш $470 \text{ эрг} \cdot \text{см}^2$ буда, фақат сатҳи як қатор металлҳоро тар карда метавонад. Албатта ҳодисаи таркунӣ ба камшавии энергияи озоди сатҳӣ оварда мерасонад. Ҳангоми таршавӣ ҷисмҳои сахт як миқдор гармӣ хориҷ мекунад, ки онро гармии таршавӣ меноманд. Он тақрибан ба 10^{-3} то 10^{-5} кал. баробар аст. Ҳангоми мавҷуд набудани имконият кунчи таркуниро муайян кардани характеристикаи таркунии сатҳи ҷисми сахт гармии таршавии он мебошад. Моеъҳое, ки қобилияти хуби тар кардан доранд, нисбат ба сатҳи моддаи сахт, моеъҳои махсуси таркунанда гуфти мешаванд. Дар таҷриба бо қорҳои тадқиқотии зиёд П. А. Ребиндер ҳодисаи таркуниро омӯхтааст. Бо ҳодисаи тар кардан масеъ шинос мешавем. Тасаввур менамоем, ки ба сатҳи ҷисми сахт моеъи кутбӣ (H_2O) ва моеъи ғайрикутбӣ (карбогидрид) ҷиконида шудааст. Сатҳи ҷисми сахт нисбат ба об кунчи таршавӣ $\theta < 90^\circ$ ҳосил мешавад ва қимати $B = \cos\theta > 0$ сатҳро сатҳи гидрофилий меноманд. Мувофиқи формула (VI.7) ин дар ҳамагон маврид ҳосил мешаванд, ки $\sigma_{2,3} > \sigma_{1,3}$ ё ин ки $\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} > 0$ бошад. Дар ҳамагон маврид ҳосияти об мушоҳида карда мешавад ва мувофиқи муодила (VI.7) ин ҳодиса дар шароитҳои зерин иҷро мешавад. Яъне фарқияти кутбнокии об ва сатҳи моддаи сахт кам бошад, ба моддаҳое, ки сатҳашон гидрофилий ҳастанд: кварс, шиша, намакҳои карбонат, сулфат оксидҳои гидроксидҳои металлҳо, аз моддаҳои органикӣ бошад, моддаҳои сатҳашон гидроксиди целлюлоза дохил мешаванд. Агар би сатҳи моддаи сахт моеъҳои ғайрикутбӣ нағз таршаванда ҷиконида, дар натиҷаи он агар кунчи таршавӣ $\theta > 90^\circ$ ва қимати $B = \cos\theta < 0$ бошад, ин ҳел сатҳро сатҳи гидрофобӣ меноманд. Мувофиқи муодила (VI.7) дар ин маврид ҳолати зерин

мушохида мегардад: $\sigma_{2,3} < \sigma_{1,3}$ ё ин ки $\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3} < 0$. Бо моеъҳои ғайрикутбӣ дар вақте ки қутбнокӣи моеъ дар сатҳи моддан саҳт нисбат ба қутбнокӣи об кам бошад, он гоҳ дар сатҳи ҷисмҳои саҳт таркунии пурра мушохида карда мешавад. Ба моддаҳои сатҳашон гидрофобӣ қариб ҳамаи пайвастаҳои органикӣ, ки занҷири карбогидридашон калон бошад, дохил мешаванд. Аз моддаҳои ғайриорганикӣ пайвастагиҳои сулфиди металлҳо шуда метавонад. Барои ҷен кардани кунҷи тар кардан ин моеъҳо дар сатҳи ҷисмҳои саҳт ҳосил мешаванд. Ба сатҳи ҷисми саҳт як қатра моеъ ҷаконида, аз тарафи сатҳи ҷисми саҳт параллел дастаи нурҳои рӯшноиро равои мекунанд ва аз таъсири рӯшноӣ расми қатра менамояд ва периметри онро мекашанд. Сипас дар нуктае, ки ҳар се фаза расида меистад расанда мегузаронанд ва кунҷи ҳосилшударо нисбат ба об ҷен мекунанд. Ҳаминро қайд кардан бамаврид аст, ки муайян кардани кунҷи таршавӣ душвор аст. Барои он ки ҷунин ҳолатҳоро дар бар мегирад.

Якум. Омехтаи моддаҳои, ки сатҳро ифлос менамоянд, ба кунҷи таршавӣ ҳалал мерасонанд. Инро ҳангоми тез тағйир ёфтани таршавӣ ва дар сатҳи моддаҳои саҳт ҳосилшавии қабати мономолекулярӣ фаҳмидан мумкин аст. Аз таҷрибаҳои баъзе муҳаққиқон таршавии сатҳ аз алоқамандии сатҳ бо ҳавои атмосфераи шаҳрҳои саноатӣ, ки ҳама вақт дар таркибашон миқдори ками карбогидридҳоро доранд, вобаста аст.

Дуюм. Бисёр моддаҳо, мисол металлҳо бо осонӣ оксид шуда, дар сатҳашон қабати муҳофизаткунандаи оксидӣ ҳосил мешавад, ки вайро мушохида кардан душвор мебошад, ва ҳамин қабат ба кунҷи таршавӣ таъсири калон мерасонад. Барои ҳамин ҳангоми муайян кардани кунҷи таршавӣ ҳамин ҳел сатҳро интиҳоб кардан лозим аст, ки омехтаҳои ифлосӣ ва қабати оксидӣ надошта бошад.

Сеюм. Одатан сатҳи адсорбентҳои саҳт бисёр ҳаворо нағз адсорбсия мекунад. Бинобар ҳамин табиист, ки адсорбсияи ҳаво ҷоришавии моеъро дар сатҳи ҷисми саҳти ҳамвор суст мекунад. Бинобар ҳамин барои ҳаворо аз сатҳ баровардан ва ба ҳолати мувозинатӣ омадани кунҷи таршавӣ як вақти муайян лозим мешавад. Ҳамин ҳел қафомонӣ ва ба ҳолати мувозинатӣ омадани

кунчи таршавиро гистерезиси таршавӣ меноманд. Дар бисёр ҳолатҳо ҳангоми чаконидани катраи моеъ дар сатҳ ба ҳолати мувозинатӣ наомадани кунчи таршавӣ ин ба амал омадани ҳодисаи гистерезис мебошад. Ҳодисаи гистерезис аз шароити ҳосилшавии кунчи канори таршавӣ вобастагӣ дорад. Агар катраи моеъро дар таҳти фишор ба сатҳи ҷисми сахт чаконем, кунчи канори таршавӣ хурд ва агар озод ва охиста чаконем калон ҳосил мешавад. Вале аз сабабе ки дар капелярҳои сатҳи сорбент ҳодисаи гистерезис ба амал меояд, капелярҳо нағз тар намешаванд ва сатҳи моеъ дар капелярҳо баланд мешавад. Тағйир ёфтани сатҳи моеъ дар капелярҳо ба нодуруст муайян кардани қимати кунчи канори таршавӣ оварда мерасонад. Барои ин ҳодисаи гистерезис раҳой ёфтан, усули ҷен кардани кунчи канори таршавиро тағйир медиҳем. Дар аввал як порча моддаи сахтро дар қюветае, ки моеъ дорад дохил намуда, баъди пурра таршавӣ онро дар ҳолати горизонталӣ гузошта, моеъе, ки дар периферияи порчаи моддаи сахт дорад, бо пипеткаи нугаш қач кардашуда ҳубобчаҳои ҳаворо аз моеъ бароварда, баъдан аз тарафи моеъ кунчи канори таршавиро ҷен мекунанд.

Чорум. Аз сабаби ноҳамвор ва дағал будани сатҳи ҷисмҳои сахт, қувваҳои кашиш ва дофеаи молекулаи моеъҳо гуногун буда, кунчи канори таршавӣ гуногун мешаванд. Барои ҳамин моддаҳои сахтро ба моддаҳои сатҳаш гидрофилӣ ва гидрофобӣ ҷудо мекунанд. Моддаҳои сахте, ки ҳангоми таршавиашон кунчи канори $\Theta < 90^\circ$ ҳосил мекунанд, моддаҳои гидрофилӣ номида мешаванд. Агар баръакси он $\Theta > 90^\circ$ бошад, моддаҳои сатҳаш гидрофобӣ меноманд.

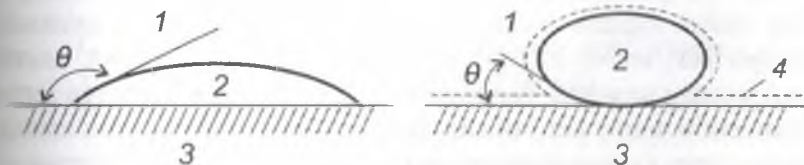
Панҷум. Ба ҳосилшавии кунчи канори таршавӣ шароити ҳосилшавии сатҳи моддаи сахт таъсир расонида метавонад. Мисол сатҳи стеарат аввал вайро об карда, баъд дар алокамандӣ бо ҳаво хунук карда, ҳосияти гидрофобӣ ҳосил мекунад. Сатҳи кислотаи стерат, ки дар алокамандӣ бо шиша ҳосил шудааст, ҳосияти гидрофилӣ зоҳир менамояд. Сабабаш дар он аст, ки маротибаи аввал радикали карбогидрид ба тарафи берун ориентатсия мешавад. Маротибаи дуюм бошад ба дохили модда ориентатсия мешавад. Барои бо муваффақият гузаштани ягон рашиди технологӣ пештар тар кардани модда аҳамияти калон до-

рад. Мисол дар саноати бофандагӣ барои хуб рафтани раванди бофтан ва ранг кардани матоъҳо вайро аввал тар кардан зарур аст. Ҳангоми шустани матоъ вайро пештар дар маҳлули моддаҳои шӯянда тар кардан бисёр хуб мебошад. Донистани тар кардан ё накардани маҳсулот аз аҳамият ҳолӣ нест. Ҳодисаи таъсиркунанди таршавӣ ё ин ки тар намудан барои ғайриқутбӣ будани маъданҳо васеъ истифода бурда мешавад. Аз ҳама муҳим дар амалия нисбат ба дигар моеъҳои таркунанда об мебошад. Дар об нағз тар нашудани моддаҳо ин ба ғайриқутбӣ будани онҳо вобаста мебошад. Агар сатҳи ҷисмҳои сахтро ба парафин рӯйкаш намуда ва онро ба об дохил намоем, тар намешаванд. Барои он ки об нағз тар кунад, ба вай моддаи таркунанда дохил мекунанд. Ба ин гуна моддаҳои таркунанда дохил мешаванд, ки сохти дифилни дошта бошад. Яъне моддаҳои сатҳаш фаъолро ҳамроҳ кунанд, об моддаи сахтро нағз тар мекунанд. Дар ин ҳолат барои нағз фаҳмидани ҳосияти таршавии предметҳо аз формулаи (VI.7) истифода бурда мешавад, ки аз ҳисоби камшави кимати σ_{12} ва σ_{13} тар (кардан, шудан) сатҳи ҷисм зиёд мешаванд. Молекулаҳои таркунандаҳо сохти дифилнӣ доранд, ки ин ба ҳамаи моддаҳои сатҳашон фаъол, ки дар сатҳи об адсорбсия мешаванд хос аст ва радикалҳои карбогидридҳо ба тарафи берун ориентатсия шуда, дар сатҳи об қабати карбогидридӣ ҳосил мекунанд. Дар натиҷа кашиши сатҳии маҳлул кам шуда, таркунӣ то кимати кашиши сатҳи моеъи ғайриқутбӣ зиёд мешаванд. Қобилияти таркунии моддаҳои сатҳаш фаъол аз рӯи фаъолнокии сатҳи $-\frac{d\sigma}{dc}$ муайян карда мешаванд.

Ба ин гуна моддаҳо ҳамаи намудҳои собунҳо ва пайвастагӣҳо, ки сохти дифилнӣ доранд мисол шуда метавонанд. Мақсади шӯстани матоъҳо аз ҷакидаҳои равшан ё ин ки тоза кардани онҳо бо воситаи МСФ мебошад. Мисол ба тарзи тоза кардани равшан аз сатҳи матоъ бо воситаи собун шинос мешавем. Дар назди технолог масъалае гузошта шудааст, ки бо кадом роҳҳо кашиши сатҳи дар ҳудуди маҳлули шӯянда ва ҷиркинии матоъро кам кардан даркор аст. Камшавии ҳарду кашиши сатҳӣ ҳангоми тар сатҳи равшан ва матоъ собун бояд ҳамин хел адсорбсия шавад,

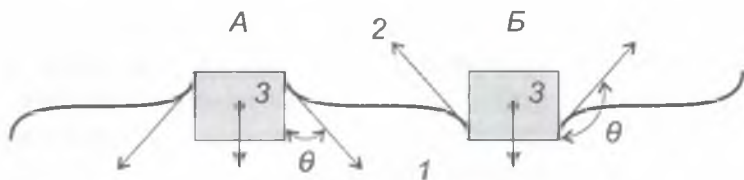
ки молекулаҳои кутбнокаш ба тарафи об ва бекутбаш ба тарафи равшан ё ин ки матоъ ориентатсия шавад. Он гоҳ дар натиҷаи таъсири кашиши сатҳӣ чиркинӣ ва равшан тағйир ноёфта, дар якҷо ба монанди катра чамъ намуда, ҳангоми таъсири механикӣ аз матоъ раҳонида мешаванд (расми VI.7).

Ҳангоми ҷомашӯӣ бо воситаи моддаҳои шӯянда дар сатҳи матоъ (3) ва карбогидридҳо (2) адсорбсия шудани собун ва ҳосил шудани қабати гидрофилӣ (4) имконият медиҳад, ки чиркинӣ аз сатҳи матоъ ҷудо карда шавад.



Расми VI.7. Нақшаи тоза кардани равшан ҳангоми шустушӯӣ кардани матоъ: 1 – маҳлули собун; 2 – қатраи равшан; 3 – матоъ; 4 – қабати гидрофилии моддаи шӯянда

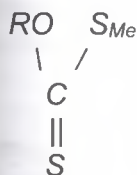
Раванди флотатсия ба ҳодисаи тар кардан ё накардан асос карда шудааст. Дар замони ҳозира флотатсия барои ғанӣ гардонидани канданиҳои фойданок ба тариқи васеъ истифода бурда мешавад. Ин усул ба ҳосияти гуногуни таршавӣ доштани зарраҳо дар об асос карда шудааст. Барои дуруст сарфаҳм рафтани ин масъала, яъне флотатсия ба рафтори зарраи хурдтарини гидрофобӣ ва гидрофилиро дар ҳудуди обу ҳаво ё ин ки обу равшан асос карда шудааст, дида мебароем. Зарраи гидрофилии об дар ҳудуди об-равған дар натиҷаи таъсири қувваи кашиши сатҳӣ ба об кашида мешаванд. Дар қатори қувваи кашиш сатҳӣ қувваи ҷзнини ҳам таъсир мекунад, дар натиҷа зарра ба об тар шуда, тарқ мешавад. Зарраҳои гидрофобӣ бошанд, бо об тар намешаванд. Дар натиҷаи таъсири қувваи кашиши сатҳӣ дар ҳудуди об-ҳаво ё ин ки равшан зарраи калон ва вазнин аз қувва флотатсия шёд набошад он гоҳ дар болои об шино мекунад. Ҳардуи ин ҳолат дар расми VI.8 нишон дода шудааст.



Расми VI.8. Ба гидрофилӣ ва гидрофобӣ чудо кардани зарраҳо ҳангоми флотатсия: 1 – фазаи обӣ; 2 – ҳаво ё ин ки рағван; 3 – қисми сахт

Он гоҳ фаҳмида мешаванд, ки маъданро то кадом дисперсионӣ майда кардан лозим аст, ки вай дар об ғарқ нашавад. Маълум аст, ки чӣ қадаре ки зарра хурд шудан гирад, ҳамон қадар қувваи вазнинӣ кам мешавад. Флотатсия аз радиуси зарра мутаносиби чаппа аст, чӣ қадаре ки радиуси зарра калон шавад, ҳамон қадар қувваи флотатсия кам мешаванд. Ғанӣ гардонидани канданиҳои фойданок бо усули флотатсия асос карда шудааст. Флотатсия дар пайвастиҳои сулфиди металлҳо, ки дар таркиби чинсҳои кӯҳи вохӯрад, хосияти гидрофобӣ дошта, дар об тар намешаванд. Дар амалия чинсҳои кӯҳии майдакардашударо ба об андохта, флотатсияро намегузаронанд, чунки фойданокиаш кам мебошад. Дар замони ҳозира ба таври васеъ дар техника флотатсия бо иштироки ҳаво, ки бо номи флотатсияи ҳубобча машҳур аст, истифода бурда мешавад. Флотатсияи ҳубобчанок чунин иҷро карда мешавад. Ба суспензияи лойобаи маъданҳо ҳаво гузаронида, ҳубобчаҳои калон-калон ҳосил шуда, дар болои об шино мекунад ва дар сатҳи ҳубобчаҳо зарраҳои маъданҳо адсорбсия шуда, бо об кунҷҳои канории калон ҳосил мекунад. Онҳо бисёр ҳам кам тар мешаванд ва зарраҳои майда дар ҳубобчаҳо чамъ шуда, шино мекунад, сангу хок ва дигар омехтаҳои бошад, тақсон мешаванд. Бо ҳамин усул яъне флотатсияи ҳубобчанок маъданро бой (пурфайз) мегардонанд, ки ин концентронидани маъдан ном дорад. Андозаи зарраҳои маъдан, ки барои флотатсия тайёр мекунад 0,15–0,01 мм мебошад. Барои фойдаовар кардани раванди флотатсия ҳама вақт коллектор ё ин ки моддаи чамъкунадаро истифода мебаранд. Онҳо моддаҳои органикие мебошанд, ки мо-

лекулахояшон дифилнй буда дар сатҳашон зарраҳои маъданҳои қиматбаҳоро адсорбсия мекунад. Қутбнокӣ он ба тарафи адсорбент ва радикали карбогидридаш ба тарафи берун ориентатсия мешаванд. Дар натиҷаи он зарраи маъдани қиматбаҳо хосияти гидрофобӣ гирифта, раванди флотатсия бо осонӣ гузаронида мешавад. Аз ҳама бисёртар ба сифати коллектор ё ин ки моддаҳои ҷамъкунанда ксантогенатҳо мебошанд, ки формулаи умумиашон чунон навишта мешавад.



(дар инҷо R – радикали карбогидрид,
 Me – металлҳои ишқорӣ)

Ксантогенатҳо на танҳо дар сатҳи зарраҳои сулфиди металлҳои адсорбсия мешаванд, балки бо онҳо ба реаксияи кимиёвӣ дохил мешаванд. Ҳангоми флотатсия кардани пайвастагиҳои пирисулфидӣ ба сифати коллекторҳо ба тариқи васеъ кислотаҳои рағанин истифода бурда мешаванд. Ҳангоми гузаронидани флотатсия миқдори коллекторҳо бисёр ҳам кам дар як тонна маъдан ҳамагӣ 100 грамм сарф карда мешаванд. Аз ин рӯ истифодабарии флотатсия барои пурфайз кардани канданиҳои фойданок доимо васеъ ба қор бурда мешаванд. Флотатсияро барои пурфайз кардани пайвастагиҳои сулфидӣ ва як қатор пайвастагиҳои оксигении металлҳои ранга, ба монанди қурғошим-руҳ, мис, мису-руҳ, молибден, оҳану калъагӣ ва дигар металлҳои камёб ва пароканда истифода мебаранд.

ХОСИЯТИ ЭЛЕКТРИКИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Дар ин боб бо хосияти электрикии лиазолҳо, хосиятҳои фазаи дисперсӣ ва ҳолати устувории агрегатии эмулсияҳо, нимколлоидҳо, инчунин аэрозолҳо ва дигар системаҳои коллоидӣ шинос мешавем.

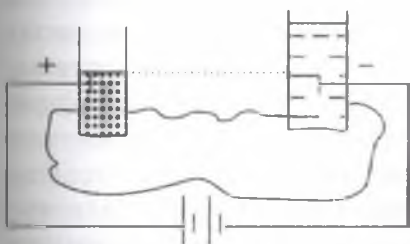
7.1. МАФҲУМ ДАР БОРАИ ҲОДИСАҲОИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИКӢ

Дар зарраҳои системаҳои дисперсӣ мавҷуд будани заряди электрикиро соли 1808 олими рус Ф. Ф. Рейсс кушода буд. Вай бо таҷриба нишон дод, ки ҳангоми гузаштани ҷараёни электрикӣ зарраҳои коллоидӣ дар майдони электрикӣ ба тарафи қутби ба вай муқобилзаряднок ҳаракат мекунанд. Электродҳо ба дохилии найчае, ки бо порчаи хоки намнок пур карда шудааст (расми VII.1) заряди зарраро муайян карда мешавад ва моеъи дар найчаи буда мусбат заряднок буда, хира мешавад. Аммо найчае, ки манфӣ заряднок аст, тағйир наёфта, обаш тоза мемонад. Ин ҳаминро нишон медиҳад, ки зарраҳои ҳок дар майдони электрикӣ ба тарафи қутби мусбат ҳаракат мекунанд. Дар тадқиқоти баъдина гузаронидашуда, муайян карда шудааст, ки зарраҳои заряднок дар майдони электрикӣ бо суръати доимӣ ҳаракат мекунанд. Агар фарқи потенциал ва доимии диэлектрикии муҳитро зиёд ва ҷаспаки муҳитро кам кунем, он гоҳ гузаронандагии зарядҳо дар майдони электрикӣ ҳамон қадар зиёд мешавад.

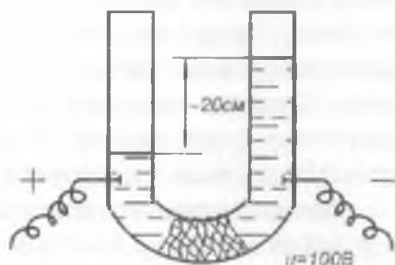
Гузаронандагии зарраро дар майдони электрикӣ электрофорез ё ин ки катафорез меноманд. Рейсс ҳамчунин мушоҳида намуд, ки агар ҳокаи майдакардашудаи квартеро дар мобайни найчаи у-монанд андозем, вай хизмати девори нимгузаронандагиро иҷро менамояд. Агар найчаро аз об пур карда, баъд электродҳоро ба ҷараёни электрикӣ пайванд намоем, (расми VII.2) ва оби дар зонун электродаш манфӣ заряднок шуда, то ҳамон мавриде, ки фарқи оби дар зонҳо буда ба як қимати муайян нао

ид, баланд мешавад. Ҳамин гуна намуди равандхоро электрофорез бо суръати доимӣ ва миқдори моеъи гузаронанда аз фарқи потенциали гузаштаистода ба доимии диэлектрикии муҳит мутаносиби роста ва аз часпакии муҳит мутаносиби чаппа мебошад. Дар тадқиқотҳое, ки Видеман дар соли 1852 гузаронида буд, муайян намудааст, ки миқдори моеъ аз сурохиҳои капилляр мегузарид ва ба қувваи ҷараёни электрикӣ мутаносиб мебошад.

Ҳангоми доимӣ будани қувваи ҷараёни электрикӣ гузаронидагӣ аз масоҳати буриш ва ғафсии диафрагма вобастагӣ надорад, ки ин ҳодисаро электроосмос ё ин ки электроэндоосмос меноманд.



Расми VII.1. Нақшаи таҷрибаи Рейсс барои электрофорез



Расми VII.2. Нақшаи таҷрибаи Рейсс барои электроосмос

Сабаби ин ҳодисаҳо ба гуногун будани заряди ҷараёни моеъ вобастагӣ дорад. Ҳангоми электрофорез ба сабаби хурд будани андозаи зарраҳои хок ва дар байни электродҳои дар система дохил буда, пайдо шудани майдони электрикӣ, инчунин натиҷаи гузаронидани зарраи манфӣ ҷараёни дисперсия ба электроди мусбат ба амал меояд. Дар мавриди электроосмос бонад, бо назардошти вазнин будани зарраҳои кум дар натиҷаи он дар майдони электрикӣ бо воситаи капиллярҳои ба қабати кум пушонидашуда ва ба тарафи электроди қутби манфӣ дошта, моеъи зарядаш мусбатбуда ҳаракат мекунад.

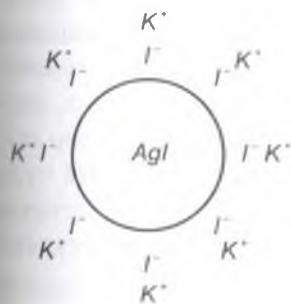
Баъд аз он ки ин ду ҳодисаи ба ҳодисаи электрофорез ва электроосмос муқобилбуда муайян карда шуд, Дорн дар соли 1878 ҳангоми тақсон шудани ягон намуди зарра дар моеъ (миқдор кум дар об) дар байни ду электроде, ки дар ҷойҳои гуногуни

моеъ гузошта шудааст, қувваи муҳаррики баркиро, ки ҳосил мегардад, мушоҳида намуд. Ин ҳодиса муқобили ҳодисаи электрофорез мебошад, ки эффекти Дорн ё ин ки потенциали седиментатсия номида мешавад.

Ҳангоми чорӣ шудани моеъ ба воситаи монсаи масомадор пеш ва баъди монса электродҳо гузошта шуда, ҳосилшавии фарқи потенциалро мушоҳида намуда буданд. Ин ҳодисаро соли 1859 Квинк мушоҳида намуда буд, ки муқобили электроосмос мебошад. Вайро потенциали зоҳиди даромадан ё ин ки потенциали чоришавӣ номида буданд. Ба ҳаракати зарраҳо ё ин ки чоришавии моеъҳо ҳангоми додани фарқи потенциал дар майдони электрикӣ ҳосилшавии фарқи потенциал мушоҳида карда мешавад. Ҳамаи ин чор ҳодиса бо ҳамдигар алоқаманд мебошанд, ки бо номи умумӣ ҳодисаи электрокинетикӣ ҳонда мешаванд. Ҳаракати зарраҳо ё ин, ки моеъҳо ҳангоми додани фарқи потенциал ё ҳосилшавии фарқи потенциал дар майдони электрикӣ бо ҳодисаи электрокинетикӣ маълум мебошад.

Алоқамандии ин ҳодисаҳо дар мавҷуд будани сатҳи озод дар байни фазаҳо ва ба осонӣ дар системаҳои дисперснокиашон баланд, ки сатҳи ҳоси зиёд доранд, дида мешавад. Акнун ба тариқи васеъ бо ҳосияти электрофорез ва электроосмос, ки ин ҳодисаҳо барои пурра фаҳмонидани ҳосиятҳои системаҳои коллоидӣ, ки табиати электрикӣ доштанишон нақши калон мебошанд, шинос мешавем. Бешубҳа маълум аст, ки сабаби ҳамаи ин ҳодисаҳои электрокинетикӣ дар он мебошад, ки зарядҳои фазаи сахт ва моеъ ба ҳамдигар муқобил мебошанд. Ҳамин ҳолатро дар нимаи асри XIX олимон Квинк ва Гелмголтс тарафдорӣ мекунанд. Лекин савол пайдо мешавад, ки барои чӣ ҳосилшавии заряд маҳз дар ҳудуди байни фазаҳо пайдо мешавад. Ҷавоб додан ба ин савол мураккаб аст, чунки сабаби ҳосилшавии зарядҳои коллоидӣ дар майдони электрикӣ ҳаракат кардани онҳо мебошад. Дар аввал чунин ҳисоб мекарданд, ки дар натиҷаи аҷақ фаза ба фазаи дигар гузаштани электронҳо ва дар алоқамандӣ ин фазаҳо ба амал меоянд. Лекин агар ин назария дуруст мешуд, он гоҳ ҳангоми электрофорез бояд, ки аз рӯи қоидаи Кена ҳисмҳое, ки доимии диэлектрикиашон калон бошад, бояд мусбат заряднок ва баръакс доимии диэлектрикии камдошта,

манфӣ заряднок мешаванд. Азбаски якумаш донор ва дуяумаш аксептори электронҳо шуда метавонад, барои як қатор системаи коллоидӣ, мисол, барои гидролизи сулфур ё ин, ки эмулсияи ривған дар об ин қоида татбиқ карда мешавад. Аммо барои бисёр системаҳои коллоидӣ, хусусан барои маҳлули коллоидии металлҳо дар об тамоман татбиқ карда намешавад. Зарраҳои металлҳо қобилияти қалони гузаронандагии доимии диэлектрикӣ мебошанд. Лекин манфӣ заряднок мешаванд. Об бошад, нисбат ба металлҳо гузаронандагии доимии диэлектрикии кам дорад, лекин мусбат заряднок мешавад. Ба ғайр аз ин, дар таҷрибаҳои нишон дода шудааст, ки заряди зарраҳои коллоидӣ тағйир ёфташон мумкин аст. Ҳангоми таъсир кардани миқдори қами як қатор электролитҳое, ки ба доимии диэлектрикии муҳит таъсир карда наметавонанд, ин мушоҳидаҳо ба барҳам хурдани назарияи ҳосилшавии заряд ва алоқамандии байни ду фаза оварда расонид. Аз нуқтаи назарияи ҳозира заряд дар зарраҳои золҳои металлҳо ҳангоми ба амал омадани ҳодисаи электрофорез, ки дар натиҷаи ҳосилшавии қабати дучандаи электрикӣ ва адсорбсияи яке аз ионҳои электролити дар маҳлулбуда ё ин, ки дар натиҷаи ионизатсияи молекулаи дар сатҳи моддабуда пайдо мешавад. Дуруст будани ин назария дар таҷрибаи ҳодисаи электрокинетикӣ мушоҳида карда намешавад ё ин ки дар муҳити

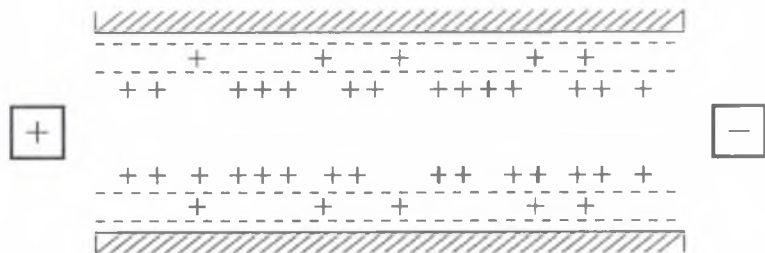


Расми VII.3. Нақшаи ҳосилшавии қабати дучандаи электрикӣ дар атрофи кристалли AgJ дар маҳлули KJ қарор дорад

моеъгӣ ё суфт ва доимии диэлектрикӣ бисёр ҳам камдошта ва ҳодисаи ионизатсияшавии электролитҳояш аз ҳад кам мушоҳида карда мешавад. Ба ин гуна моеъҳо хлороформ, эфирҳо, петролеин, бензол, дусулфиди карбон ва ғайра мисол шада метавонанд. Аз тарафи дигар ҳодисаи электрокинетикӣ дар нитробензол, атсетон, спирти метанол, этанол ва хусусан дар об мушоҳида карда мешавад. Ҳосилшавии қабати дучандаи электрикӣ дар натиҷаи адсорбсияи таъсиркунандаи хос як намуди ионҳои дар маҳлулбударо ба амал оварда метавонанд. Ҳангоми

махлули устуворкунандаи зол махлули гидрогенсулфид гирифта шудааст, ҳангоми муайян кардани онҳо дар катод ва анод ҳамагӣ 10^{-5} г гидроген чудо шудааст, ки ин миқдори гидрогенро бо усулҳои таҳлили муқаррарӣ муайян кардан ғайриимкон аст. Ин ба қабули яктарафа будани ҳодисаи электрофорез оварда расонид. Чӣ тавре ки дар ҳодисаи электрофорез қабти дучандаи электрикӣ ҳосил мешавад, монанд ба вай дар ҳодисаи электроосмос ҳам ҳамон тавр қабати дучандаи электрикӣ ҳосил мегардад. Қабати дучандаи электрикӣ дар ин ҳолат дар дохили сатҳи капиларӣ ё ин ки дар найчаи адсорбсияи ҳосил таъсиркунандаи яке аз ионҳои дар маҳлулбуда, ки капиларро пур карда шуда аст ё ин ки дар найчаи ионизатсия моддаҳое, ки деворҳои капиларро ташкил медиҳанд ё ин ки дар натиҷаи адсорбсияи ионҳои гидроксил ё гидрогене, ки ҳама вақт дар об мавҷуд мебошад, ба амал меояд.

Дар расми VII.6 ҳосилшавии қабати дучандаи электрикӣ дар капилар ва иони потенциалмуайянкунанда шартан манфӣ қабул карда шудааст ва дар муқобили вай иони мусбат заряднокбуда меистад.



Расми VII.6. Нақшаи ҳаракати моеъ ва иони муқобилзаряд ҳангоми гузаштани электроосмос

Ҳангоми пайваст кардани қараёни электрикӣ ба зарфе, ки электродҳо ва ионҳои муқобилзаряднок ба фазаи саҳт ва ионии потенциалмуайянкунанда дар якҷоягӣ ҷойгир карда шудаанд, фазаи саҳт параллел ба тарафи катод ҳаракат мекунанд ва монанди электрофорез факат як қисми хурди моеъи мусбат заряднокбуда ба фазаи саҳт бисёр наздик пайванд аст ва беҳаракат бо

фазаи сахт нигоҳ дошта мешавад. Дар ҷойҳои холишудаи ҳаҷми аз маҳлули моеъи нав ишғолнамуда ва моеъи мусбат заряднокшуда ба тарафи катод ҳаракат мекунад. Ҳангоми миқдоран муайян кардани онҳо дар охири ҳаҷмин боб ба ҳодисаи электрофорез ва электроосмос шинос хоҳем шуд. Акнун ба омӯзиши сохти қабати дучандаи электрикӣ шурӯъ менамоем.

7.2. СОХТИ ҚАБАТИ ДУЧАНДАИ ЭЛЕКТРИКӢ

Барои сода карда фаҳмонидани сохти қабати дучандаи электрикӣ, фақат дар бораи қабати дучандаи электрикӣ, ки сохти ҳамвор дорад, маълумот медиҳем.

Системаи коллоидӣ системаи мураккаб буда, ба ин нигоҳишкарда онҳоро барои омӯختани маҳлулҳои коллоидӣ сода кардан мумкин аст. Чунки сохти қабати дучандаи электрикӣ аз ҳудуди ҳамвории лағжонак ва андозаи сатҳи зарраҳои коллоидӣ вобаста мебошад.

Дар оянда ҳангоми омӯзиши сохти қабати дучандаи электрикӣ ҳолатҳои умумиро, ки бисёр тадқиқотчиён ҳангоми омӯзиши он истифода кардаанд, ба қор мебарем. Қабати дучандаи электрикӣ аз як намуди заряди ионҳо, ки бо фазаи сахт ва ионҳои потенциали муайянкунанда пайванд мебошад ва бо муқобили вай миқдори эквиваленти ионҳои муқобилзаряд дар фазаи муҳити дисперсӣ ҷой доранд, меистад.

Заряд дар сатҳи фазаи сахт, ки пурра ва яхела паҳн шудааст, чунин тасвир карда мешавад. Фазаи сахт ва иони муқобилзаряд ҳама вақт дар ҳолати мувозинати динамикӣ қарор доранд ва муҳити дисперсӣ ҳама вақт ба қабати дучандаи электрикӣ таъсир карда меистад. Қабати дучандаи электрикӣ бошад, танҳо аз доими диэлектрикии муҳити дисперсионӣ вобастагӣ дорад.

Дар асоси ҳаҷмин гуна заминаҳо назарияҳои гуногуни сохти қабати дучандаи электрикӣ пайдо шудааст. Ин назарияҳо гуногуни фаҳмонидани сохти қабати дучандаи электрикӣ ва ҷойгиришавии иони муқобилзаряд дар моеъ, ки ба фазаи сахт ҳимсарҳад мебошад ҷой дорад.

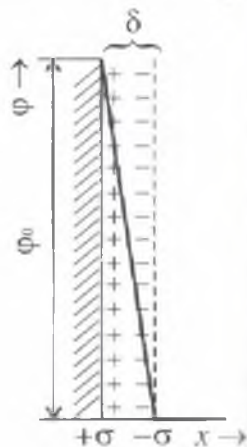
Назарияи Гелмголтс-Перрен

Аз рӯи назарияи Гелмголтс-Перрен сохти каба­ти дучандаи электрикӣ бисёр ҳам одӣ мебошад. Каба­ти дучандаи электрикӣ ҳамчун конденсатори ҳамвор тасаввур карда, як рӯйбасте, ки заряди муқобилро мегузаронад ва дар дохили моеъ мавҷуд бу­да, ҳар дуи ин рӯйбастҳо аз ҳамдигар дар масофаи дукаратаи андозаи ион ҷойгир мебошанд. Потенциал дар чунин каба­ти дучандаи электрикӣ ба потенциали конденсатори ҳамвор ба­робар аст ва бешубҳа аз рӯи хати рост кам мешавад. Бузургии сатҳи заряд аз рӯи формулаи физикӣ (VII.1) муайян карда ме­шавад.

$$\delta = \frac{\varepsilon}{4\pi\phi_0} \phi_0 \quad (\text{VII.1})$$

дар ин ҷо ε – доимии диэлектрикӣ мутлаки муҳит аст, ки дар байни рӯйбастҳои конденсатор ҷойгир карда шудааст; ϕ_0 – фарқи потенциал дар байни ҷазаи дис­персӣ ва маҳлул; δ – масофаи байни рӯйбастҳои конденсатор.

Дар расми VII.7 нақшаи сохти каба­ти дучандаи электрикӣ тасвир шудааст, ки як хати тирчадор, ин ҷазаи саҳт ва хати рости маҳлулро ифода мекунад. Ионҳои мусбат ва манфӣ, ки каба­ти дучандаи электрикиро ташкил меку­нанд, мувофиқан ба $+$ ва $-$ ишора карда шуда­анд. Ионҳои озод, ки дар маҳлул ҳама вақт мавҷуд аст, барои мураккаб накар­дани сохти қабатҳои дучандаи элек­трикӣ нишон дода нашудааст. Дар расми VII.7 камшавии потенциал нишон дода шудааст. Ба ғайр аз ин фарқи потен­сиали умумӣ дар ин гуна каба­ти дучанда потенциалӣ дар байни ҷазаи саҳт ва маҳлул, яъне характери термодинамикӣ доштани онро ме­фаҳмонад. Нақшаи сохти каба­ти дучандаи овардашуда ҳодисаи электрокинетикиро фаҳмонида наметавонад. Каба­ти дучандаи



Расми VII.7. Қаба­ти дучандаи электрикӣ Гелмголтс-Перрен мувофиқи ҷаҳиши потенциал

электрикии Гелмголтс-Перрен хусусиятҳои хоси системаҳои коллоидиро фаҳмонида наметавонад, вале аҳамияти таърихӣ дорад. Хатой асосии ин назария дар он аст, ки ғафсии қабати дучандаи электрикӣ бисёр ҳам хурд нишон дода шудааст, ки ҷудо кардани ҳамворӣ ҳангоми ҷойивазкунии фазаи сахт ва моеъ дуртар аз сарҳади фазаи сахт ва моеъ ҷойгир шудааст. Ғафсии қабати моеъӣ, ки дар ин шароит бо фазаи сахт часпида шудааст, аз ғафсии қабати дучандаи электрикии Гелмголтс-Перрен калон мебошад.

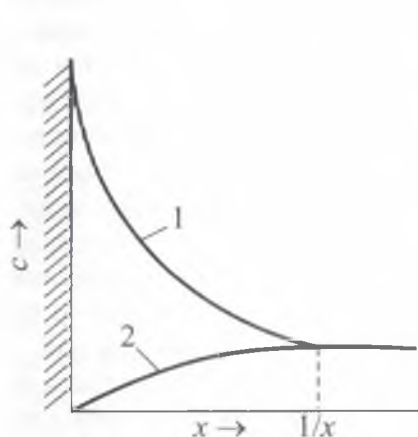
Ба ҳамин тариқа агар назарияи Гелмголтс-Перрен дуруст мешуд, он гоҳ ҳангоми тақсоншавии зарраҳои коллоидӣ дар моеъҳо, ё ин ки гузаштани моеъҳо аз капилар эффекти Дорна ва потенциали чоришавии ҳодисаи электрофорез ва электроосмос ҳосил намешуд. Лекин агар ҳудуди ҷудокунанда дар байни дурӯбастҳои конденсатор қарор гирад, назарияи Гелмголтс-Перрен ба ҳосилшавии потенциали электрокинетикӣ муқобилият мекунад ва потенциали термодинамикӣ ва электрокинетикӣ як ҳада мебошад, ки ин мутлақо хато аст. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки қимати потенциали электрокинетикӣ аз потенциали термодинамикӣ кам мебошад ва потенциали электрокинетикӣ дар натиҷаи таъсири электролитҳо тамоман кам мешавад ва ба қимати потенциали термодинамикӣ таъсир қарда наметавонад.

Хулоса, ин гуфтаҳо ҳаминро мефаҳмонанд, ки потенциали термодинамикӣ ва электрокинетикӣ тамоман фарқ мекунад ва ин фарқиятро қабати дучандаи электрикии Гелмголтс-Перрен фаҳмонида наметавонад.

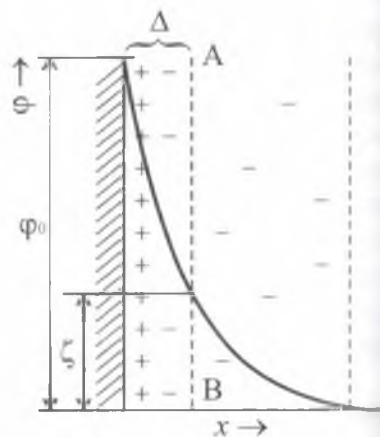
Назарияи Гуи-Чэпмен

Назарияи қабати дучандаи электрикӣ бо қабати диффузионӣ ва ионҳои муқобилзаряд якҷанд қадам ба пеш ба ҳисоб меравад. Пешниҳоди новобастаи аз якдигар дар назарияи Гуи (1910) ва Чэпмен (1913) камбудихоро, ки дар назарияи Гелмголтс-Перрен буд, то як андоза ислоҳ қардаанд. Аз рӯи назарияи Гуи-Чэпмен ионҳои муқобил на танҳо дар сарҳади фазаи сахт қабати моноионӣ ҳосил мекунад, балки дар тамоми фазаи моеъӣ паҳн шуда метавонанд. Ҳамин ҳел сохти қабати дучан-

даи электрикӣ метавонад дар фазаи сахт ҳосил шавад, он гоҳ дар майдони электрикӣ ба муқобили вай микдори эквиваленти дар ҳудуди фазаи сахт ва моеъ ионҳои муқобил заряднок истода метавонад. Аз тарафи дигар дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ионҳои муқобилзаряд дар тамоми ҳаҷми фазаи моеъгӣ паҳн мешаванд. Аз сабаби ба ҳам наздик будани байни фазаҳо дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ як қисми ками ионҳои муқобилзаряднок бо фазаи сахт часпида меистанд. Таъсири майдони электрикӣ аз ҳудуди фазаи сахт дур намешавад. Он гоҳ таъсири қувваҳои ҳаракати гармӣ зиёд шуда, ионҳои муқобилзарядро аз сарҳад ба ҳаҷми маҳлул паҳн мекунад.



Расми VII.8. Вобастагии консентратсия (C) иони муқобил заряднок:
1) ва иони потенциалмуайянкунанда;
2) вобастагии онҳо аз гафсии қабати дучандаи электрикӣ $1/x$



Расми VII.9. Қабати дучандаи электрикӣ Гун-Чэпмен ва камшавии потенциал дар ин қабат

Дар натиҷа консентратсияи ионҳои зарядашон муқобил дар сарҳади фазаи сахт кам шуда, консентратсияи он дар тамоми ҳаҷми фазаи моеъ баробар мешавад. Ба ҳамин тариқ дар байни фазаи сахт ва ионҳои муқобилзаряд, ки дар қабати диффузионӣ мавҷуданд, мувозинати дар қабати диффузионӣ ҳосилшуда, мувозинати динамикӣ номида мешавад. Аз тарафи дигар ионҳое, ки дар фазаи моеъ қарор доранд, бо ионҳое, ки дар фазаи

сахт бо иони патенсиалмуайянкунанда пайваст буда, дар натиҷаи таъсири қувваҳои майдони электрикӣ дар фазаи сахт дофеа хурда, дар қабати диффузионӣ паҳн мешаванд, ки ин дар расми VII.8. тақсимшавии иони потенциалмуайянкунанда дар фазаи сахт бо иони муқобилзаряднок дар қабати диффузионӣ нишон дода шудааст. Аз ҳамаи ин гуфтаҳо чунин бармеояд, ки дар ҷои ба тариқи зинамонанд тағйирёбии потенциал дар ҳудуди байни ғайбҳои якхела аз потенциали як фаза ба потенциали фазаи дигар гузаштан монотонна, як хела кам шуда меравад. Сохти қабати дучандаи электрикӣ Гуи-Чэпмен ва камшавии потенциал дар ин қабат дар расми (VII.9) тасвир карда шудааст.

Дар нуктаҳое, ки камшавии потенциал дар намуди хати рост тасвир карда шудааст, миқдори ҷуброншудаи ионҳои муқобилзаряд зиёд мебошад ва дар кучое, ки миқдори ҷуброншудаи иони муқобилзаряд кам аст, дар намуди хати қач тасвир ҷамъааст. Азбаски миқдори ионҳои муқобилзаряд дар қабати диффузионӣ дар натиҷаи ҳаракати гармӣ муайян карда мешаванд, он гоҳ дар ҳарорати мутлақӣ сифр 0°C дараҷаи ҳамаи ионҳои муқобилзаряд дар алоқамандӣ бо фазаи сахт буда нигоҳ дошта мешаванд. Ин ҳолат ба қабати дучандаи электрикии Геймголтс-Перрен монандӣ дорад. Ин як ҳолати хусусии назарии Гуи-Чэпменро ифода менамояд. Баробар тақсимшавии ионҳо дар деворҳои фазаи сахт ба баробар тақсимшавии молекулаҳои газҳо дар атмосфера монанд аст. Чӣ тавре, ки ба молекулаҳои тақсимшуда қувваи гравитатсионӣ, ҷозибавӣ замин, майдони электрикӣ, қувваи вазнинӣ ва дигар омилҳо таъсир мекушанд, ҳамин хел ба ионҳое, ки ба фазаи сахт тақсим шудаанд, таъсир карда метавонанд.

Адади зарраҳои муқобил дар сатҳи фазаи сахт заряднок будан, бо зиёдшавии масофаи байни фазаҳо концентратсияи ионҳои муқобилзаряд ба тарафи ҳаҷми маҳлул аз рӯи қонуни Болтсман кам шуда меравад ва миқдори ионҳои якхела заряднок аз рӯи ҳамин қонун зиёд мешаванд. Концентратсияи ионҳоро мувофиқи C^+ ва C^- ишора менамоем, ки он аз рӯи қонуни Болтсман ба шакли навишта мешавад.

$$C^+ = C^- = C_{\infty} \quad (\text{VII.2})$$

Барои на он қадар масофаи калон X чунин навишта мешавад.

$$C^+ = C_{\infty} e^{\frac{Fz\phi_x}{RT}} \quad (\text{VII.3})$$

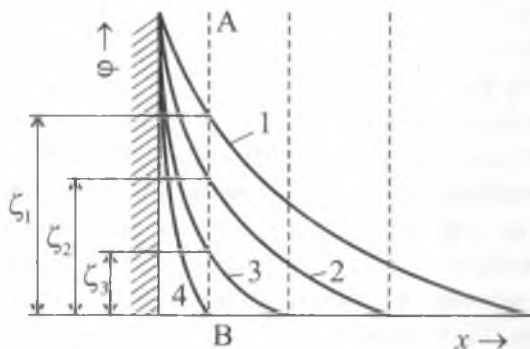
$$C^- = C_{\infty} e^{\frac{Fz\phi_x}{RT}} \quad (\text{VII.4})$$

C_{∞} — консентратсия электролитӣ дар масофаи беохир аз сарҳади фазаи сахт мувофиқан ба $\phi_x = 0$; F — адади Фарадей (96500 Кулон); z — валентнокии ион; R — доимии универсалии газ; T — ҳарорати мутлақ.

Аз рӯи мазмуни муодилаи Болтсман ҳосили зарби $Fz\phi_x$ дар тарафи рости муодилаи (VII.3) ва (VII.4) дар дараҷа баробар аст ба миқдори коре, ки ҳангоми як мол ионҳои мувофиқ аз ҳаҷми маҳлул то нуктаи $\phi_x = \phi_{\infty} = 0$, ё ин ки $x = 0$ $\phi_x = \phi_0$, яъне дар масофаи беохир қимати потенциал баробари сифр мешавад.

Пешниҳодҳои назарияи Гуи-Чэпмен, ки ҳангоми шарҳ додани ҳодисаи электрокинетикӣ ба як қатор камбудҳои душвори меоварад, бартараф карда шуд. Ҳангоми ҷойивазкунии фазаи сахт ва моеъ нисбат ба якдигар ҳамвории лағжиш дар фазаи моеъгӣ дуртар аз ҳудуди фазаҳо дар масофаи (Δ), ки потенциалаш кам нашудааст, бетағйир то потенциали фазаи дигар ҷойгир шудааст. Дар муқоиса бо потенциали дохили фазаи моеъгӣ δ_1 мувофиқан ба δ_2 фарқ мекунад ва ба қабати диффузионӣ дохил мешавад, ки инро потенциали электрокинетикӣ меноманд. Ҷойивазкунии ионҳоро ҳангоми пайваст кардани қараёни электрикӣ ва ба амал омадани ҳодисаи электрофорез ва электроосмос ҳамин потенциал муайян менамояд. Аз рӯи расми VII.9 бараъло маълум аст, ки потенциали электрокинетикӣ (ё ин ки вайро ξ -потенциал ҳам меноманд), як қисми потенциали умумиро ташкил медиҳад. Барои ҳамин акнун маълум гардид, ки қимати ξ -потенциал баробари потенциали термодинамикӣ шуда наметавонад. Пеш аз ҳама пешниҳоди нақшаи сохти қабати дучандаи электрикии Гуи-Чэпмен барои омилҳои гуногун ҷиғуна ба потенциали термодинамикӣ ва электрокинетикӣ таъсир расонида метавонад, фаҳмонида медиҳад.

Акнун дида мебароем, ки ба ҳар дуи ин потенциалҳо ҳангоми таъсир кардани электролитҳои индиферентӣ чӣ гуна тағйирёбиро мушоҳида карда метавонем. Аз таъсири электролитҳои индиферентӣ потенциали термодинамикӣ тағйир намеёбад. Аммо таъсири электролитҳои индиферентӣ ба потенциали электрокинетикӣ дигар ҳел мебошад. Бо зиёд шудани консентратсияи электролитӣ ҳамроҳкардашуда ба мақсади ҷуброн кардани иони потенциал муайянкунанда микдори эквиваленти ионҳои муқобилзаряд, ки ба камшавии қабати диффузионӣ оварда мерасонад, лозим меояд. Чӣ ҳеле, ки маълум аст, бо ҳимроҳ кардани ин электролитҳо қабати дучандаи электрикӣ фишурда шуда, дар натиҷаи он тақсимшавии потенциали умумӣ инчунин ξ -потенциал тағйир меёбад, ки ин ба тағйирёбии ҳимвори лағжонак ва ба ҳодисаи электрофорез ва электроосмос побастагӣ дорад. Тағйирёбии ξ -потенциал ҳангоми ҳамроҳ кардани микдори гуногуни электролити индиферентӣ дар расми VII.10 ба тариқи аёнӣ нишон дода шудааст.



Расми VII.10. Ҳангоми таъсири микдори электролити индиферентӣ ба тағйирёбии қабати дучандаи электрикӣ ва потенциали электрокинетикӣ микдори электролит аз 1 то 4 зиёд мешавад

Ҳангоми ҳамроҳ кардани микдори зиёди электролити индиферентӣ қабати диффузионӣ то қабати моноиони фишурда шуда, қабати дучандаи электрикӣ Гуи-Чэпмен ба қабати дучандаи электрикӣ Гелмголтс-Перрен табдил меёбад ва ҳимвори лағжонак ба ҳудуди фазаи саҳт наздиктар мешавад, ки ин

камбудии якуми назарияи Гуи-Чэпмен мебошад. Камбудии дуоми назарияи Гуи-Чэпмен дар он аст, ки ҳодисаи аз нав заряднок шудан, яъне тағйир ёфтани заряди потенциали электрокинетикӣ ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳои валентнокиашон ба ландрӯ ба ионҳои муқобилзаряди фазаи дисперсӣ фаҳмонида наметавонад. Назарияи Гуи-Чэпмен тағйиротро, ки ҳангоми таъсир кардани электролитҳои гуногуни якхелазаряд бо потенциали электрокинетикӣ ба амал меоянд, фаҳмонида наметавонад.

Мувофиқи ин назария ҳангоми ҳамроҳ кардани миқдори эквиваленти ионҳои муқобилзаряди дорои валентнокии якхелӣ бояд, ки қабати дучандаи электрикиро як хел фишурда кунад ин потенциали электрокинетикӣ як хела кам шавад. Аммо дар таҷрибаҳо муайян карда шудааст, ки он якхела вобастагӣ надорад, балки ба радиуси ионҳо, ки қобилияти қутбнок кардани онҳо зиёдтар мебошад, бисёртар қабати диффузиониро фишурда мекунад. Дар охир назарияи Гуи-Чэпмен барои маҳлулҳои сероб кардашуда татбиқ карда мешавад, аммо барои маҳлулҳои концентрониде бошад татбиқнашаванда аст.

Назарияи Гуи-Чэпмен дар асоси пешниҳодҳои физикӣ ин назарияи электролитҳои пурқуввати Дебай-Хюкел асос қарор додааст. Ҳаминро қайд кардан зарур аст, ки назарияи Гуи-Чэпмен нисбатан пештар пайдо шудааст. Моҳияти асосии ҳамаи ин назарияҳо як буда, вале ягона хусусияти фарқкунандагии онҳо дар он аст, ки назарияи якум дар бораи сохти электрикии қабати диффузионӣ дар наздики фазаи саҳт заряднокро ихота менамояд, дуомиаш бошад қабати сохти давра доштани зарядҳое, ки ионҳои заряднокро ихота кардааст, мебошад.

Чӣ ҳеле маълум аст, ғамфсии ионии атмосфераи $\left(\frac{1}{x}\right)$ аз рӯи назарияи электролитҳои пурқувват бо муодилаи зерин ҳисоб карда мешавад.

$$\frac{1}{x} = \sqrt{\frac{\epsilon K T}{8 \pi e^2 N \sum C_i Z_i^2}} = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{8 \pi e^2 N^2 \sum C_i Z_i^2}} = \sqrt{\frac{\epsilon R T}{8 \pi F^2 \sum C_i Z_i^2}} \quad (\text{VII.9})$$

Дар инҷо ϵ – доимии диэлектрикӣ; N – адади Авогадро; k – доимии Болтсман; C_i – консентратсияи ионҳо; e – заряди электрон; Z_i – валентнокии ионҳо; R – доимии универсалии газ; F – адади Фарадей.

Аз муодилаи (VII.5) дида мешавад, ки ҳангоми баланд будани консентратсия ва валентнокии иони дар маҳлулбуда атмосфераи ионӣ хурдтар мешавад. Табиатан монанд шудани онҳо дар он сурат имкон дорад, ки атмосфераи ион на танҳо дар гирди ион, балки дар наздики сарҳади ҷудо мекардаи фазаҳо ба имал меояд. Аммо ин факат ҳангоми кам будани потенциали сатҳӣ, ки кимати ξ -потенциали як қабати атмосферии иониро муайян мекунад ва дар ҳамин шароит заряди ионҳои муқобил ба заряди ионҳои дигаре, ки дар маҳлул вучуд дорад таъсир карда метавонад.

Ҳангоме, ки кимати потенциали сатҳӣ баланд (аз 50 мВ) зиёд аст, иони муқобилзаряд ва хусусан зарядаш калон таъсири калон мерасонад. Мазмуни физикии ин ҳодиса дар он аст, ки заряди иони муқобил саҳттар ба ҳудуди фазаи саҳт кашида шуда, имконият намедихад, ки зарядҳои ҳамном дар фазаи саҳт дохил шаванд, яъне вазифаи девори муҳофизаткунандаро иҷро мекунад. Қобилияти паст кардани ξ -потенциал бо зиёд шудани валентнокии иони муқобилзаряд меафзояд, ки ин аз рӯи қиматҳои дар таҷриба гирифташуда маълум карда мешавад.

Валентнокии муқобилзаряд	4	3	2	1
C_{ξ}	1	10-20	60-100	500-1000

Дар ин қатор консентратсияи иони муқобилзаряд барои паст кардани ξ -потенциал то 50 мВ нисбатан гирифта шудааст. Чунки барои паст кардани кимати ξ -потенциал ионе, ки дорои валента мебошад, кифоягӣ намекунад, бинобар ин барои паст кардани кимати ξ -потенциал ба ғайр аз валентнокӣ, боз қутбноккунии ион ҳам таъсир карда метавонад.

Мюллер аз рӯи гуфтаҳои Гуи-Чэпмен бо роҳи математикӣ қобилияти паст кардани қимати ξ -потенсиалро бо воситани иони муқобилзаряд вобаста аз валентнокии он муайян кардааст. Чӣ қадаре, ки валентнокӣ баланд бошад, қимати ξ -потенсиалро ҳамон қадар бисёртар паст мекунад, ки ин қатор бисёр ҳам хуб дар таҷриба тасдиқ шудааст.

Валентнокии муқобилзаряд	4	3	2	1
C_{ξ}	1	7,5	57	540

Камбудии дигари назарияи Гуи-Чэпмен дар он мебошад, ки ҳодисаи аз нав пур кардани зарядро, яъне дигар шудани аломати потенциали электрокинетикиро ҳангоми ба система ҳамроҳ кардани маҳлуле, ки иони муқобилзаряди валентнокии калон дорад, фаҳмонда наметавонад. Дигар камбудии назарияи Гуи-Чэпмен дар он мебошад, ки таъсири гуногун дошати ионҳои дорои валентнокии якхеларо ба қабати дучандаи электрикӣ фаҳмонида наметавонад. Мувофиқи ин назария ҳангоми ҳамроҳ кардани миқдори эквиваленти иони муқобилзаряд, ки валентнокии якхела доранд, бояд, ки якхела қабати дучандаи электрикӣ фушурда намоянд ва қимати потенциалро якхела паст кунанд. Аммо таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки таъсири ионҳои дорои валентнокии якхелаи қабати дучандаи электрикӣ, дар сурати радиуси калон доштани ион зиёдтар мебошад. Дар охир метавон гуфт, ки назарияи Гуи-Чэпмен барои маҳлулҳои сероб кардашуда татбиқшаванда мебошад.

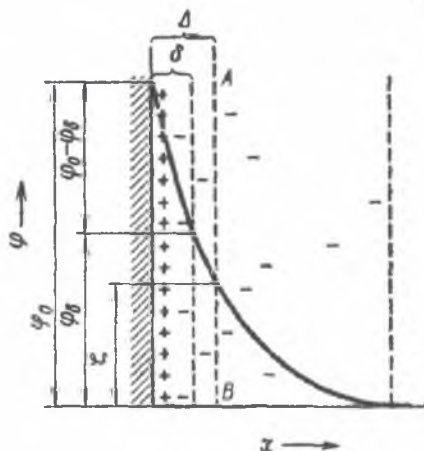
Назарияи Штерн

Штерн назарияҳои қабати дучандаи электрикии Гелемголтс-Перрен ва назарияи Гуи-Чэпменро дар соли 1924 якҷоя намуна дар асоси онҳо назарияи худро пешниҳод намудааст. Дар муҳокимарониҳои худ вай ду заминаи воқеиро дар назар гирифтааст. Якум ӯ иони реалиро қабул намуда аст, ки дорои андозаи муайян

ист ва маркази он имконият намедихад, ки он ба сатҳи фазаи сахт то андозаи радиуси ион наздик омада тавонад.

Дуоим Штерн таъсири ҳосиятҳои ҳоси онҳоро не, балки таъсири байни ҳамдигарии электрикии онҳо ба фазаи сахтро ба ҳисоб гирифтааст ва инчунин таъсирҳои байни ҳамдигарӣ дар масофаҳои бисёр ҳам хурд аз сатҳи фазаи сахт ва таъсири қувваҳои молекулавӣ, адсорбсионӣ ба ҳисоб гирифта шудааст. Чӣ тавре ки муҳокима кардани сабабҳои устуворӣ ва коагулятсионии системаҳои коллоидӣ нишон медиҳад, таъсири қувваҳои байнимолекулавӣ дар байни ҳисмҳои, ки аз миқдори зиёди молекулаҳо таркиб ёфтаанд, ба ҳосияти аддитивнокии онҳо дар масофаҳои дароз таъсир карда метавонанд. Аммо дар масофаҳои хурд бошад, таъсирнокиаш нисбат ба қувваҳои электрикӣ тезтар кам мешавад. Барои ҳамин таъсири онҳо дар фазаи ҳисмҳои сахт то андозаи якчанд ангстрем ба ҳисоб гирифта мешавад. Мувофиқи назарияи Штерн қабати якум ё ин ки якчанд қабати якуми иони муқобилзаряд дар натиҷаи таъсири қувваҳои майдони электрикӣ ва майдони адсорбсионӣ ба деворҳои фазаи сахт кашида мешавад. Дар натиҷаи он як қисми иони муқобилзаряд дар ҳудуди фазаи сахт, дар масофаи як ва ду молекула ғизо дошта шуда, қабати ҳамвори конденсатор, ки назарияи Гелмголтс-Перрен пешниҳод намудааст, ҳосил мегардад. Дар ин қабат қимати потенциалиро як гурӯҳ олимони қабати Гелмголтс-Перрен ном мебаранд ва гурӯҳи дигари олимони қабати Штерн меноманд. Қимати потенциал аз рӯи хати рост тағйир меёбад. Боқимонда ионҳои зарядашон муқобил, ки барои ҷуброн кардани ионҳои потенциалмуайянкунанда дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ба тамоми ҳаҷми маҳлул партофта шуда, қабати диффузионии дучандаи электрикии Гуи-Чэи меноманд. Дар ин қисми қабати дучандаи электрикӣ қимати потенциали монотонна як хела кам шуда меравад, ки онро қабати Гуи-Чэи меноманд.

Нақшаи қабати дучандаи электрикӣ аз рӯи назарияи Штерн ба камшавии потенциали электрикӣ дар он дар расми VII.11 тасвир карда шудааст.



Расми VII.11. Қабати дучандаи электрикӣ, ки аз рӯи назарияи Штерн ва камшавии потенциали электрикӣ дар он нишон дода шудааст

Аз нақша дида мешавад, ки камшавии потенциали умумӣ ба суммаи камшавии потенциали диффузионӣ ва потенциали рӯйбасти конденсаторҳо баробар мебошад. Ба ҳамаи ин нигоҳ накарда то ҳоло ҳудуди ҳамвории лағжонак аниқ муайян карда нашудааст. Як қатор муҳаққиқон бар он ақида мебошанд, ки ҳамвории лағжонак дар байни қабатҳои дучандаи электрикии Гелмголтс-Перрен ва Гуи-Чэпмен ҷойгир шудааст. Лекин он чӣ хеле ки дар расми VII.11 нишон дода шудааст, яъне дар қабати Гуи-Чэпмен, ки қабати диффузионӣ мебошад, тасвир карда шуда, ба хати АВ канда-канда ишора карда шудааст. Ба ҳамин тариқ потенциали ϕ_δ дар ҳудуди қабати дучандаи электрикии Гелмголтс-Перрен ва Гуи-Чэпмен ҷойгир шуда, ба қимати ξ потенциал ҳатман баробар шуда метавонад. Ҳангоми ба системи ҳамроҳ кардани электролит ҳама вақт фишурдашавии қабати диффузионӣ ба амал омада, то ба қабати Гелмголтс-Перрен ионҳои дорои заряди муқобил омада мерасад. Аз рӯи ақидаи Штерн қабати дучандаи электрикии фишурдашуда ба қабати Гелмголтс-Перрен баробар мешавад ва қимати ξ -потенциал қам шуда, то ба сифр баробар мешавад. Ҳангоми сероб кардани система баръакс васеъшавии қабати диффузионӣ ба амал омада,

қимати ξ -потенциал меафзояд. Ба тақсимшавии ионҳо дар қабати дучандаи электрикӣ аз нуқтаи назарияи Штерн табиати ионҳои зарядашон муқобил таъсири калон мерасонанд. Агар иони зарядаш муқобил якчанд дараҷаи валентноқӣ дошта бошад, фишурдашавии қабати Гуи-Чэпмен ба қабати Гелмголтс-Перрен тезтар ба амал меояд, дохилшавии ионҳои зарядаш муқобил валентноқии он ва таъсири майдони электрикиро муайян карда метавонад.

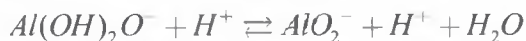
Бояд гуфт, ки қабати дучандаи электрикӣ бисёр фишурда шуда, қимати -потенциал кам мешавад. Бояд, ки иони дорои заряди муқобил валентноқии баланд дошта бошанд. Чӣ тавре, ки шленти ион аз нуқтаи назари Гуи-Чэпмен пурра фаҳмонида мешавад, назарияи Штерн ҳам онро тасдиқ менамояд. Агар иони зарядаш муқобил валентноқии якхела дошта бошад, ба шифсии қабати дучандаи электрикӣ аз миқдори ионҳои зарядаш муқобил дар қабати Гуи-Чэпмен инчунин аз қобилияти адсорбсионӣ ва қутбнок шудани онҳо вобастагӣ дорад, ки ин ҳосиятҳо аз радиус ва мавқеи ҷойгиршавии онҳо дар системаи даврии Д. И. Менделеев вобаста мебошад. Аз рӯи қонуни Полинг коэффициентҳои қутбнок шудани катионҳо ва анионҳои яқвалента аз рӯи муодилаи ба мо маълум $\mu = \alpha E$ (дар инҷо μ – диполи ҳосилшуда ва E – шиддати майдон) бо қиматҳои зерин барои катионҳо ва анионҳои яқвалента ҳисоб карда шудааст.

Катионҳо $\alpha 10^{21} \text{ см}^3$ анионҳо $\alpha 10^{24} \text{ см}^3$

Li^+	0.03	F^-	0.96
Na^+	0.19	Cl^-	3.60
K^+	0.89	Br^-	5.00
Rb^+	1.50	I^-	7.60
Cs^+	2.60		

Қадам ионе, ки қобилияти қутбноккунии зиёд шудан дорад, шлӣ ҳамон қадар зиёдтар қабати дучандаи электрикиро фишурда мекунад. Дар ин ҳолат қувваи иловагии адсорбсионӣ дар фазаи сахт ва диполи ҳосилшуда ионро ба сатҳи фазаи сахт кашида метавонад. Чӣ хеле ки ба мо маълум аст, гидротатсия бо зиёд шудани радиуси ион кам мешавад ва аз фишурда кардани қабати дучандаи электрикии ион зиёд мешавад. Барои ҳамин таъси-

Дар ин чо гидрооксид нақши кислотаро бозӣ мекунад, ки он иони потенциалмуайянкунада шуда метавонад $Al(OH)_2 O^-$ ва иони заряди муқобилдошта иони H^+ ё ин ки дурусташ катионҳои металлҳои ишқорӣ. Чунки ин иони гидроген дар шароити ишқорӣ бо иони гидрооксил пайваست шуда, об ҳосил мешавад ва зарраи коллоидӣ бошад, дар ин ҳолат манфӣ заряднок мешавад. Дар муҳити баланди рН иони AlO_2^- аз рӯи реаксияи зерин ҳосил мешавад.



Ҳангоми зиёд будани консентратсияи иони гидрооксил гидрооксиди алюминий дар ишқор ҳал шуда, алюминат ҳосил мекунад ва маҳлули коллоидии гидрооксиди алюминий аз маҳлули коллоидӣ ба маҳлули ҳақиқӣ табдил меёбад. Табиатан бо тағйирёбии (ϕ_0) потенциали зарраи коллоидӣ гидрооксиди ξ -потенциал ҳам тағйир меёбад, дар муҳити кислотагӣ ξ -потенциал ва (ϕ_0) қимати мусбат дошта, дар муҳити ишқорӣ бошад қиматаш манфӣ мешавад. Миқдори муайяни консентратсияи иони гидроген қимати ξ -потенциал метавонад ба сифр баробар шавад, ки дар ин ҳолат миқдори зарядҳои мусбат ва манфӣ дар сатҳи фазаи саҳт баробар мешаванд. Ин ҳолатро изоэлектрикӣ меноманд. Аз нав пур кардани заряд дар гидрооксиди алюминий ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳои ғайрииндифферентӣ дар он аст, ки дар сатҳи фазаи саҳт дар натиҷаи ионизатсия шудан ҳуди гидрооксиди алюминий ҳосил мешавад.

Таъсири серобкунӣ ва консентронидани системаҳои коллоидӣ

Аз маълумотҳои умумӣ мо медонем, ки ҳангоми сероб кардани ҳама гуна системаҳои коллоидӣ ξ -потенциал зиёд мешавад. Барои он ки қабати дучандаи электрикӣ васеътар шуда, дар маҳлул аз ҳисоби кам шудани консентратсияи иони зарядҳои муқобил ба амал меояд. Аз тарафи дигар ҳангоми серобкунӣ ҳодисаи десорбсия шудани иони потенциалмуайянкунада аз

сити фазаи дисперсионӣ ба камшавии потенциал (φ_0) ва мувофиқан ξ -потенциал оварда мерасонад.

Консентронидани системаҳои коллоидӣ баръакси ҳолати серобкунӣ мебошад, чунки ҳангоми консентронидан ба кадом тараф тағйир ёфтани ξ - потенциал аз тағйирёбии қабати дучандани электрикӣ вобаста мебошад. Десорбсия (адсорбсия)-и иони потенциалмуайянкунада ба ҳолати мушаххас васеъшавии (фишурдашавӣ) қабати дучандаи электрикӣ вобаста мебошад.

Таъсири ҳарорат

Ҳарорат ҳам ба монанди консентратсия ба ξ -потенциал таъсир расонида метавонад. Бо зиёдшавии ҳарорат ҳаракати гармин ионҳои зарядашон муқобил зиёд шуда, ба васеъшавии қабати дучандаи электрикӣ ва дар натиҷа зиёдшавии ξ -потенциали қабати диффузионӣ оварда мерасонад. Аммо зиёдшавии ҳарорат суръати десорбсия шудани иони зарядаш муқобилро зиёд мекунад ва аз ин сабаб камшавии потенциали (φ_0) ва ξ зиёд шуда метавонад. Камшавии ҳарорат баръакс ин шуданаш мумкин аст. Ҳамин ҳел савол шуданаш мумкин, ки тағйирёбии ҳарорат чӣ гуна ба ξ -потенциал таъсир мекунад. Бояд ки ин масъала ба таври конкретӣ барои системаҳои коллоидӣ дар алоҳидагӣ дида баромада шавад.

Таъсири табиати муҳити дисперсионӣ

Чӣ ҳеле, ки дар оғози ҳамин фасл зикр карда будем, ҳодисаи электрокинетикӣ ба алоқаманд будани қабати дучандаи электрикӣ дар ҳудуди фазаҳо ва кутбнокӣ муҳити дисперсионӣ вобаста мебошад. Бисёр корҳои илмӣ таҳқиқотӣ гузаронида шудааст, ки дар онҳо қимати ξ -потенциали фазаи дисперсия ҳангоми кам будани кутбнокӣ ҳалқунада кам нишон дода шудааст. Дар нақшаи поён ба таври аёнӣ корҳои таҷрибавӣ Фийербразера ва Балкина нишон дода шудааст. Суръати гузаронандагии электроосмоси як қатор моеъҳои дар капилляри шишагӣ санҷидашуда оварда шудааст.

Чадвали VII.1. Суръати электроосмоси гузаронидани моеъҳои гуногун дар капилляри шишагӣ

Моеъҳо	Гузариш надагӣ доими диэлектри- ки моеъҳо	Лаҳзаи қутбӣ молекулаи моеъҳо м. 10^{18} воҳ. элек. стат	Суръати гузариш надагӣ электро- осмоси моеъҳо $U \times 10^4$ $\text{см}^3 \text{ сония}^{-1} \text{ в}^{-1}$
Об	81	1,7	16,16
Нитробензол	36	3,9	5,53
Спирти пропили	22	1,75	1,95
Анилин	7,2	1,51	1,15
Хлороформ	5,2	1,51	1,15
Бензол	2,25	0	0,63
Чорхлориди карбон	2,23	0	0

Аз чадвали VII.1 дида мешавад, ки чӣ қадаре ки қутбнокии моеъ, доими диэлектрикӣ ва лаҳзаи қутбӣ молекулаи онҳо зиёд бошад, ҳамон қадар суръати гузаронидани электроосмосӣ зиёд мешавад.

7.4. ЭЛЕКТРОФОРЕЗ ВА ЭЛЕКТРООСМОС

Дар қисмати аввали ҳамин боб ба таври умумӣ дар бораи ҳодисаи электрофорез ва электроосмос каме маълумот дода будем. Акнун ба тариқи одӣ ба назарияи электрокинетикӣ ва татбиқи амалӣ ва методи муайян кардани ҳаракатнокии электрофоретикӣ ва гузаронидани электроосмоси зарраҳои коллоидӣ пурра шинос мешавем. Яке аз бузургии асосии системаҳои коллоидӣ ин потенциали электрокинетикии он мебошад ва баърои ҳисоб кардани он имконият пайдо мешавад. Акнун мо медонем, ки Квинк ҳосилшавии потенциали электрокинетикиро дар ҳудуди фазаҳо ҳосилшудани қабати дучандаи электриро маънидод мекард. Гелмголтс назарияи Квинкро таракқӣ дода, ҳаракат кардааст, ки ҳодисаи электрокинетикиро миқдоран муайян намояд. Ҳангоми омӯختани ҳодисаи электрокинетикӣ Гелмголтс ҳолати воқеии дар назар доштаро чунин мешуморад.

1) Заряди электрикии моеъҳо ва сатҳи фазаи сахт бо ниҳои зарядаш муқобил, ки нисбат ба якдигар параллелел ҷойгир шудааст, дар якҷоягӣ қабати дучандаи электрикиро ташкил мекунад.

2) Ғафсии қабати дучандаи электрикӣ қариб ба андозаи молекула баробар аст.

3) Дар ҳодисаи электрокинетикӣ қабати моеъгӣ бевосита ба сатҳи фазаи сахт часпида, беҳаракат буда, аммо як қисми дигарини, ки дар наздикии сатҳи фазаи сахт қарор дорад, доимо дар ҳаракат мебошад ва қонуни соишро, ки барои моеъҳои муқаррарӣ истифода бурда мешавад, татбиқ менамояд.

4) Ҳаракати моеъ дар қабати дучандаи электрикӣ дар наздикии фазаи сахт ҳангоми ҳодисаи электрокинетикӣ ба тарзи ламинарӣ ба амал омада ва ба муодилаи муқаррарии гидродинамикӣ мувофиқат мекунад.

5) Қабати дучандаи электрикӣ ҳамчун конденсатори ҳамвори параллелӣ тасаввур карда мешавад.

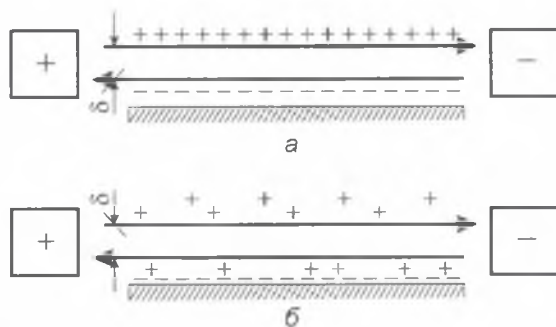
6) Тақсимшавии зарядҳо дар қабати дучандаи электрикӣ аз майдони электрикӣ ва фарқи потенциали аз берун додашуда вообастагӣ надорад.

7) Сатҳи фазаи сахт ҳамчун диэлектрик тасаввур карда мешавад ва моеъи дар вай буда ҷараёни электрикиро мегузаронад.

Муодилае, ки алоқамандии ϵ потенциалро ба суръати электрофорез ё ин ки гузаронандагии моеъи электроосмос нишон медиҳад, ҳосил мекунем. Барои ин қабати дучандаи электрикии дуруи заряди мусбатбуда дар сатҳи фазаи сахт дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ба тарафи катод ва заряди муқобил ба тарафи анод ҳаракат мекунад, интиҳоб менамоем. Вобаста аз ин дар ин ҳолат яке аз инҳои дар фазаи сахтбуда, беҳаракат менистанд. Ҷойивазкунии фазаи сахт (электрофорез) ё ин ки моеъи дар назди он буда, (электроосмосро)-ро, ки ба амал меояд, мушоҳида намуда, муайян карда мешавад.

Агар қабати дучандаи электрикӣ ба занҷири электрикӣ пайваст карда шавад, он гоҳ фазаҳо нисбат ба якдигар ҷой иваз мекунанд. Ба амал омадан ё наомадани ҳосилшавии гузаронидани зарядҳои электрикӣ мушоҳида мекунем. Инчунин ҳангоми

чойивазкунии фазаи моеъ нисбат ба фазаи сахт ва ҳаракат кардани зарядҳои фазаи сахт дар фазаи моеъгӣ потенциали чоришавӣ ба ин ки эффекти Дорнаро мушоҳида мекунем.



Расми VII.18. Рафтори қабати дучандаи электрикӣ ҳангоми ҳодисаҳои электрокинетикӣ: а – нақшаи қабати дучандаи электрикии Гелмголтс Перрен; б – нақшаи қабати дучандаи электрикӣ бо қабати диффузиони Гӯи-Чэпмен ва адсорбсиони Штерн

Фарз кардем, ки масофаи байни фазаи сахт бо иони потенциали муайянкунанда ва иони зарядаш муқобил дар масофаи d чойгир шуда аст. Бузургии заряди электрикиро ба миқдори заряди якхела, ки дар 1 см^2 сатҳи фазаи сахт қарор доранд зарб намуда, баробари δ қабул мекунем. Ин бузургӣ ҳамчун зичии заряди электрикӣ дар сатҳи фазаи сахт қабул шудааст ва система аз ҷиҳати электрикӣ нейтралӣ мебошанд. Аз ҳамин сабаб зичии заряди электрикӣ дар фазаи моеъгӣ баробари (δ) қабул шудааст, лекин аломати баръакс он қабул карда мешавад. Ҳамаи ин зарядҳо, ки дар ҳудуди фазаҳо ҷамъ омадаанд, ба монанди конденсатори ҳамвор тасаввур карда мешаванд, ки миқдоран эквивалент ба зарядҳои конденсатори ҳамворбуда на фарқи потенциал дар байни фазаҳо ба мисли конденсатори ҳамвор монанд шуда метавонад ва он бо ξ -ишора карда мешавад. Чӣ тавре, ки маълум аст δ -бисёр хурд буда, он гоҳ ҳамгаштҳои ҳудуди фазаҳо ба назар гирифта намешаванд. Вайро ҳамчун конденсатори ҳамвор ҳисоб мекунанд. Маълум аст, ки дар байни

ин бузургҳои δ , σ ва ξ -потенциал дар конденсатори ҳамвор шлоқамандии параллелӣ мавҷуд мебошад.

$$\xi = \frac{4\pi\sigma\delta}{\varepsilon} \quad (\text{VII.8})$$

дар ин ҷо ε – гузаронандагии диэлектрикии моддаҳои дар байни рӯйбасти конденсаторҳо мебошанд. Ин муодиларо дар намуди дигар менависем

$$\sigma = \frac{\varepsilon\xi}{4\pi\delta} \quad (\text{VII.9})$$

Агар ба қабати дучандаи электрикӣ ба тариқи тангенциалӣ чараёни электрикӣ пайваست карда шавад ва масофаи байни электроҳоро бо L см ишора намоем, он гоҳ градиенти майдони беруна бо ҳамин баробар мешавад.

$$H = \frac{\varepsilon}{L} \quad (\text{VII.10})$$

Қувваи чараёни электрикӣ, ки ба тариқи тангенциалӣ ба 1 см^2 сатҳи байни фазаҳо таъсир мекунад, дар натиҷа фазаҳо нисбат ба якдигар ҳаракат карда, ҷой иваз мекунанд, ки он гоҳ $E_1 = \sigma H$ (VII.11) мешавад.

Баъди гузаштани як вақти кӯтоҳ дар ҳолати статсионарӣ бирқарор шуда, электрофарез ё ин ки электроосмос бо суръати доимӣ ҳаракат мекунад. Инро ҳамин тавр фаҳмидан лозим аст, ки дар натиҷаи таъсири қувваи соиш қувваи чараёни элетрикӣ, ки ҳангоми ҳаракати фазаҳо ҳосил мешавад, ба ҳолати мувозишӣ омада, онгоҳ мувофиқи қонуни Нютон қуввае, ки ба 1 см^2 сатҳи фаза таъсир мекунад, баробар аст ва дар намуди муодилии зайл навишта мешавад

$$F_2 = \eta \frac{du}{dL} \quad (\text{VII.12})$$

дар инҷо η – часпакии моеъ; u – суръати ҳаракати моеъ нисбат ба деворҳои фазаи сахт; L – ғафсии қабати моеъ, ки суръаташ тағйир ёфта меистад. Дар қабати дучандаи электрикӣ дар масофаи байни рӯйбастҳои конденсатор, ки онро бо δ – ишора мекунанд, суръати чоришавии моеъ дар қабати дучандаи электрикӣ дар масофаи якхела аз рӯи хати рост тағйир меёбад.

$$F_2 = \eta \frac{u}{L} = \eta \frac{u}{\delta} \quad (\text{VII.13})$$

Қувваи ҷараёни электрикии дар ҳаракатбуда дар натиҷаи таъсири қувваи соиш, ки ба муқобили вай таъсир мекунад, дар вақти мувофиқ ба ҳолати мувозинатӣ меоянд.

$$F_1 = F_2 \text{ онгоҳ } \sigma n = \eta \frac{u}{\delta} \quad (\text{VII.14})$$

Ба муодилаи (VII.14) аз муодилаи (VII.9) кимати δ -ро гузошта, баъди ихтисор кардан нисбат ба U ҳал карда муодилаи бимӯ маълум Смалуховскиро ҳосил мекунем

$$u = \frac{\varepsilon g H}{4 \Pi \eta} \quad (\text{VII.15})$$

Суръати гузаронандагии электрофоретикӣ бисёр вақтҳо потенциалро дар воҳиди вольт чен мекунанд. Барои ҳамин ҳар ду тарафи муодилаи (VII.15)-ро бо H тақсим карда, ҳосили он муайян карда мешавад.

$$u_0 = \frac{u}{H} = \frac{\varepsilon g}{4 \Pi \eta} \quad (\text{VII.16})$$

U_0 -ро ҳаракатнокии электрофоретикӣ меноманд ва барои муқоиса кардани системаҳои коллоидии гуногуни дорои қобилияти электрофонетикӣ истифода бурда мешавад. Муодилаи (VII.15)-ро нисбат ба ζ – ҳал карда ҳосил мекунем.

$$\xi = \frac{4 \Pi \eta u}{\varepsilon H} \quad (\text{VII.17})$$

Бо ёрии муодилаи (VII.17) кимати ζ -ро ҳангоми электрофорез ё ин, ки электроосмос ва маълум будани (u) муодилаи (VII.17)-ро ҳисоб карда метавонем.

Потенциал дар қадом воҳиде қарор надошта бошад, доимо дар вольт истифода бурда мешавад. Агар ба воҳиди электростатикӣ чен карда шавад, он гоҳ гузаштан ба воҳиди электростатикӣ чунин аст: 1 воҳ. эл. ст. баробари 300 вольт мебошад

$$H = \frac{\varepsilon}{L} \cdot \sigma \cdot \text{см}^{-1} = \frac{\varepsilon}{L \cdot 300} \cdot \text{электростатикӣ} \cdot \text{см}^{-1}$$

Он гоҳ ζ – дар воҳиди электростатикӣ муайян карда мешавад.

$$\xi = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H} = \frac{4\pi\eta u \cdot L300}{E\varepsilon} \quad (\text{VII.18})$$

Аммо ξ - потенциал ба монанди дигар потенциали электростатикӣ дар волтҳо чен карда мешавад. Барои ξ -потенциалҳоро дар волтҳо чен кардан муодилаи (VII.18)-ро як бори дигар ба 100 зарб карда, он гоҳ ҳосил карда мешавад.

$$\xi = \frac{4\pi\eta u \cdot 300^2 \cdot L}{\varepsilon E} \quad (\text{VII.19}) \text{ хамин тавр фарқи потенциал}$$

дар волт чен карда мешавад.

Муодилаҳои (VII.15) ва (VII.17) дар натиҷаи як қатор ғушӯиҳои асосӣ кардан ва бо роҳҳои кӯтоҳ кардашуда бароварда шудааст. Қабати дучандаи электрикӣ, ки Перрен пешниҳод кардааст, пурра қаноатманд карда наметавонад. Қабати дучандаи электрикӣ дар асоси фаҳмишҳои нав, ин конденсатори ҳамвори параллелӣ набуда, конденсатореро, ки як рӯйбасташ аз қабати диффузионӣ, ки ионҳо дар он паҳн шудааст, ташкил медиҳад. Қисми дигари онро бошад, ионҳои дар қабати адсорбсионӣ, ки аз фазаи сахт дар масофаи камтар аз ҳамвории лағжонак ҷойгир шудааст, ташкил медиҳанд. Дар натиҷаи он потенциали электрокинетикӣ ҳамаи ионҳои зарядноки дар сатҳи фазаи сахт ҷойгиршуда ва тарҳи заряди муқобил, ки дар қабати Гелмголтс ҷойгир шудаанд, баробар мебошанд. Рафтори ин гуна қабат дар расми VII.18 (б) тасвир карда шудааст. Дар ҳақиқат ин гуна тақсимшавии зарраҳо аз тақсимшавии қабати Перрен фарқи калон доранд. Лекин ин тақсимшавӣ ҳулосаҳоеро, ки аз қабати дучандаи электрикии Перрен бароварда мешавад, кам намекунад. Чунки ин қабат ба монанди пештара ҳамчун конденсатор тасвир карда мешавад. Саволе пайдо мешавад, ки барои муайян кардани қимати ζ -потенциал то чӣ андоза дуруст аст, чунки масофаи L , ки дар он тағйирёбии суръати ҳаракати моеъ ба амал меояд, ба ғафсии қабати дучандаи электрикӣ, ки бо δ -ишора карда шудааст, баробар аст. Баъд ҳамвории лағжонак доимо дар як сатҳ ба амал намеояд, доимо тағйир ёфта меистад. Лекин ғафсии қабати дучандаи электрикӣ бисёр хурд аст ва моеъи дар он буда, бисёр ҳам кам аст. Аз ин рӯ, ҳама вақт аз рӯи хати рост

ҳаракат намекунад, аммо ҳамаи ионҳо $\frac{du}{dL} = \frac{u}{L}$ — як дараҷа

шартӣ қабул карда шудаанд. Дар охир киматҳои доимии диэлектрикӣ ва коэффитсиенти часпакиро як ҳел гуфта қабул кардан хато мебошад, чунки вобаста ба консентратсияи ионҳои кимати ϵ ва η дар қабати дучандаи электрикӣ нисбат ба муҳити дисперсӣ дигар шуда метавонад ва доимии диэлектрикӣ, қабати дучандаи электрикӣ, майдони электрикӣ шиддатнокӣ баланд таъсир карда метавонад. Часпакӣ бошад, дар сатҳи фазои саҳт нисбат ба қабати дучандаи электрикӣ зиёд мебошад, ки инро Б. В. Дерягин дар таҷрибаҳои санҷида, дар корҳои илмӣ аш дарҷ кардааст. Ба ғайр аз доимии диэлектрикӣ ва часпакӣ доимӣҳое мавҷуд мебошанд, ки кимати калон дошта, барои ҳисоб кардани ξ -потенциал, ки дар бораи қабатҳои моеъгӣ дар қабати дучандаи электрикӣ характеристика медиҳад бояд, ки андозаи молекуларо дошта бошад. Аммо ин ҳел нест, аз ин рушартан қабул карда шудааст. Ба ғайр аз ин гуфтаҳо ҳангоми ҳисоб кардани ξ -потенциал бо воситаи электрофорез ё ин ки электроосмос дар таҷриба бо душворӣҳо дучор омадан мумкин аст, ки дар поён зикр хоҳем кард. Ба ҳамаи ин душворӣҳо нигоҳ накарда, кимати ξ -потенциали дар таҷриба муайянкардашуда аниқ набошад ҳам, як дараҷа дар бораи системаҳои коллоидӣ маълумот медиҳад. Ҳама вақт дар натиҷаи таъсири омилҳои гуногун тағйирёбии онро мушоҳида кардан имкон дорад.

7.5. МУАЙЯН КАРДАНИ ξ -ПОТЕНЦИАЛ БО УСУЛИ ЭЛЕКТРОФОРЕТИКӢ

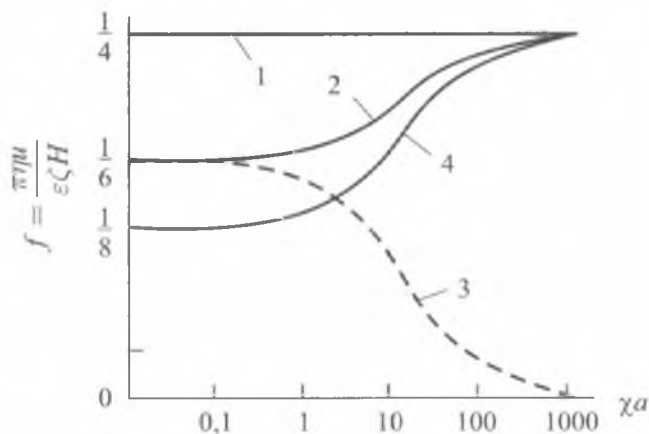
Қимати ξ -потенциал аз рӯи муодилаи (VII.17) ҳисоб карда мешавад. Барои ин мо бояд, суръати ҳаракати электрофоретикӣ зарраҳои коллоидиро ҳангоми маълум будани миқдори муайяни потенциал, ки ба система дода мешавад, инчунин қиматҳои доимии гузаронандагии диэлектрикӣ ва часпакӣ моеъҳои истифода мешударо доништа бошем. Пеш аз он бо роҳи таҷриба муайян кардани суръати гузаронандагии электрофорез

тикӣ зарур аст, ки мо бо як қатор маҳдудиятҳои ин усул шинос шуда будем. Аз рӯи маълумоти аввала ҳолатҳои гузаронандагии электрофоретикӣ ба ҳодисаи электроосмос монанд мебошад. Дар ҳарду ҳолатҳо электрофоретикӣ ва инчунин ҳолати электроосмосӣ ҷойивазкунии моеъ нисбат ба сатҳи фазаи сахт ҳамон қуввае, ки ба қабати дучандаи электрикӣ таъсир мекунад, ба амал оварда мешавад. Дар асоси ҳамин заминаҳо муодилаи Смалуховский, ки вобастагии суръати электрофорезро аз градиенти потенциали беруни муайян менамояд, бароварда шудааст. Муодилаи Смалуховский аз шакли зарраҳои коллоидӣ вобастагӣ надорад. Аммо истифодаи муодилаи (VII.15) барои ғайримонидани ҳодисаҳои электрофорезӣ дар маҳлулҳои коллоидӣ аз манфиат холи нест. Якум ғайрии қабати дучандаи электрикӣ (одӣ ба $\frac{1}{x}$ нишон дода шудааст) бояд, ки аз андозаи зарраи коллоидӣ хурд бошад. Дуюм зарраҳои моддаҳои ташкилкунанда бояд, ки ҷараёни электрикиро нагузаронад ва сатҳи гузаронандагӣ дар ҳудуди фазаҳо бисёр ҳам кам бошад, ки вай ба фиксимшавии ҷараёни электрикии беруна таъсир карда натавонад. Вактҳои дароз муодилаи Смалуховский барои ҳалли ин масъалаҳо новобаста ба шароитҳои дар боло номбаршуда мувофиқат мекунад ё не истифода бурда мешуд. Аммо дар соли 1924 Хьюкел дар асоси назарияи электролитҳои пурқувват баъри дигар муодилаҳое, ки аз муодилаи (VII.15) фарқ мекунад, ирбшавандаи $2/3$ -ро дохил намуда аст.

$$u = \frac{\varepsilon g H}{6 \pi \eta} \quad (\text{VII.20}) - \text{ҳангоми исботи ин муодила ҳамаи зар-$$

раҳои коллоидии фазаи сахт шакли кӯра қабул карда шудааст. Ин гуна ислоҳҳое, ки қафо мондани электрофоретикӣ дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ба қабати дучандаи электрикӣ пайдо мегардад, ба ҳисоб гирифта шудааст. Дар натиҷаи таъсири ин майдон иони зарядаш муқобил ва зарраҳои ин мосеҳо, ки ихота карда шудааст, ба муқобили зарраи коллоидӣ ҳаракат мекунанд ва ин ба он оварда мерасонад, ки на ҳудуди кӯра бо моеъ ҳаракат карда истода якҷоя мавҷеъашро иваз мекунад, ки ин ба камшавии суръати электрофоретикӣ оварда

мерасонад. Генри дар соли 1931 дар корҳои илмиаш нишон додааст, ки муодилаи (VII.15) ва (VII.17) дар ҳолатҳои алоҳидагӣ барои ҳар кадоми ин муодилаҳо татбиқшаванда мебошанд. Ҳангоми баровардани муодилаи (VII.15) деформатсияи майдони электрикии зарраҳои коллоидӣ чараёнро намегузаронанд, ба ҳисоб гирифта шудааст. Дар муодилаи (VII.17) бошад, зарраҳояшон чараёнро намегузаронанд ва ба майдони қабати дучандаи электрикӣ ва ҳаҷми моеъ таъсир карда наметавонанд. Ин дар ҳама вақт ба амал омада метавонад, ки агар чараёнгузаронии зарраҳои коллоидӣ ба чараёнгузаронии муҳити дисперсӣ баробар шавад ё ин ки андозаи зарраи коллоидӣ нисбат ба қабати дучандаи электрикӣ хурдтар шавад, ки дар тамоми сатҳи қабати дучандаи электрикӣ деформатсия ҳис карда нашавад.



Расми VII.19. Вобастагии коэффитсиенти ададии f аз χa барои зарраҳо: 1 — зарраҳое, ки шакли слиндрӣ доранд чараёни электрикиро намегузаронанд ва ба майдон паралел мебошанд; 2 — зарраҳое, ки шакли давра доранд, чараёни электрикиро намегузаронанд; 3 — зарраҳое, ки шакли давра доранд ва чараёни электрикиро мегузаронанд; 4 — зарраҳое, ки шакли слиндрӣ дошта, чараёни электрикиро намегузаронанд ва ба майдони электрикӣ перпендикуляр ҳаракат мекунанд

Генри дар асоси ҳамин гуфтаҳо нишон додааст, ки суръати электрофорез дар ҳама гуна мавридҳо бо ҳамин муодила му-

ин карда мешавад. Қимати адади фактор f функсияи ин бузург-
иҳо (χa) мебошад (дар инҷо a — радиуси зарраи курашакл ё ин
ки дарозии тири зарраи коллоидӣ, ки шакли силиндри дошта, χ
— бузургии чаппаи қабати дучандаи электрикӣ, ададан баробар

$$\sqrt{\frac{8\pi l^2 N_A \sum C_i z_i^2}{\epsilon K T}})$$

риҳои коллоидӣ, ки шаклҳои гуногун дорад ва як хел намеша-
вад. Тағйирёбии қимати фактор вобаста аст аз (χa).

Аз расми (VII.19) дида мешавад, ки барои зарраҳои шакли
силиндри дошта, ки ҷараёни электрикиро намегузаронанд, тири
дарозиаш перпендикуляр ба майдон равон кардашуда муво-
фиқат мекунад $f = \frac{1}{4}$. Чи хеле, ки аз рӯи муодилаи (VII.20)

ҳисоб карда шудааст.

Барои зараҳои силиндри, ки тири молекула дарозиаш ба ра-
виши майдон перпендикуляр аст $f = \frac{1}{8}$ ҳангоми кам будани

қимати χa ба зарраи шаклаш курадошта $f = \frac{1}{6}$ ҳангоми кам бу-

дани қиматҳо барои зарраи курашакл $f = \frac{1}{4}$ аз рӯи ин ҳисобку-

ниҳо ба муодилаи (VII.15) пурра мувофиқат мекунад. Ҳангоми
шияваст кардани майдони электрикӣ зарраи коллоидӣ, ки ҳара-
кат карда истодааст ба эффеќти қафо мондани электрофорезӣ
гирифтор мешавад. Ба ғайр аз ин ба онҳо релаксатсияи элек-
трикӣ таъсир мерасонад. Дар назарияи классикии электрофо-
резӣ бо майдони электрикии беруна якҷоя шудааст. Дар асл
бошад ин тавр нест, чунки зарраи коллоидӣ ва қисми берунаи
атмосфераи ионе, ки дар якҷоягӣ муқобил ҳаракат мекунад, ба
қолати баробарии якхелаи қабати дучандаи электрикӣ бо зарраи
коллоидӣ вайрон мешавад. Ҷиҳати хуби гузаронанда ва диффу-
зияи қабати дучандаи электрикӣ дар он аст, ки ин баробариро аз
сари нав барқарор мекунад, аммо барои ин ваќт лозим аст
(ваќти релаксатсия). Барои ҳамин қабати дучандаи электрикӣ
қафо монда, аз қафои зарраи коллоидӣ ҳаракат мекунад. Дар

натиҷа майдони электрикии иловагӣ пайдо мешавад ва ба муқобили зарраи коллоидӣ таъсир мекунад, ки ин ба тағйир додани суръатнокии электрофорез оварда мерасонад. Акнун ба тариқи кӯтоҳ ба методҳои ченкунии суръати электрофорез ва хусусан ба хосияти махсуси онҳо шинос мешавем, чунки техника ва методҳои иҷро кардани онҳо ба тариқи мукамал дар адабиётҳои амалӣ аз ҷанми кимиёи коллоидӣ оварда шудааст. Аз бисёр сабабҳо электрофорез ба электролиз монандӣ дорад. Аз ин рӯ суръати он ба монанди суръати ҳаракати ионҳои дар маҳлулҳои ҳақиқӣ муайян карда мешавад. Мисол адади гузаронандаи ионҳо ба монанди суръати ҳаракати ионҳои маҳлулҳои ҳақиқӣ чен кардани суръати ҷойивазкунии ҳудуди фазаҳои усулҳои таҳлиلى ба воситаи микроскоп ё ин ки ултрамикроскопи муайян карда мешавад.

Усули Гитторф

Ин усул бо усули муайян кардани адади гузаронандагии ионҳои монанд аст. Дар зарфи махсусе, ки маҳлули коллоидӣ андохта шудааст, дар фосилаи муайяни вақт ҷараёни электрикӣ пайваست карда мешавад. Баъд аз анолиташ як қисми хурдашро гирифта, микдори фазаи саҳтро бо роҳи таҳлиلى муайян мекунанд, ки ин микдор (ω) бо суръати гузаронандагии электрофорез, консентратсияи фазаи саҳт, қувваи ҷараён (i) ва гузаштани вақти ҷараён (t) мутаносиби роста буда, аз ҷараёнгузаронии маҳлулҳо (λ) мутаносиби чаппа мебошад

$$\omega = \frac{ucit}{\lambda} \quad (\text{VII.21})$$

Аз ин формула суръати электрофорез муайян карда мешавад.

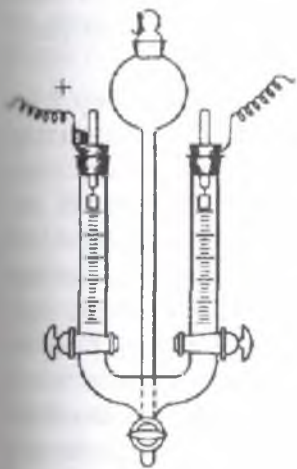
$$u = \frac{\lambda \omega}{cit} \quad (\text{VII.22})$$

Ин усул дар системаҳои коллоидӣ татбиқ карда шудааст. Барои он, ки массаи фазаи дисперсӣ нисбат ба заряди коллоидӣ калон буда, аниқ муайян карда мешавад. Таттиқи усули Гит-

торфро истифода бурда, якбора суръати электрофорез ва ҳаракатнокии зарядҳои муқобилро муайян кардааст.

Усули ҳудудҳои ҳаракатнок

Дар амалия усули ҳудуди ҳаракатнок аз сабаби одӣ буданаш инсфе истифода бурда мешавад. Вай дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ мушоҳида кардани ҷойивазкунии ҳудуди хирашуда ба ин ки маҳлули коллоидии рангдор ва моеъи беранге, ки дар зонҳои асбоб қарор доранд, асос карда шудааст. Хусусан ҳангоми таҳқиқи золҳои беранги шаффоф усулҳои махсуси ҳудудро бо нуруҳои ультрабунафш равшан карда, дидан имкон дорад. Дар шавраҳои гуногун тадқиқотчиён усулҳои гуногунро чен кардани электрофорезро пешниҳод карда буданд. Яке аз ин гуна асбоб, ки сохти одӣ дорад, ин асбоби пешниҳодкардаи Кёна мебошад, ки дар расми VII.20 тасвир карда шудааст. Асбоб аз найчаи шишагии калон, ки шакли U-ро дорад, иборат буда, дар қисми поёнии зонҳои ҷумакҳои бо андозаи сурохиҳои диаметраш баробари диаметри дохили найчаи шишабуда васл карда шудааст. Қисми болоии зонҳо ба андозаи 1 см масшаб тақсим карда шудааст.



Расми VII.20. Нақшаи асбоби Кёна барои электрофорез

Ба ҳарду зонҳои U-монанд электроди платинагӣ дохил карда шудааст. Маҳлули коллоидиро бо асбоб ба воситаи қифи махсусе, ки бо найчаи шишагии борик бочаз поён ба асбоби U-монанд васл шудааст, дохил мекунанд. Асбобро барои қор кардан чунин омода месозанд. Аз қисми поёнии асбоби U-монанд ҳангоми кушода будани ҷуммак бо воситаи қиф ҳамон қадар маҳлули коллоидӣ дохил карда мешавад, ки қабати маҳлул аз ҷуммак ду сантиметр баландтар бошад. Баъд ҳарду ҷуммакҳои дар зонҳои найчаи U-монанд бударо ва ҷуммаки бо найчаи шишагии борик, ки ба асбоб васл карда

шудааст, маҳкам намуда, бо пипетка маҳлулҳои дар зонӯҳо бударо бо моеъи маҳсус, ки аз золҳо филтр карда шуда аст ба найчаи шишагини тақсимоҷдошта то 2–3 см баландтар пур карда мешавад. Баъд ҳар кадоми зонӯҳоро бо пробкаи резинии электроддошта маҳкам менамоем. Дар ҳамин намуд асбоб барои кор тайёр мебошад. Вақти кор, ки дар яке аз зонӯҳо ҳангоми пайваст кардани миқдори муайяни ҷараёни электрикии доимӣ, ки ҳудуди моеъи дар зонӯҳо буда ба масофаи 1 см ҳаракат кардааст, бо воситаи сониясанҷ чен карда мешавад. Ҳамин ҳел чен карданро дар асбоб аз қувваи ҷараёни электрикӣ ҳомуш накарда, яқчанд маротиба такрор менамоем. Сипас қимати миёнаи арифметикии он гирифта мешавад. Яқбора қимати шиддатноки занҷири электрикӣ, ки он бо вольтметр пайваст карда шудааст гирифта мешавад. Дар охир баъди гузаронидани таҷриба масофаи байни электродҳо чен карда мешавад, чунки он барои ҳисоб кардани градиенти потенциал даркор мешавад. Ҳангоми интиҳоби моеъи ба зонӯҳо андохташаванда таркиб ва ҳосияти он ба эътибор гирифта мешавад. Ба ғайр аз ин моеъ аз маҳлулҳои коллоидии беранг бо шаффоф буданашон фарқ мекунад:

1) Ҳангоми аз золҳо гузаштани ҷараёни электрикӣ аз қабати зарраҳои коллоидӣ ба қимати ζ -потенциал таъсир намерасонад.

2) Ҷараёнгузаронии моеъи дар зонӯҳо буда, баробар ё ин ки камтар аз ҷараёнгузаронии системаҳои коллоидӣ баландтар бошад, ки ин бо осонӣ ва тезтар ҳосилшавии ҳудуд дар байни зол ва моеъи дар зонӯҳобуда ва ҳисоб кардани градиенти потенциали беруна ёрӣ мерасонад. Ба сифати моеъҳои паҳлӯи (зонӯҳо) ультрафилтрҳои зол ё ин ки муҳити дисперсиониро, ки дар натиҷаи коагулятсияи маҳлулҳои коллоидӣ бо усули хунук кардан ҳосил мешавад, истифода мебаранд. Лекин агар консентратсияи маҳлулҳои коллоидӣ баланд ва миқдори ками электролит дошта бошанд, моеъи паҳлӯгӣ тавре тайёр карда мешавад, ки ҷараёнгузаронии онҳо нисбат ба ҷараёнгузаронии зол дигарҳел бошад. Он гоҳ ҳангоми тақсимишавии шиддати майдони электрикӣ тағйирот даровардан лозим меояд, ки ин дар вақти чен кардан душвор мебошад.

Электрофорез дар коғаз

Вактҳои охир дар таҳқиқи сафедаҳо ба тариқи васеъ усули электрофорез дар коғазро истифода мебаранд, ки онро бори пахуст Тизелиус пешниҳод кардааст. Дар миёни вараки коғазӣ филтри зичтар ва гомогенӣ, ки ба маҳлули буфери рН-и муайяношуда тар кардашудааст як қатра маҳлули коллоидиро мечаконанд. Баъд қутбҳои ҳамин коғазро ба қараёни электрикӣ пайваст намуда, компонентҳои гуногун, ки дар қатра буданд, дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ҳаракатноки гуногуни электрофорези зарраҳои коллоидӣ доштанишон дар варақа бо суръатнокии гуногун паҳн мешаванд. Баъди гузаштани як вақти муайян дар варақаи хроматографӣ дуртар аз қойи қатра ҷағдонидашуда, компонентаҳо бо масоҳатҳои гуногуни алоҳида ҷудо мешаванд. Масоҳатҳои аз якдигар дар алоҳидагӣ ҷудошударо гирифта, хушк намуда, баъд месӯзонанд ва миқдори компонентаҳои дар дарозии варақа ҷудошударо муайян меkunанд. Афзалияти ин усул дар муайян кардани суръати электрофорезӣ дар он мебошад, ки дар коғазии хроматографӣ диффузия ва конвексияи зарраҳои коллоидӣ ба амал намеояд. Бо ин усул на танҳо таркиби моддаҳои калонмолекула омӯхта мешавад, балки бо компонентаҳои алоҳида ҷудо карда мешаванд.

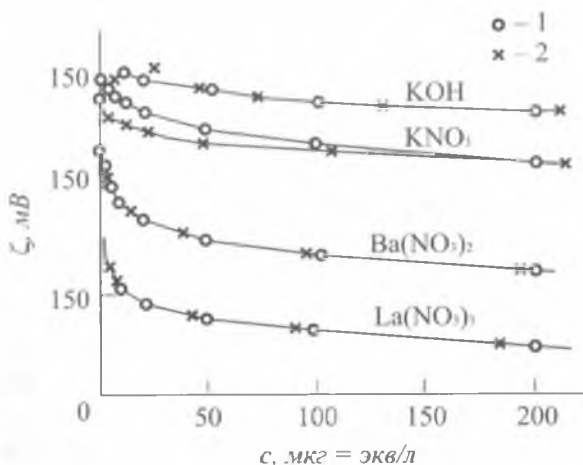
Усули ултрамикроскопӣ

Бо усули ултрамикроскопӣ суръати ҳаракати электрофорезии зарраҳои алоҳидаи коллоидӣ дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ муайян карда мешаванд. Бартарии ин усул аз усулҳои дигар яъне ҳаракатнокии ҳудудӣ дар он мебошад, ки суръати электрофорези зарраҳои коллоидӣ худ ба худ танҳо бе ҷудошавии ҳудуди фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ муайян карда мешаванд. Афзалияти дуумаш дар он аст, ки барои гузаронидани таҳқиқи маҳлулҳои коллоидӣ миқдори ками он (як қатра) сарф карда мешавад. Бо вучуди ин усули ултрамикроскопӣ аз камбудӣ холи нест. Камбудии усули ултрамикроскопӣ дар он аст, ки миқдори аз ҳад ками консентратсияи фазаи дисперсӣ ва ё зиёд будани он таҳқиқ карда намешавад. Барои он ки

ҳаракати зарраҳои алоҳидаи коллоидиро бо сабаби аз ҳад зиёд будани фазаи дисперсии алоҳида дида намешавад ва аз ҳад кам будани фазаи дисперсии қимати ζ -потенциал дар натиҷаи таъсири муҳити дисперсионӣ тағйир меёбад.

Муқоисаи қимати ζ -потенциал, ки бо усулҳои гуногун муайян карда шудааст

Аз навиштаҳои боло маълум мегардад, ки барои муайян кардани ζ -потенциал ҳангоми иҷро кардани корҳои лабораторӣ ва ҳисоб кардани он бо як қатор душвориҳо дучор мешавем. То вақтҳои наздик ҳангоми гузаронидани тадқиқотҳо таъсири сатҳ ва эффекти релаксатсияи электрикӣ аксари тадқиқотчиён дар соҳаи ҳодисаҳои электрокинетикӣ ва муайян кардани қимати ζ -потенциал ба ҳисоб гирифта намешуд. Танҳо як қисми хурди муҳаққиқон ин эффектҳоро ба назар гирифта, хулосаҳои худро нисбат ба қабати дучандаи электрикӣ мебароварданд.



Расми VII. 21. Вобастагии ζ -потенциал аз деворҳои капиллярӣ, ки аз шишаи перексӣ ва консентратсияи электролитҳо сохта шудааст: 1 – қиматҳо аз рӯи ҷен кардани электроосмос ҳисоб карда шудаанд; 2 – қиматҳо аз рӯи ҷен кардани потенциали ҷоришавӣ ҳисоб карда шудаанд

Ҳангоми ҳисоб кардани ζ -потенциал қиматҳои як хела ҳосил мегардид. Таҷрибаҳои дар солҳои охир гузаронидаи Рат-жерс ва Виго дар асоси муайян кардани ζ -потенциали чоришавӣ ҳисоб кардани потенциал исботи гуфтаҳои дар боло зикршуда мебошад, ки натиҷаҳои таҷрибавӣ дар расми VII.21. нишон дода шудааст. Дар расм вобастагии девори капилляри шишагӣ аз концентратсияи маҳлулҳои электролитӣ тасвир шуда аст. Аз расм дида мешавад, ки қимати ζ -потенциал аз қимати электроосмос ва потенциали чоришавӣ гирифта ҳисоб карда шудааст, ки онҳо ба ҳамдигар мувофиқат карда дар як хати рост меҳабанд. Қимати эквиваленти ζ -потенциал бо ду усул, яъне электрофоретикӣ ва электроосмосӣ чандин маротиба муайян карда шудааст, ки аз дуруст будани қимати ζ -потенциал дарак медиҳанд, Абрамсон дар таҷрибаҳои гузарондаи худ бо усули ультрамикроскопӣ муайян кардани суръати электрофорезӣ ва электроосмосии зарраҳои коллоидӣ ва ба назар гирифтани он ҳамбудиҳои қимати як хелаи ζ -потенциалро муайян кардааст. Дар охир ҳаминро гуфтан зарур аст, ки қимати ζ -потенциал аз рӯйи потенциали чоришавӣ дар муқоиса нисбат ба қиматҳои электрофорезӣ, ки ҳисоб карда шудааст, яхела мебошад. Ба ҳамин тариқ маводҳои таҷрибавӣ на он қадар зиёд бошанд ҳам, лекин бо се усул муайян кардани қиматҳои якхелаи ζ -потенциали дурустии ин усулҳоро мефаҳмонад.

7.6. АҲАМИЯТИ АМАЛИИ ҲОДИСАҲОИ ЭЛЕКТРОКИНЕТИКӢ

Истифодаи ҳодисаи электрокинетикӣ аҳамияти калони амалӣ дорад. Барои муайян кардани ξ -потенциал, ки ин яке аз хосиятҳои асосии системаи дисперсиро муайян мекунад, ба воқеаи электрофорез омехтаи мураккаб, ба монанди сафедаи табиӣ ва дигар электролитҳои калонмолекула ба фраксияҳои воқеаи ҷудо карда мешаванд. Ҳодисаи электрокинетикӣ на танҳо ҳангоми таҳқиқи маҳлулҳои коллоидӣ, балки дар техника ҳам истифода бурда мешавад. Электрофорез барои ба қабати ғунуки якхела бо зарраҳои коллоидӣ андозаи якхела рӯйпӯш

кардани сатхи махсулотҳои металлӣ истифода бурда мешавад. Бо ҳамин роҳ бисёр рӯйпӯш кардани қабати металлҳо ғафсии қабате, ки рӯйпӯш карда мешавад, мувофиқат карда ба танзим дароварда мешаванд. Дар вақти бо роҳи электролитӣ рӯйпӯш кардани металлҳо дар муҳити спиритӣ, атсетонӣ ва ғайра хориҷшавии газҳо мушоҳида карда намешавад ва электролите, ки ионҳояш қобилияти хуби гузаронандагии ҷараёни электрикӣ надоранд, ҳангоми баланд будани қувваи ҷараёни электрикӣ ҳодисаи электрофорез истифода бурда мешаванд.

Бо воситаи электрофорез тайёр кардани катодҳои ғайрибарои ҳосил кардани радиолампаҳо истифода бурда мешавад. Электрофорезро барои рӯйпӯш кардани сатҳи қисмҳои металлӣ бо каучук дар шакли латекс (муҳити обии каучук), адсорбсӣ кардани зарраҳои коллоидӣ истифода бурдан мумкин аст. Дар ин ҷараён зарраҳои манфии латекс ба тарафи анод ҳаракат меkunанд. Ба сифати анод ҳамон қисми металлӣ гирифта шудааст, ки латекс адсорбсӣ мешавад. Ҳамин ҳел дархостҳо ҳастанд, ки ба воситаи электрофорез аз ҳок каолини тоза ҳосил карда шавад. Умуман ҳодисаи электрофорез дар ҳамаи самтҳои ҳоҷати халқ васеъ истифода бурда мешавад.

Электроосмос барои аз металлҳои масомадор ҷудо кардани об истифода мешавад. Ҳангоми массаи намнокро дар байни электродҳо гузоштан, обе, ки дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ҷудо мешавад, ба тарафи анод ҳаракат карда, дар он ҷорӣ мешавад. Электроосмос барои бе об кардан (бо иштироки фишор), яъне ҳангоми филтронидан истифода бурда мешавад. Бисёр корҳо барои бе об кардани торфҳо гузаронида шудааст, аммо то ҳоло бе натиҷаанд, чунки миқдори зиёди энергияи электрикӣ сарф карда мешавад. То ҳол пешниҳоди Квинк онди дар амалия аз потенциали ҷоришавӣ ҳосил кардани ҷараёни электрикӣ ҳалли худро наёфтааст.

7.7. ЯК ҚАТОР ХОСИЯТҲОИ ДИГАРИ ЭЛЕКТРИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Дар ин қисм мо бо тариқи кӯтоҳ дар бораи ҷараёнгузаронӣ ва гузаронандагии диэлектрикии лиозолҳо маълумот пайдо

тоҳем кард. Чунки ин хосиятҳо бо ходисаҳои электрокинетикӣ, устувории агрегатӣ ва коагулятсияи системаҳои коллоидӣ зич алоқаманд мебошанд.

Ҷараёнгузаронии лиозолҳо

Ҷараёнгузаронии лиозолҳо ба ҷараёнгузаронии зарраҳои коллоидӣ ва дигар ионҳое, ки дар система мавҷуданд вобаста мебошад. Ҷараёнгузаронии маҳлулҳои коллоидӣ аз заряд ва инчунин адади ҳаракатноки зарраҳои коллоидӣ, ки золро ташкил мекунанд, иборат мебошад. Барои зарраҳое, ки сохти курашакл доранд қимати потенциали φ_0 зиёд шуда, афтиши шиддатро аз мисофаи байни онҳо тахминан Дебай-Ҳюкел дар намуди муоина чунин ифода намудааст $\varphi = (\varphi_0 r / a) \exp[-\kappa(a - z)]$

(VII.23). Дар инҷо r – андозаи зарра, a – мисофа аз маркази онҳо. Дигар вобастагии заряди зарра аз ин бузургӣҳо чунин шакл мегирад, ки инро мо бо осонӣ дарк карда наметавонем. Ҷараёнгузарониро дар байни зарраҳои коллоидӣ ва ионҳои дар система буда, ки золро ташкил мекунанд, бо якдигар чӣ гуна муносибат доранд, дар мисоли зерин дида мебароем. Золро, ки ҳаҷми фазаи дисперсии 1%, андозаи радиуси зарра 50 Å ва ξ – потенциал 100 мВ-ро ташкил медиҳад, дар муҳити дисперсионӣ $\chi = 10^5$ буда, он гоҳ барои зарраҳои зарядаш монанд ба муодилаи (VII.23) чунин навиштан мумкин аст $\theta = r\epsilon\xi(1 + \chi r)$

(VII.24) Агар мо релаксатсияи электрикиро ба назар гирифта, барои ҳаракатнокии электрофоретикӣ чунин нависонем

$$u_0 = \frac{\epsilon\xi}{6\pi\eta} \quad (\text{VII.25}) \quad \text{барои адади зарраҳо } (v) \text{ дар } 1 \text{ см}^3 \text{ маҳлулҳои}$$

$$\text{коллоидиро чунин навиштан мумкин аст } v = \frac{0,01}{4/3\pi r^3} \quad (\text{VII.26}).$$

Дар ин сурат ҷараёнгузаронии хоси маҳлулҳои коллоидӣ чунин навишта мешавад.

$$\Lambda_{\text{хосӣ}} = \theta v u_0 = r\epsilon\xi(1 + \chi r) \frac{0,01}{4/3\pi r^3} \frac{\epsilon\xi}{6\pi\eta} = \frac{0,01\epsilon^2\xi^2(1 + \chi r)}{8\pi^2 r^2\eta} \quad (\text{VII.27})$$

хангоми ҳамроҳ кардани KOH иони K^+ бо иони H^+ дар қабати дучандаи электрикибуда, иваз мешавад. Гидроген бо гидро-оксил пайваст шуда, молекулаи безаряд ҳосил мешавад ва дар натиҷа миқдори ионҳои гидроген, ки серҳаракат буданд, кам мешаванд. Аз ҳамин сабаб ҷараёнгузаронии зол кам мешавад. Аммо бо зиёд шудани миқдори KOH ва тамом шудани миқдори H^+ дар қабати дучандаи электрикӣ боз ҷараёнгузаронии маҳлули коллоидӣ зиёд мешавад. Аз миқдори KOH ва нуқтаи буриш дар хати қач миқдори ионҳои зарядаш муқобил муайян карда мешавад. Графики титронидан бо маҳлули $BaCl_2$ максимум надорад ва графики он аз хати қач ва рост иборат мебошад. Бо зиёд шудани миқдори хлориди барий ҷараёнгузаронии маҳлули коллоидӣ зиёд мешавад ва ҳосилшавии хати рост дар график пурра иваз шудани ионии H^+ бо ионии Ba^{2+} -ро мефаҳмонад. Бо ҳамин тариқа хангоми титронидани кондуктометрӣ дар бораи қуввахое, ки иони зарядаш муқобилро дар қабати адсорбсионӣ нигоҳ медорад, чунин гуфтан мумкин аст, ки агар бо суниҳои физикӣ нигоҳ дошта бошанд, бо осонӣ бо иони титримекорда иваз шуда метавонад ва агар дар натиҷаи таъсири қувваҳои кимиёвӣ бошанд, бо осонӣ иваз намешаванд.

Гузаронандагии диэлектрикии лиозолҳо

Гузаронандагии диэлектрикии золҳо аз гузаронандагии диэлектрикии муҳити дисперсӣ фарқ мекунад, ки инро чунин фаҳмонидан лозим аст.

1. Муқаррар шудааст, ки зарраҳои коллоидии дорои гузаронандагии диэлектрикӣ ҳама вақт аз гузаронандагии диэлектрикии муҳити дисперсӣ каманд. Дар натиҷаи гузаронандагии умумӣ диэлектрии золҳо кам мешавад, ки ин эффекти одии муқобила мебошад.

2. Зарраҳои зол мумкин аст, ки қутби доимӣ дошта бошанд, аммо хангоми муайян кардани гузаронандагии диэлектрикӣ дар маҷмӯи электрикӣ қутб тағйир ёфта, равиши муайянро мегирад, дар натиҷа қутбнок шуда, қимати гузаронандагии диэлектрикӣ (ϵ) зиёд мешавад. Ин эффекти миқдоран дар системаҳои

коллоидиро олими рус П. П. Веймарн пурра омӯхтааст. Ҳосилшавии кристаллик асосан аз ду давра иборат мебошад.

1. Ҳосилшавии чанин, маркази кристаллизатсия дар маҳлулҳои аз ҳад сершуда бо тариқи зайл ба амал оварда мешаванд. Аз ҳад сершавиро бо усули бо ҳамдигар таъсир кардани моддаҳо дар натиҷаи реаксияҳои кимиёвӣ, ки моддаҳои камҳалшаванда ё ин ки тамоман ҳалнашаванда ҳосил мешаванд ё ин ки ҳангоми паст кардани ҳарорати маҳлул ва ғайра имконпазир мегардад.

2. Афзоиши чанин (калоншавӣ), ки ба гузаштани вақт ба зарраи калони кристаллӣ табдил мешаванд. Олим Тамман чунин ақида дошт, ки чанинҳо худ аз худ ҳосил мешаванд. Дар ягон қисми хурди маҳлул консентрасияи он баланд шуда, сабаби ҳосилшавии чанин мегардад. Баъдан чанини ҳосилшуда худ аз худ то андозаи зарраи коллоидӣ калон мешавад.

Суръати ҳосилшавии чанин V_1 аз суръати аз ҳад сершавии маҳлул, ки дар намуди муодила чунин навишта мешавад мутаносиб аст.

$$V_1 = \frac{C_{\text{азҳад}} - C_{\text{сер}}}{C_{\text{сер}}} \quad (\text{VIII.1})$$

$C_{\text{азҳад}}$ — консентрасияи маҳлули аз ҳад сершуда; $C_{\text{сер}}$ — консентрасияи маҳлули сершуда.

$$V_1 = K \frac{C_{\text{азҳад}} - C_{\text{сер}}}{C_{\text{сер}}} \quad \text{дар инҷо } C_{\text{азҳад}} - C_{\text{сер}} - \text{ин фарқият имко-}$$

нияти ҳосилшавии зарраи коллоидиро нишон медиҳад.

Чи қадаре, ки $C_{\text{азҳад}} - C_{\text{сер}}$ — фарқият калон ва бузургии $C_{\text{сер}}$ кам бошад, ҳамон қадар суръати ҳосилшавии чанин зиёд мешавад. Баъдтар маълум гардид, ки ҳосилшавии чанин дар натиҷаи таъсири реаксияи кимиёвӣ моддаҳо не, балки ҳангоми худ аз худ дар зарфе, ки реаксияи кимиёвӣ мегузарад, дохил кардани кристалли хурди ягон модда ё ин ки дар зарф пайдо шудани чанги маркази кристаллизатсияшуда метавонад. Баъди таҷрибаҳои зиёде ба хулоса омаданд, ки маркази кристаллизатсия худ аз худ дар натиҷаи реаксияи кимиёвӣ моддаҳои камҳалшаванда не, балки дар натиҷаи ғашҳое, ки дар маҳлул мавҷуд аст, ба

сифати маркази кристаллизатсияшуда хизмат мекунад. Барои неботи ин гуфтаҳо чунин таҷриба гузаронида мешавад. Махлулҳои бисёр хуб аз ғашҳо тоза карда шуда, баъди он кристаллизатсияро гузарониданд. Дар ин гуна махлулҳо гарчанде, ки суршавии махлулҳо мувофиқ шуда бошад ҳам, лекин маркази кристаллизатсия ҳосил нашудааст. Аз ин рӯ, кристаллизатсия ба амал намеояд. Вақте ки кристаллики ягон намак ҳамроҳ карда мешаванд, он гоҳ ҳодисаи кристаллизатсия бисёр ҳам хуб ба амал меояд. Назарияи дар сатҳи кристалл ба амаловардашуда ғайри дисперсионии нав соли 1878 аз тарафи Гиббс пешниҳод карда шудааст.

Аз гуфтаҳои боло дар формулаи (VIII.1) кимате нишон дода шуда аст, ки вай маркази кристаллизатсияро ифода мекунамд.

Барои маркази кристаллизатсия ва ҳосил кардани зарраҳои коллоидӣ агар концентратсияи $C_{\text{азҳал}}$ -ро хеле зиёд ва концентратсияи $C_{\text{сер}}$ -ро кам, кунем дар ин ҳолат қараёни кристаллизатсия хеле хуб мегузарад.

Акнун марҳилаи дуҷуми ҳосил шудани системаҳои коллоидиро дида мебароем. Марҳилаи дуҷум ин калоншавии зарраҳои (чанин) номида мешавад ва дар натиҷаи он ба чанин тақшон шудани молекулаҳои моддаи камҳалшаванда ба амал меояд. Дар бораи калоншавии чанин назарияҳои гуногун мавҷуд аст. Мувофиқи назарияи диффузионӣ калоншавии чанин аз суръати ҳосил шудани чанин ва омадани қисми нави модда дар натиҷаи диффузия вобаста мебошад. Фолмер бошад назарияи адсорбсиониро пешниҳод намуда, чунин мегӯяд, ки мувофиқи ин назария ҳамаи калоншавии чанин дар натиҷаи адсорбсияи ионҳои нав, дар сатҳи чанин қабати адсорбсионӣ ба амал меояд, ки дар натиҷаи адсорбсияи қисмҳои нави чанин тез меафзоянд. Қадом назарияхоеро, ки пешниҳод накунем нақши диффузия бисёр ҳам калон мебошад ва калоншавии чанинро (рост кристаллҳо) аз рӯи формулаи зерин навиштан мумкин аст.

$$V_2 = \frac{DS}{\delta} (C_{\text{азҳал}} - C_{\text{сер}}) \quad (\text{VIII.2})$$

Дар ин ҷо D – коэффитсиенти диффузия; S – сатҳи кристалл; δ – ғафсии қабати махлуле, ки диффузия ба амал меояд.

Ҳангоми ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ суръати ҳосилшавии чанин (V_1) нисбат ба суръати калоншавии он бояд зиёд бошад, чунки дар аввал суръати (V_1) – зиёд бошад, маркази кристаллизатсия ба миқдори зиёд ҳосил мешавад, ки ҳар кадоми ин зарраҳо андозаи зарраи коллоидро ба амал меоранд.

Агар (V_2) зиёд бошад, он гоҳ маркази кристалл бисёр ҳам кам пайдо мешавад ва ин ба он оварда мерасонад, ки зарраҳои алоҳидаи калон ҳосил шуда, бе гузаштани вақт ба зарраҳои коллоиди кристаллии калон мубаддал мегарданд. Барои ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ омили дигар консентрасияҳои моддаҳое, ки ба ҳамдигар таъсир мекунанд, нақши калон мебозанд. Агар консентрасияи моддаҳои ба ҳам таъсиркунанда хурд бошад, золҳо ҳосил мешаванд. Агар моддаҳои ба ҳам таъсиркунанда консентратсияи калон дошта бошанд, тақсон ҳосил мешавад. Инро дар мисоли ҳосил кардани маҳлули коллоидӣ дар натиҷаи реаксияи намаки ферросионидаи калий $K_4[Fe(CN)_6]$ ин хлориди оҳан $FeCl_3$, ки намаки нили берлинӣ $K_4[Fe(CN)_6]$ ҳосил мешаванд, мушоҳида карда метавонем.

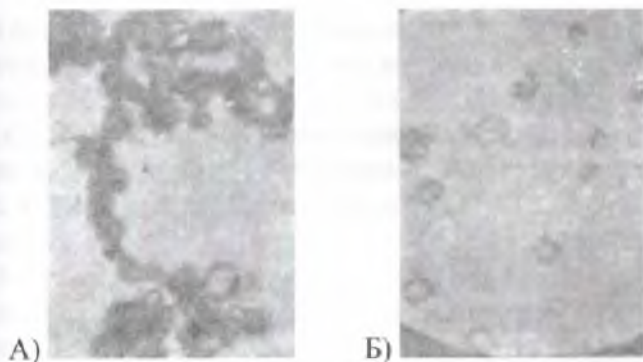
Агар мо миқдори зиёди онро гирифта, ба суръати калон омехта кунем, нили берлинӣ дар намуди гели саҳт ҳосил мешаванд ва агар аз ҳамин гел як қисмашро гирифта, ба об омехта кунем золи устувори 10-нили берлинӣ ҳосил мешавад. Агар мо ҳамин компонентҳоро 10-маротиб сероб карда ба реаксия дохил кунем 10-нили берлинӣ дар намуди гел ҳосил мешавад. Аммо агар аз ин гел гирифта дар об ҳал кунем, ҳал намешавад, яъне зол ҳосил карда наметавонем. Агар дар охир мо $K_4[Fe(CN)_6]$ ин $FeCl_3$ -ро аз ҳад зиёд сероб карда баъд омехта намоем, золи устувори нили берлинӣ ҳосил мешавад.

Ба системаҳое, ки маҳлулҳои коллоидӣ ҳосил шудаистодаанд, моддаҳои махсусан гуногунро интихоб карда, дохил кунем, ҳосилшавии чанинро ё ин ки афзоиши кристаллҳоро қатъ менамоем. Хиге соли 1924 суръати ҳосилшавии маркази кристаллизатсия ва суръати калоншавии чанинро дар алоҳидагӣ омӯхта, ба хулосае омад, ки агар ба ин гуна моддаҳо намакҳои ҷигарии сурх $K_4[Fe(CN)_6]_3$ ва $K_4[Fe(CN)_6]$ дохил намоем, суръати ҳосилшавии маркази кристаллизатсия қатъ мегардад. Ба моддаҳое, ки суръати афзоишаш кристалликҳоро зиёд мекунанд

намакҳои KBr ва KI дохил мешаванд. Ҳангоми иштироки намакҳои чигарии сурхи $K_4[Fe(CN)_6]_3$ ва $K_4[Fe(CN)_6]$ маҳлулҳои аз ҷал сершуда ҳам бошад, чанин ҳосил намешаванд. Ҳамроҳ кардани KBr ва KI ҳосилшавӣ ва афзоиши чанинро қатъ мегардонанд, аммо аз золҳои, зарраҳояшон хурд субмикроскопи зиёд ҳосил мешавад. Таъсири моддаҳо бо ҳосилшавии чанин монеа шуда, боиси ба амал омадани дигар ҳодисаҳои кимиёвӣ мешавад. Сабаби гардонидани афзоиши зарраи коллоидӣ ҳангоми ҳамроҳ кардани моддаҳои қатъкунанда дар он аст, ки моддаҳои ҳамроҳкардашуда дар сатҳи кристаллҳои ҳосилшуда адсорбция шуда, қабати муҳофизаткунанда ҳосил мекунанд ва барои зиёд кардани андозаҳои зарраи коллоидӣ дар оянда имконият намедиханд. Вобастагии афзоиши зарраҳои коллоиди аз концентрасия моддаҳои, ки афзоишро қатъ мегардонанд, дар шакли графӣ ба муодилаи Бедкер-Фрейндлих монанд ҳосил мегардонанд.

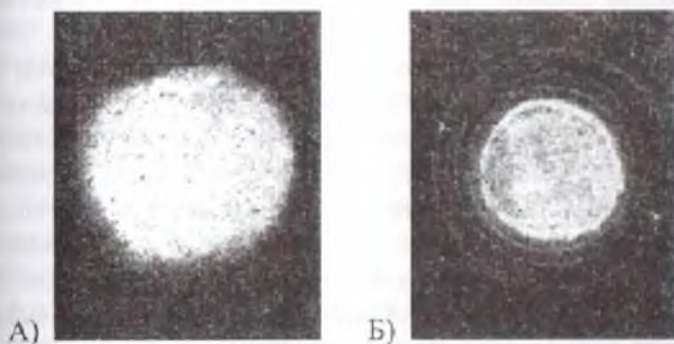
Дар катори назарияҳои, ки барои ҳосилшавии системаҳои коллоидӣ маълум буданд, ҳамин ҳел ақидаҳои мавҷуд аст, ки мувофиқи он ҳангоми бо суръати калон тақсон кардани моддаҳои аз маҳлулҳо дар аввал онҳо ҳамчун зарраҳои аморфӣ ҳосил мешаванд. Баъди гузаштани як вақти муайян ба сохти кристаллӣ мубаддал мешаванд. Габер дар соли 1922 гуфта буд, ки ҳосилшавии фазаи нав аз ду раванди суръатноки бо тартиби муайян ва суръатноки ҳолатҳои агрегативии молекула вобаста аст. Агар суръатнокии якумаш зиёд бошад, зарраҳои сохти кристаллӣ дошта ҳосил мешаванд. Агар баръакс он бошад фазаи аморфӣ ҳосил мешавад. Ба ҳамин ақида монанд А. В. Думанский ақидаи худро пешниҳод намудааст. Солҳои охир дар қорҳои таҳқиқоти В. А. Каргина ва З. Я. Берестнева бо тариқи пурра омӯхта ва нишон дода шудааст, ки ҳосилшавии зарраҳои коллоидӣ-аморфӣ ҳангоми ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ истисно нашуда, балки қоида шудааст. Ин қорҳои таҳқиқотӣ, бе ивситаи микроскопи электронӣ гузаронида шудааст. Бо золҳои ду оксиди титан, ду оксиди силитсий, сулфиди арсеникум, гидрооксиди алюминий, панҷ оксиди ванадий ва тилло дар аввал ба шакли қура ё ин ки ягон намуди муайяннадоштаи зарраҳои коллоидӣ-аморфӣ ҳосил мешаванд. Баъди ҳосилшавии золҳои ном-

баршуда бо гузаштани як вақти муайян дар сохти дохилии онҳо ҳодисаи ба тартиби муайян ҷо ба ҷо ва кристаллизатсияшавии молекулаҳо сар шуда, то ба кристаллҳои алоҳида оварда мерасонад. Давраи аз ҳолати аморфӣ ба кристаллизатсия гузаштан барои ҳар кадоми золҳои номбаршуда гуногун мебошад. Мисол вақти аз ҳолати аморфӣ ба кристаллизатсия гузаштани золи тилло 3–5 дақиқа ба амал меояд. Барои золи 5 оксиди ванадий баъди як соат ба амал меояд, барои диоксида титан бошад 1–2 соат, золи гидрооксиди алюминий бошад баъди гузаштани як шабонарӯз, золи кислотаи силикат баъди гузаштани ду сол аз аморфӣ ба кристаллӣ тибдил меёбад. Расми VIII.1 дар аввал ба суръати кристаллизатсияи зарраҳои коллоидӣ, ки дар шакли аморфӣ ҳосил шудааст, ҳарорат таъсири калон мерасонад. Мисол зарраҳои золҳои гидрооксиди алюминий ва диоксида титан, дар ҳарорати 80–90 °C тайёр карда шудаанд. Ҳамон замон дар электронограмма суръати зарраҳои хурди микрокристаллӣ дида мешаванд. Бе шубҳа суръати кристаллизатсияи зарраҳои ин золҳо ҳамон қадар тез будааст, ки мо имконияти аввалин ҳосилшавии аморфӣ ин зарраҳоро дар электрограмма мушоҳида карда наметавонем. Бо гузаштани вақт золҳои ҳосилшуда кӯҳна шудан мегиранд, ки ин раванд бо ҳамдигар пайваست шудани зарраҳои коллоидӣ ва ҳосилшавии агрегатҳо ва кристаллизатсия шудани зарраҳои аморфӣ дар шакли занҷирӣ ё ин ки тўрмонанд ба амал меояд. Ҳосилшавии ин гуна сохт дар яхела набудани зарраҳои коллоидӣ мебошад. В. А. Каргин ва З. Я. Берестнева дар асоси мушоҳидаҳо ва корҳои таҳқиқотияшон ба чунин хулоса омаданд, ки зарраҳои коллоидӣ дар маҳлул дар аввал ҳама вақт дар намуди аморфӣ ҳосил шуда, дар оянда имконият наметавонанд, ки вай афзоиш ёбад. Вобастагии афзоиши зарраҳои коллоидӣ аз концентратсияи моддае, ки афзоишро қатъ мегардонанд дар шакли муодила навишта мешавад. Мисол вақти аз ҳолати аморфӣ ба кристаллӣ гузаштани золи тилло баъди 3–5 дақиқа, барои золи оксиди ванадий (V) баъди як соат барои диоксида титан бошад баъди 1–2 соат ва барои золи гидрооксиди алюминий бошад баъди ду сол ба амал меояд.



Расми (VIII.1) Микрорасми электронии зарраи золи
диоксида титан: А) золи нав тайёр кардашуда;
Б) зол баъди 1–2 соати тайёр карда шуданаш

Мувофиқи расми (VIII.2) дар аввал ба суръати кристаллизатсияи зарраҳои коллоидӣ, ки дар шакли аморфӣ ҳосил шудааст, ҳарорат таъсири калон мерасонад. Ҳангоми дар ҳарорати 90–90 °C тайёр карда шудан ҳамон замон дар электрограмма суръати зарраҳои хурди микрокристаллӣ дида мешавад.



Расми (VIII.2). Электрограммаи зарраи золи диоксида титан:
А) золи нав тайёр кардашуда; Б) золе, ки баъди тайёр кардани
1–2 соат вақт гузаштааст

Бо гузаштани вақт золҳои ҳосилшуда кӯҳна мешаванд. Ра-
нииди кӯҳнашавӣ ин бо ҳамдигар пайваست шудани зарраҳои
коллоидӣ ва ҳосилшавии агрегатҳо ва кристаллизатсияшавии

зарраҳои аморфӣ дар шакли занҷирӣ ё ин ки тӯрмонанд ба амал меояд. Ҳосилшавии ин гуна сохт дар якхела набудани зарраҳои коллоидӣ мебошад.

В. А. Каргин ва З. Я. Берестнева дар асоси мушоҳидаҳо ва корҳои таҳқиқотиашон ба чунин хулоса омадаанд, ки зарраҳои коллоидӣ дар маҳлул дар аввал ҳама вақт дар намуди аморфӣ ҳосил мешаванд.

Усули диспергатсионӣ (реза кардан)

Пеш аз он ки мо дар бораи бо усули диспергатсия (реза-кунӣ)-и ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ гап занем, аввал бояд ки пурра доир ба раванди диспергатсия (реза кардан) маълумот дошта бошем.

Диспергатсия гуфта, раванди резакунии ҷисмҳои сахт ё ин ки ҷисмҳои моеъи дар муҳит додашударо меноманд, ки хангоми ба амал овардани он дисперснокшавии баланд мушоҳида карди мешавад ва системаи коллоидии ҳосилшуда сатҳи ҳоси калони байни фазавӣ пайдо мекунад. Барои ҳалшавии моддаҳо, яъне диспергатсияи ҷисмҳои сахт ва ё моеъҳо энергияи калон сарф карда мешавад.

Раванди диспергатсия аҳамияти калони амалӣ дорад. Дар як қатор соҳаҳои саноат ва технология барои ҳосил кардани би-сёр маҳсулоти хурукворӣ усули диспергатсиявӣ васеъ истифода бурда мешавад. Мисол барои ҳосил кардани хоҳаҳои диспергатсионии баланддошта, ба монанди рангҳо лакҳо ва пигментҳо истифода бурда мешаванд. Барои бой кардани канданиҳои фиданок ва дар саноати сабук тайёр кардани орд ва маҳсулотҳои қаннодӣ усули диспергатсионӣ васеъ истифода бурда мешавад. Дар натиҷаи омӯзиши механизми диспергатсияи ҷисмҳои сахт муайян карда шудааст, ки хангоми деформатсия кардан дар сатҳи вай қабатҳои шикаста ҳосил мешаванд. Дар корҳои таҳқиқотӣ А. Ф. Иоффа ва мактаби он ба омӯхтани деформатсияи ҷисмҳои сахт машғул мебошанд. А. Ф. Иоффа дар корҳои таҳқиқотиаш ҳаминро нишон додааст, ки агар дар сатҳи ҷисмҳои сахт тарқишҳои хурд мавҷуд бошад, сабаби номустакамии ҷисм шуда метавонад. Тарқишҳои хурд доимо дар

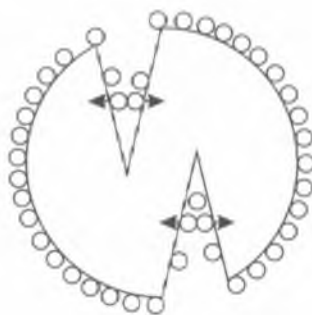
ҷойҳои сусти панҷараи кристаллии онҳо ба амал меоянд. Дар ҳамаи ҷисмҳои саҳт ҳатман ягон ковоқӣ шуданаш мумкин аст, ки ин ба диспергатсия ёрӣ мерасонад. Ҷойҳои сусти кристалл ҳудуди ба ҳам часпидани дигар кристаллик шуда метавонанд. Ҳангоми ягон вазнинӣ додан ба сатҳи ҷисми саҳт, агар структураи вай вайрон нашуда бошад, баъди вазиро гирифтани ба ҷои анидааш бар мегардад.

Б. А. Ребиндер ва дигар муҳаққиқон дар қорҳои таҳқиқоти-ишони нишон додаанд, ки тарқишҳо ҳангоми деформатсия кардани онҳо тезтар ба амал меоянд. Агар дар сатҳи ҷисми саҳт моддаҳои гуногун аз ҳамон муҳите, ки дар он диспергатсия гузарида мешаванд, адсорбция шуда бошанд, ба амал оварда мешаванд. Дар сатҳи ҷисмҳои саҳт ионҳои электролит ё ин ки моддаҳои сатҳашон фаъол адсорбция шуда метавонанд. Дар сатҳи ҷисмҳои саҳт газҳои дученака адсорбция шуда, ба рағҳои борики мӯймонади онҳо дарунтар дохил шуда, дар натиҷаи таъсири фишор дохилии гази дученака микротарқишҳои дар ҷисм буда васеъ шуда, деформатсия мешаванд ва дар натиҷа диспергатсия кардани ҷисмҳои саҳт осон мегардад. Дар расми (VIII.3) ба амал омадани микротарқишҳо дар натиҷаи таъсири фишор тасвир карда шудааст. Диспергатсия на танҳо дар натиҷаи адсорбсияи гази дученака ва таъсири ишқори дохилии онҳо, балки адсорбсияи моддаҳои дигар, ки барои микротарқишхоро дуруст кардан ва зарраҳои моддаҳои саҳтро ба ҳамдигар якҷоя кардан монет мешаванд, ёрӣ расонида метавонад. Ҳангоми осон кардани диспергатсия бо роҳи адсорбсия, моддаҳои саҳт мустаҳкамии он кам шуда, дар натиҷа суръати диспергатсия меафзояд.

Адсорбция на фақат барои кам кардани мустаҳкамии ҷисмҳои саҳт аҳамияти калони амалӣ дорад, балки барои ҳосил кардани системаҳои дисперсии дағал, ки барои вайрон ва деформатсия кардани материалҳои гуногун ва инчунин буридан ва суроҳ кардани ҷинсҳои кӯҳӣ, қор кардани металлҳо дар асбобҳои металлбурӣ ва ғайра нақши калон дорад. Бо роҳи адсорбсия кам кардани мустаҳкамӣ дар ҷисмҳои саҳт бисёр муфид аст ва равандҳои номбаршуда тез ба амал оварда меша-

ванд. Ин амал сарфи энергияро кам ва муҳлати истифодаи ас-
бобҳои металлбуриро дароз мекунад.

Бо роҳи механикӣ, яъне майда кардани системаҳои колло-
идӣ андозаи зарраи коллоидӣ на кам аз 60 мк ҳосил мешавад.
Инро ҳамин тавр фаҳмонидан мумкин аст, ки ҳангоми бо роҳи
механикӣ майда кардан боз зарраҳои майдакардашуда ба ҳам-
дигар мечаспанд. Барои ҳамин аз 60мк камтар ҳосил кардан
мумкин нест. Ин ҳодисаро П. П. Веймарн дар соли 1912 ҳанго-
ми бо усули куфтани оксидҳои ҳалнашаванда, майда кардани
сулфидҳо ва хлоридҳои онҳо ва инчунин моддаҳои ҳалшаванда,
ба монанди қанд ё ин ки пайвастагиҳои дигари органикӣ, ки ин
ба баландшавии дисперсноӣ оварда мерасонад, мушоҳида кар-
да буд. Ҳамин ҳел натиҷаро Сведберг дар шароити озмоишгоҳ
ҳосил карда тавонистааст. Ҳангоми майда кардани сулфур бо
карбомид ва ҳал кардани омехтаи ҳосилшуда дар об маҳлули
коллоидии устувори сулфурро ҳосил намудааст. Аммо ин усул
камбудии дигар низ дорад. Яъне аз 60 мк пасттар ҳосил кардан
намешаванд. Бо усули диспергация бо иштироки мустаҳкамку-
нандаи маҳлулҳои коллоидӣ ҳосил карда мешаванд. Сис-
темаҳои коллоидие, ки андозаи зарраи коллоидӣ баробари 1 мм
бошад, ҳама вақт ҳосил карда намешаванд.



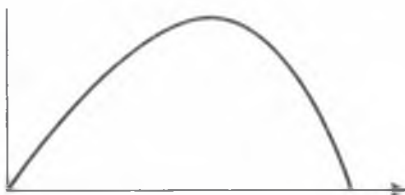
Расми (VIII.3). Нақшаи ҳосилшавии микротарқишҳо дар
натиҷаи таъсири фишори гази дученака

Усули пептизатсия. Пептизатсия гуфта, бо воситаи таъси-
ри ҳалкунандаҳо аз тақсон ба маҳлули коллоидӣ гузафтани
моддаҳоро меноманд. Пептизатсия ҳангоми бо воситаи об

шустани такшон ё ин ки ҳалқунандаҳои моддаҳои махсус, ки пептизаторҳо номида мешаванд, ба амал оварда мешаванд. Ин термин аз тарафи олими англис Грем дар асоси монанд будани раванди пептизатсияи сафедаҳо бо ёрии пепсин пайдо шудааст. Бо ёрии пептизатсия аз таркиби такшон шӯстани ионҳо коагулятсия ба амал оварда мешавад. Ҳангоми абсорбсияшавии пептизатор дар сатҳи зарраҳои коллоидӣ ба вучуд овардани қабати дучандаи электрикӣ ё ин ки қабатҳои солватӣ дар атрофи зарраҳои коллоидӣ бо сустшавии қувваи кашиши байни зарраҳои коллоидӣ имкон дорад. Ҳамин тариқ ҳодисаи пептизатсия ин муқобили коагулятсия мебошад. Ҳаминро қайд кардан зарур аст, ки на ҳама вақт пептизатсия кардани такшон имкон дорад. Пептизатсияи ҳодисаи рекристаллизатсия ё ин ки кӯҳнашавии такшон бо он оварда мерасонад, ки зарраҳои коллоидӣ, ки ба якдигар бо қуваи зиёд часпида мешаванд, монса мешаванд. Ҳангоми пептизатсия ба монанди коагулятсия ҳодисаи стехиометрия нисбати миқдори пептизатсияшавии такшон мушоҳида карда намешаванд. Барои пептизатсия кардани такшон лозим нест, ки маҳлули пептизатсия мекарда тамоми сатҳи такшонро пӯшонида бошад. Мисол Фаянс муқаррар кардааст, ки барои юли AgBr маҳлули пептизатсия мекарда $\frac{1}{4} - \frac{1}{10}$ ҳиссаи онро пӯшонад кифоя аст, зеро миқдори ками он сабаби ҳосилшавии зарраҳои калони коллоидӣ мегардад. Миқдори зиёди пептизатор дисперсинокии системаҳои колоидиро зиёд мекунад. Агар мо миқдори барорбари пептизаторро барои ҳалшавии такшон гизем, дар аввал он дар сатҳи зарраҳои коллоидӣ такшон шуда, абсорбсия мешаванд ва баъд бо илова кардани миқдори зиёди пептизатор суръати пептизатсия меафзояд ва такшон пурра ҳал мешавад. Аз расми (VIII.4) нағз маълум аст, ки пептизатсия бо суръати муайян мегузарад, лекин ҳангоми зиёд будани миқдори пептизатор раванд дар аввал тез суръат мегирад ва баъдан охишта-охишта суст мешавад. Барои суръати пептизатсияро идора кардан, системаро доимо омехта кардан даркор аст. Ҳангоми зиёд омехта кардан ба дохили такшон даромадани пептизатор зиёд шуда, зарраҳоро аз якдигар ҷудо мекунад ва ба маҳлул дохилшавии онҳо зиёд мешавад. Ҳангоми гузаронидани пептизат-

сия вобастагии миқдори пептизатор ва такшон мушоҳида карда мешавад. Ин вобастагиро бисёр вақтҳо қоидаи такшон ҳам меноманд.

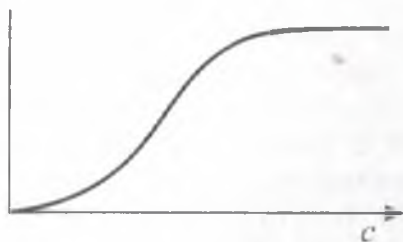
Ҳангоми омӯхтани ин ҳодиса Оствалд ва Бутсаг ба хулоса омаданд, ки дар натиҷаи доимӣ гирифтани миқдори пептизатор бо зиёдшавии миқдори такшон барои гузаштани пептизатсия аз такшон ба маҳлул дар аввал зиёд шуда, баъд кам шуда меравад, ки дар (расми VIII.4) тасвир карда шудааст. Дар назари аввал гӯё, ки ин ҳодисаро фаҳмонидан мумкин нест, лекин аз рӯи қоидаи такшонҳо чунин фаҳмонида мешаванд. Барои пептизатсия кардани як дона зарраи такшон миқдори ками пептизатор лозим меояд. Дар аввал миқдори зиёди пептизатор илова карда шудааст, вале миқдори такшон кам аст, вай ба осонӣ ба зол табдил меёбад, лекин ҳар маротибае, ки ба такшон илова карда мешаванд, ба ҳар яктои зарраи такшон миқдори ками пептизатор мерасад, ки ин ба гузаштани раванд монеа шуда, мубаддалшавии такшон ба маҳлули коллоидӣ кам мешаванд. Рафта-рафта риванди ҳалшавӣ қатъ мегардад ва баръакс ҳосилшавии такшон ба амал меояд, зеро ки миқдори пептизатори сарфшуда. Аз миқдори такшоне, ки барои ҳал кардан гирифта шудааст, кам мебошад.



Расми VIII.4. Миқдоре такшоне, ки ба маҳлули коллоидӣ мубаддал шудааст вобаста аз миқдори такшоне, ки барои ҳал кардан гирифта шудааст, ҳангоми доимӣ будани миқдори пептизатор гирифта шудааст

Чӣ хеле ки аз расми (VIII.4) дида мешавад, ҳосилшавии маҳлулҳои коллоидӣ ба миқдори такшон ва миқдори пептизаторе, ки барои ҳал кардани такшон сарф шудааст, вобастагии калон дорад. Агар барои ҳал шудани такшон миқдори якхелани такшон ва пептизаторро зиёд кардан гирем, дар аввал пептизатор дар сатҳи такшон адсорбтсия шуда, вале ҳалшавии такшон

мушоҳида карда намешаванд. Баъди гузаштани як вақти муайян бо зиёд кардани миқдори пептизатор суръати пептизатсия шу-
дани такшон меафзояд ва дар охир такшон пурра пептизатсия
шуда, ба маҳлулҳои коллоидӣ табдил меёбад. Дар ин ҳолат ди-
фр аз консентрасия пептизатор вобастагӣ надорад ки инро аз
расми (VIII.5) дида метавонем.



*Расми VIII.5. Миқдори такшоне, ки бо маҳлули коллоидӣ
мубаддал шудааст. Вобаста аз консентратсияи пептизатор
ҳангоми доимӣ будани миқдори такшоне, ки барои ҳал кардан
гирифта шудааст*

Ҳодисаи пептизатсия дар амалия ва техника аҳамияти калон
дорад. Ҳангоми такшонҳоро дар намуди маҳлулҳои коллоидӣ
табдил додан ва тайёр кардани золҳои гуногун ва ғайра ҳодисаи
пептизатсия васеъ истифода бурда мешавад.

Худ аз худ диспергатсия шудан

Системаҳои коллоидӣ худ аз худ ҳосил мешаванд. Таҷри-
баҳо нишон медиҳанд, ки дар баъзе ҳолатҳо ҷисмҳои сахт ва
мояӣ дар муҳити моеъгӣ худ аз худ диспергатсия шуда, систе-
маҳои дуфазагии устувори термодинамикии коллоидиро ба
амал оварда метавонанд. П. А. Ребиндер пешниҳод кардааст, ки
лигуна системаҳо лиофелӣ ном гузошта шаванд. Чунки таъсири
тарраҳои коллоидии фазаи дисперсӣ ба муҳити дисперсӣ бисёр
кӯчон мебошад.

Аз рӯи ақидаҳои П. А. Ребиндер шаронти худ аз худ дис-
пергатсия шудан, ин бузургии кашиши сатҳи байни фазаҳо ва
энергияи миёнаи энергияи кинетикӣ ва ҳаракати гармӣ аз рӯи

формулаи $\delta = \gamma \frac{KT}{\alpha^2}$ муайян карда мешаванд. Дар ин ҷо γ – бузургии беченак ($\gamma = 30$); T – қимати мутлақи ҳарорат, α – қимати миёнаи андозаи зарраҳое, ки дар ҳаракати Броунӣ иштирок менамоянд ($\alpha \approx 10^{-6}$ см).

Аз рӯи ҳисобҳои сода аён мешавад, ки барои худ аз худ диспергатсия шудан дар ҳарорати муқаррарӣ ($T \approx 300$ °К) кашиши сатҳи байни фазаҳо аз 0,1 эрг. см² зиёд набошад. Дар ҳамагон маврид ин шароит пайдо шуда метавонад, ки сатҳи фазаи диспергатсияшаванда бисёр лиофилӣ буда, ё ин ки дар системаи микдори зиёди МСФ мавҷуд бошад. Мувофиқи кинетикаи ҳангоми худ аз худ дисперсатсия шудан ва сабаби то ба охир диспергатсия нашудан, яъне то ҳосил шудани дисперснокии андозаи малекулаи хурд дар он аст, ки молекулаҳо бо ҳамдигар часпида ё ин ки коалесенсияи зарраҳои коллоидӣ ба амал омада, имконият наметавонанд, ки ба маҳлулҳои ҳақиқӣ мубаддал шаванд. Мисоли худ аз худ дар об дисперсатсия шудани моеъҳои ин омехтаи карбогидридҳо бо МСФ мебошад, ки дар техникаи бо номи эмулсияҳо истифода бурда мешаванд.

Ҳосил кардани золҳо бо усули резакунӣ

Бо роҳи механикӣ реза кардан, ларзонидан ба воситаи ултрасадо ва бо усули электропошдихӣ системаҳои коллоидӣ ё ин ки системаҳои микрогетерогенӣ ҳосил карда мешаванд. Бо усули диспергатсия ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ ва барои бартараф кардани қувваҳои кашиши байни молекулавӣ майда кардани фазаи дисперсӣ энергия сарф карда мешавад. Мавҷуд будани энергияи озоди изофа дар ҳудуди фазаҳои системаро аз ҷиҳати термодинамикӣ ноустувор мегардонад. Барои системаро аз ҷиҳати энергетикӣ устувор гардонидан аз ҳисоби адсорбсияи моддаҳои сатҳаш ғаёл энергияи озоди дар ҳудуди фазаҳои модда кам карда мешавад. Аммо дар амалия ин энергия пурра аз ҳисоби адсорбсия дар сатҳи моддаҳо ва дар ҳудуди фазаҳои модда кам карда намешаванд ва устувории системаи коллоидӣ хеле муваққатӣ мегаранд. Ҳангоми майда кардани моддаҳои матлу

нест, ки энтрапияи система зиёд мешавад ва аз ҳад зиёдшавии эндоэи зарраҳои коллоидӣ, ба ҳолати устувории маҳлул дар ҷаҳиш маълум намешавад. Дар ҳолати пептизасия бошад барои он тақсон ба ҳолати маҳлулҳои коллоидӣ гузаронидан сарфи энергия талаб карда намешавад, чунки тақсони нав аз зарраҳои асосӣ таркиб ёфтааст, ки онҳо ба якдигар мустаҳкам начаспидаанд. Танҳо ҷойҳои алоҳида, ки ҳангоми ба система дохил кардани пептизатор дар сатҳи зарраҳо адсорбсия шуда, қабати дучандаи электрикӣ ё ин ки қабати солватасия барои молекулаҳои аз якдигар кандани қувваи зиёде талаб карда намешавад, ҳосил мешаванд. Ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ бо усули худ аз худ диспергатсия шуда ва инчунин аз рӯи ҳосилшавӣ бо усули пептизасия монанд мебошад. Аз ин сабаб ҳам будани энергияи озод дар сатҳи фазаҳо барои ҳосилшавии системаҳои коллоидии энергия гармии ҳаракати молекулаҳои инфоягӣ мекунад. Аз нуқтаи назари термодинамика ҳосил кардани системаҳои коллоидиро бо усули конденсатсионӣ фаҳмошудани мураккабтар мебошад. Танҳо нишон додани он, ки системаҳои коллоидӣ дар натиҷаи реаксияҳои кимиёвӣ ҳосил шудааст, имкон дорад.

Лекин реаксияҳои кимиёвӣ дар натиҷаи камшавии энергияи озоди система ба амал меоянд. Аммо инро фаромӯш кардан мумкин нест, ки дар натиҷаи реаксияҳои кимиёвӣ золҳо ҳосил мешаванд, лекин ҳосилшавии золҳо ҳатман ба камшавии энергияи озоди система алоқаманд мебошад ва дар натиҷа камшавии энергияи озоди сатҳӣ ба амал меояд. Аз ҳамин сабаб бо усули конденсатсионӣ ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ аз ҷиҳати энергетикӣ ноустувор мебошад.

Хулоса дар ин боб барои ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ бо чунин усулҳо ҳолатҳои термодинамикии онҳоро бо таърифи кӯтоҳ баён кардан лозим меояд.

8.2. СОХТИ МИТСЕЛЛАИ КОЛЛОИДӢ

Пас аз шиносӣ пайдо кардан ба сохти қабати дучандан электрикӣ, ки қабати берунаи митселаро ташкил медиҳад ва дар асоси усулҳои физико-кимиёвӣ ҳосил кардани системаҳои коллоидӣ, акнун мо ба сохти митселлаи коллоидӣ пурра метавонем шинос шавем. Ба сохти митселла дар золҳои олимони давраҳои қадим таваҷҷуҳи калон зоҳир мекарданд. Иордис дар соли 1902 дар хусуси бо роҳи кимиёвӣ ҳосил кардани золҳои гуногун ба чунин ҳулосае омада буд, ки таркиби митселлаи коллоидӣ ба он маҳсули реаксияе, ки бояд ҳосил шавад мувофиқат намекунад.

Иордис якумин шуда исбот намуд, ки фазаи дисперсии зол дар фарқияти ҳудаш ҳама вақт ба тариқи омехта аз ҳамон моддаҳое, ки ҳосил шудааст, иборат мебошад. Ҳангоми аз таркиби митселла бо усули диализ дур кардани онҳо митселла ҳолати устувори худро гум мекунад. Дар асоси ҳамин Иордис омехтаро як қисми таркиби митселла мешуморад ва зари коллоидӣ ҳамчун як пайвастигии комплекси таркиби мураккабдошта ҳисоб карда мешавад.

Ҳамин ҳел акидаро олими фаронсавӣ Дюкло тарафдорӣ мекард. Дюкло ба монанди Иордис дар таркиби системаҳои коллоидии ҳосилшуда мавҷуд будани моддаҳои авваларо барои устувории онҳо як шартӣ асосӣ ҳисоб мекард. Мисол дар таркиби зарраи коллоидӣ As_2S_3 , ки дар натиҷаи таъсир кардани As_2O_3 ва H_2S ҳосил шудааст, ҳама вақт як миқдори ками H_2S мавҷуд мебошад. Ӯ формулаашро чунин менависад: $As_2O_3 \cdot nH_2S$. Дюкло зарраҳои мураккаби коллоидиро митселла номгузорӣ кардааст. Миқдори ками омехта, ки дар таркиби митселла мавҷуд аст, қисми фаъолтарини митселла мебошад, ки ҳаракати зарраҳои коллоидиро дар майдони электрикӣ ва ҳосияти митселларо ҳангоми илова кардани электролитҳои дигар муайян мекунад. Дар солҳои 20-уми асри гузашта Паули ақидаҳои Иордис ва Дюклоро дар бораи митселла инкишоф дода, чунин ҳисоб мекунад, ки митселла аз ядроии инертӣ ва қисми дигаре фаъол буда қобилияти ҳосил кардани иони заряддошта иборат аст, ки ин қисми фаъоли митселларо, ки дорои иони заряднок мебошад ва ингуна пайвастигҳои ҳамчун пайвастигҳои комплекси ионӣ, ки

пазария он аз тарафи Вернер пешниҳод шуда аст меноманд ва сохти митселлаи сулфиди арсеникум дар намуди муодила ҷушани навишта мешаванд.



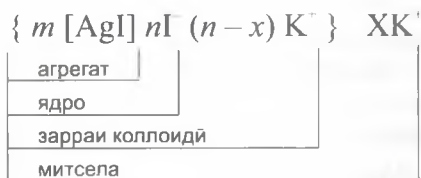
Ҳамин нақша аломати зарраи калондӣ ва рафтори заряди коллоидиро ҳангоми илова кардани маҳлулҳои электролитӣ нишон медиҳад. Аммо ин нақша дар бораи ҷӣ гуна алоқамандӣ доштани қисми инерти комплексо бо ионҳои, ки дорои заряд мебошанд, нишон дода наметавонад. Инчунин ин нақша дар ҳудуди фазаҳо ҳосил шудани потенциали умумӣ ва потенциали махсусе, ки ҳангоми ҳодисаҳои электрокинетикӣ ҳосил мешавад, фаҳмонида дода наметавонад. Дар қатори ақидаҳои кимиёвӣ ҳосил шудани митселла ва сохти коллоидии онро дигар усулҳо, ба монанди усули физикӣ ё ин ки адсорбсионӣ мефиҳмонад. Пештар яъне дар соли 1914 Панет нишон дода буд, ки кристаллҳои як қатор намакҳои камҳалшаванда бисёр махсус аз онҳое, ки дар маҳлул митселларо ихота кардаанд, тезтар адсорбсия мешаванд. Ионҳои, ки зарядашон ба заряди қабати дучандаи электрикӣ дар ҳудуди фазаҳо муқобил ҷойдоранд, адсорбсия мешаванд. Сабабаш дар он аст, ки энергияи гидрататсия нисбат ба энергияи панҷараи кристаллӣ кам буда, барои ҳамин иони дар маҳлул буда барои давом додани панҷараи кристаллӣ иштирок менамояд. Дар оянда таракқӣ додани ин нуктаи назария, яъне ҳосилкунии системаҳои коллоидӣ ва омӯختани ҳосиятҳои онҳо ба Фаянс тааллуқ дорад. Фаянс зарраҳои коллоидиро ҳамчун кристаллҳои ултрамикроскопӣ меномид ва инчунин ҳосилшавии кристаллҳои йодиди нукраҳо дар натиҷаи ба амал омадани реаксияи кимиёвӣ дар байни нитрати нукра ва йодиди калий ва инчунин қобилияти давом додани ҳосилшавии йодиди нукраҳо дар маҳлули йодиди калий мебинанд. Азбаски KI ба тариқи изофа гирифта шудааст, дар маҳлул ионҳои K^+ ва I^- мавҷуд мебошад ва фақат иони йод бо нукра пайваست шуда, намаки камҳосилшаванда ҳосил карда, дар сохтани панҷараи кристаллӣ AgI иштирок карда метавонад. То пурра сарф шудани иони нукра, йод дар сохтани панҷараи кристаллии йодиди нукра иштирок карда метавонад. Баръакс агар нитрати нукра изофа бошад дар давом додан ва сохтани панҷараи кристаллии

йодиди нукра, ионҳои нукра иштирок карда метавонанд. Дар сохтани панҷараи кристаллии йодиди нукра ионҳои нукра иштирок карда метавонад ва то пурра сарф шудани ионҳои йод дар маҳлулбуда ин раванд давом дода мешавад, ки дар ин ҳолат заряди зарраи коллоидӣ мусбат ҳосил мешаванд. Давом додан ва сохтани панҷараи кристаллӣ AgI ба воситаи ионҳои I^- ва Ag^+ на танҳо барои он ки пайвастагиҳои камҳалшаванда ҳосил карда метавонад, балки ионҳои I^- ва Ag^+ дар маҳлулбуда ба ионҳои панҷараи кристаллӣ якхела ҳосият ва радиусҳояшон мувофиқ мебошанд. Дурустии ин нуктаи назарияро инчунин ин фақат ионҳои панҷараи кристаллӣ, балки ионҳое, ки бо ионҳои дар панҷараи кристаллии йодиди нукра изоморфибуда (иони йод I^- ионҳои бром ва хлор) исбот карда метавонанд.

Ба осонӣ дида мешавад, ки ҳангоми сохтани панҷараи кристаллӣ дар сатҳи он қабати дучандаи электрикӣ, ки дар фасли гузашта пурра омӯхта будем, ҳосил мешавад. Ҳангоми кристаллҳои йодиди нукра дар маҳлули йодиди калий иони потенциали муайянкунанда, иони йоди зарядаш манфӣ ва иони зариядани муқобил (иони калий) шуда метавонад. Агар кристалли йодиди нукра дар маҳлули нитрати нукра бошад, иони потенциали муайянкунандаи иони нукраи зарядаш мусбат ва зарядаш муқобил иони NO_3^- шуда метавонад.

Асосан назарияҳои физикӣ ва кимиёвӣ дар бораи сохти митселла ба як ҳулосаи умумӣ меорад, ки ионҳои маҳлули мустаҳкамкунанда барои давом додан ва сохтани панҷараи кристаллӣ монеа мешаванд. Дар натиҷа заряднок ва ё ин ки дар атрофи он қабати солватӣ ҳосил шудан, имконият намендидан, ки панҷараи кристаллӣ давом ёбад ва дар натиҷа системаи коллоидӣ аз ҷиҳати энергетикӣ устувор мемонад. Аз ин гуфтаҳо метавон ҳулоса кард, ки заряди зарраи коллоидӣ бо яке аз ионҳои маҳлули мустаҳкамкунанда мувофиқ омада, қобилияти сохтани панҷараи кристаллиро дорад ё ин ки бисёртар дар сатҳи зарраи коллоидӣ адсорбсия мешавад. Ба сифати маҳлули мустаҳкамкунанда ҳар гуна моддаҳои гуногун истифода шуда метавонанд. Новобаста аз он ки вай ба тариқи изофа гирифта шудааст ё не барои ҳосил кардани фазаи дисперсӣ, ба монанди маҳлулҳои KI ё ин ки AgNO_3 ҳангоми ҳосил кардани золи AgI

ин ки махлули махсуси дигар ба система дохил карда шудааст (Ин монанди он ки ҳангоми ҳосил кардани эмулсияҳои собун ҷамроҳ карда мешаванд). Дар асоси ин гуфтан мумкин аст, ки сохти митселлаи коллоидии золҳои гуногунро ба воситаи формулаҳои муқаррарӣ нависонда метавонем. Барои мисол митселлаи коллоидии золи йодиди нукра дар монсаи митселла-ҳосилшаванда, ки махлули сусти йодиди калий қарор дорад ба ҳисоб гирифта мешаванд, ки дар фазаи дисперсӣ қабати дучандаи электрикӣ ҳосил мешаванд. Аз рӯи қоидаи Панета-Фьянс сохти ҳамин митселла дар расми VIII.6 тасвир карда шудааст. Дар дохили митселла кристаллҳо аз m молекулаи иони нукра (AgI) иборат буда, ҳамин қисми митселла аз рӯи терминалогияи Н. А. Песков агрегат номида мешаванд, ки он ҳам вақт фазаи дисперсии атомҳо, молекулаҳо ё ин ки ионҳо таркиб меёбад. Дар сатҳи кристаллҳои ионҳои, ки қобилияти сохтани панҷараи кристаллиро доранд, адсорбсия шуда, вайро тартибдор мекунанд, ки онро иони потенциал муайянкунандаи номманд. Агрегат ва иони потенциал муайянкунандаи дар яқҷояги ядро митселларо ташкил медиҳанд. Он дар назди ядро қабати адсорбсионии ҷойгиршуда аст, ки дар қабати адсорбсионии ионҳои зарядаш муқобил ба заряди иони потенциалмуайянкунанда ҷойгир шудааст ва як қисми он дар натиҷаи таъсири қувваҳои кашиши зарядҳо бо ядро митселла мустаҳкам пайваст шуда, дар майдони электрикӣ бо зарядҳои коллоидӣ ба таърифи анод ҳаракат мекунанд.



Баъд он бо иони K^+ ки бо агрегат пайваст шудааст, миқдори эквиваленти ионии Γ^- пайвастагии KI расман диссоциатсия шуда, ҳисоб карда мешаванд. Ядро дар яқҷоягӣ бо иони зарядаш муқобил, ки алоқаи зич доранд шахсан зарраи коллоидӣ номида мешаванд. Фарқи зарраи коллоидӣ аз митселла дар он аст,

ки митселла безаряд, электро-нейтралӣ буда, аммо зарраи коллоидӣ бошад дорои заряд аст, ки дар расми VIII.6. тасвир шудааст. Дар тасвир зарраи коллоидӣ монанди ионҳо заряднок мебошад. Заряди ионҳои боқимонда муқобил буда, аз ҳудуди митселла дур ҷойгир аст, қабати диффузиони митселларо ташкил медиҳад. Дар натиҷаи таъсири сусти доштан ба тарафи катод ҳаракат мекунад. Ҳудуди дар байни қабати диффузионӣ ва зарраи коллоидии зол ҳангоми электрофорез аз митселла ҷудо мешаванд, ки ин ҳудудро ҳудуди лағжонак меноманд. (Расми VIII.6) ва бо хатҳои нимтире ишора карда шудааст. Сохти митселларо қулай ва одӣ дар намуни муодила нависонидан мумкин аст. Мисол барои золи йодиди нуқра моеи дар дохили митселлабуда маҳлули пасти йодиди калий мебошад, ки дар намуни митселла $\{m[\text{AgI}]n\text{I}^- (n-x)\text{K}^+\}x\text{K}^+$ чунин навишта мешавад.



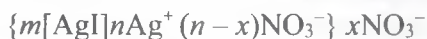
Расми VIII.6. Сохти митселлаи йодиди нуқра дар маҳлули изофаи йодиди калий

Ба осонӣ фаҳмонидан мумкин аст, ки дар ин формулаи $m[\text{AgI}]$ миқдори AgI ба миқдоре, ки дар агрегати митселла дохил мешаванд мувофиқат мекунад. $n\text{I}^-$ миқдори иони потенциалмӯайянкунада мебошад.

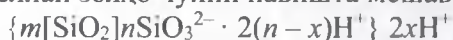
$(n-x)\text{K}^+$ – миқдори иони зарядаш муқобил, ки ба ядрои митселла мустаҳкам пайваست шудааст

$x\text{K}^+$ – миқдори иони зарядаш муқобил, ки дар қабати диффузионӣ қарор дорад аз рӯи коида, $m \gg n$. Акнун ба ҳамин

монанд митселлаи йодиди нукра, ки заряди мусбат дорад ва дар муҳити пасти нитрати нукра қарор дорад, чунин навишта меша-
нд.



Мо сохти митселларо дида баромадем, ки қисми иониаш ҳингоми адсорбсияи ионе, ки дар таркиби маҳлули мустаҳкам-
кунанда дохил мешаванд иборат буда, табиати кимиёвиаш аз моддаҳои дар фазаи дисперсӣ буда фарқ мекунад. Дар дигар ҳолатҳо ҳамон хел шуданаш имкон надорад, чунки қисми ионии митселла аз ионҳои таркиби агрегат ҳосил карда меша-
шнд. Мисол ба ин гуна системаҳои коллоидӣ гидролизи дуоксиди силитсӣ, ки муддати дароз нигоҳ дошта шудааст, мисол шуда метавонад. Сатҳи агрегати дуоксиди силитсӣ, ки бо молекулаҳои об пӯшонида шудааст, ба реаксияи кимиёвӣ дохил шуда, кислотаи метасиликат H_2SiO_3 ҳосил мекунад ва ҳамчунин ба сифати маҳлули мустаҳкамкунанда истифода бурда мешавад. Сохти ин митселлаи золҳо чунин навишта мешаванд.



Коэффитсиенти адади 2, ки пеш аз $(n-x)$ ва x дар ин формула гузошта шудааст, ба кислотаи дуасоси метасилитсӣ тааллуқ дорад. Ҳангоми навиштан сохти митселларо дар намуди муодилаи ин чунин маъно надорад, ки вай доимо бе тағйир ёфтан ҳимин хел навишта мешавад. Ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳои индифферентӣ қабати дучандаи электрикӣ фишурда шуда, радиуси митселла кам мешавад ва сохти он тағйир меёбад. Мумкин аст маҳлули мустаҳкамкунандаҳо тағйир ёфта, шрияти зарраи коллоидӣ дигаргун шавад. Мисол, золи йодиди нукра ҳангоми ба таври изофа ҳамроҳ кардани нитрати нукра ба золи йодиди нукра, ки дар аввал манфӣ заряднок буда, баъди ба таври изофа илова кардани нитрати нукра он ба мусбат мубадил мешавад.

8.3. МИСОЛҲОИ ҲОСИЛ КАРДАНИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

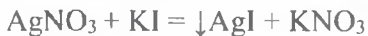
Дар поён мисолҳои аз ҷиҳати амалӣ муҳим ва ба системаҳои коллоидӣ ва ба ҳуди моддаҳои коллоидӣ мансуббуда аҳми-

ят дода мешавад. Вале ба кадом роҳҳо ва чӣ гуна ҳосил кардан шудааст, аҳмият дода намешаванд. Чунки адабиётҳои махсус ҳастанд, ки дар барои онҳо маълумоти пурра медиҳанд.

Ҳосил кардани лиозолҳо бо усули конденсатсия

Гуруҳи золҳое ҳастанд, ки бе восита бо усули конденсатсия ҳангоми иваз кардани ҳалкунандаҳо ва бо воситаи реаксияҳои гуногуни кимиёвӣ ҳосил карда мешаванд. Мисол бо роҳи конденсатсия ҳосил кардани золи симоб. Барои ин Нордлуи буғҳои симобро аз қабати об гузаронида, эмулсияи дисперсионӣ ба баланд ҳосил карда буд. Ба ҳамин роҳ монанд золҳои сулфур, селен ва теллур ҳосил карда шудааст. Бо роҳи конденсатсия ба моеъ табдил додани буғҳои металлҳои мис, нукри, тилло, платина ва ҳосил кардани золҳои ионҳо ва дигар металлҳои қиматро бо истифодаи камони барқӣ ҳосил намудан мумкин аст. Ҳосил кардани золҳо ҳангоми иваз кардани ҳалкунандаҳо чунин гузаронида мешаванд. Аввал моддае, ки аз он зол ҳосил карда мешавад, дар ҳалкунанда бо иштироки маҳлули мустаҳкамкунанда ҳал карда шуда, баъд бо дигар моеъи ҳалшаванда омехта карда мешавад. Дар натиҷа аз сабабе ки дар омехта маҳлули мустаҳкамкунанда мавҷуд аст, моддаи ҷудо шуда тақсим нашуда, ба зол табдил меёбад ва бо ҳамин роҳ гидрозоли канифол ва сулфур ҳосил мегардад. Ҳамин усулро Перрен барои ҳосил кардани золҳои гуммигута ва мастика истифода бурдааст. Ба сифати ҳалкунанда барои ин золҳо спирт ба сифати маҳлули мустаҳкамкунанда микдори ками омехтаҳои моддаҳои, ки зол ҳосил мекунад гирифта мешавад. Сохти микселаҳои, ки бо ин роҳ ҳосил карда шуда аст, новобаста аз он ки моддаҳои гуногун гирифта шудааст, ҳамин золҳо ҳамчун зарринҳои коллоиди манфӣ ҳосил мешаванд. Бо ҳам намунаҳои реаксияҳои кимиёвӣ: реаксияи муовиза, барқароркунӣ, оксидкунӣ, гидролиз ва ғайра системаҳои коллоидӣ ҳосил карда мешаванд. Дар назар гирифтани даркор аст, ки ҳангоми гузаронидани реаксияҳои кимиёвӣ на ҳамавақт золҳо ҳосил мешаванд. Ҳосил шудани золҳо ба микдори модаҳои ба реаксия дохилшаванда, тартиби омехта кардани онҳо, ҳарорат ва ғайраҳои шароитҳои

дигаре, ки барои ҳосил кардани золҳо зарур мебошад, вобаста аст. Ҳосил кардани золи йодиди нукра ба реаксияи муовиза ҳангоми омехта кардани маҳлулҳои серобкардашудаи нитрати нукра ва йодиди калийро, ки ҳангоми гузаштани реаксия миқдори эквивалентӣ гирифта шудааст, мисол шуда метавонад:



Аз рӯи муодила системаи коллоидӣ ҳосил намешавад, чунки маҳсули реаксияи такшони йодиди нукра ҳосил намешавад. Агар яке аз моддаҳои ба реаксия дохилшаванда ба миқдори изофа гирифта шавад, дар ин ҳолат такшони золи йодиди нукра ҳосил мешавад.

П. П. Веймарн нишон додааст, ки нақши яке аз моддаҳои ба реаксия дохилшаванда барои ҳосил кардани зол дар намуди изофа гирифта мешавад, то ки барои кам кардани ҳалшавандагии фазаи дисперсӣ ва ҳосилшавии системаи коллоидӣ мусоидат кунад.

Роҳи дуруст ва устувор ҳосил кардани золи йодиди нукра ин он аст, ки ҳангоми таъсир кардани маҳлулҳои нитрати нукра ва йодиди калий яке аз онҳо (маҳлули KI ё ин ки AgNO_3) ба тариқи изофа гирифта мешавад, ки ин барои ҳосил кардани зарраи коллоидӣ сарф мешавад. Инчунин як қисми дигараш ба сифати маҳлули мустаҳкамкунанда барои устувор нигоҳ доштани зарраи коллоидии ҳосилшуда хизмат мекунад. Ачибаи он, ки иони потенциали муайянкунандаи золи йодиди нукраи ҳосилшуда иони йодид буда, зарраи коллоидии ҳосилшуда дорои заряди манфӣ мебошад. Золи йодиди нукра нисбат ба золи йодиди нукра, ки иони потенциали муайянкунанда ионии нукра шуда метавонад зарраи коллоидии аз ҷиҳати агрегатӣ устувортар мебошад. Сабабаш дар он аст, ки иони йод дар агрегати йодиди нукра нисбат ба иони нукра нағзтар адсорбсия мешавад. Ё ҳамин монанд иони нукра бо ионҳои бром, хлор золҳои дигар ҳосил мекунад. Аз ҷиҳати агрегативӣ нисбат ба золи йодиди нукра ноустувортар мебошанд, сабабаш дар он аст, ки ҳалшавандагии ин золҳо нисбат ба золи йодиди нукра калонтар мебошад (мувофиқаш $9,7 \cdot 10^{-9}$; $6,7 \cdot 10^{-7}$ ва $1,25 \cdot 10^{-5}$ мол/л). Чӣ қадаре, ки ҳалшавандагии фазаи дисперсӣ калон бошад, агре-

гатҳои коллоидӣ бо осонӣ аз нав кристаллизатсия мешаванд ва ҳамон қадар тезтар куҳна мешаванд.

Бо усули конденсатсионӣ бо ёрии реаксияҳои муовини танҳо барои ҳосил кардани гидрозолаҳо не, балки барои ҳосил кардани золаҳо дар муҳити органикӣ истифода бурда мешаванд. Мисол золи йодиди нукра дар муҳити атсетон ҳосил карда мешавад. Аммо ин золаҳо бо роҳи осон бо усули диализ, яъне ба гидрозоли йодиди нукра ҳамроҳ кардани атсетон ҳосил кардан мумкин аст. Зигмонди гидрозоли тиллоро аз аурати калий бо воситаи реаксияи барқароркунӣ бо формалин кор карда баромада аст.

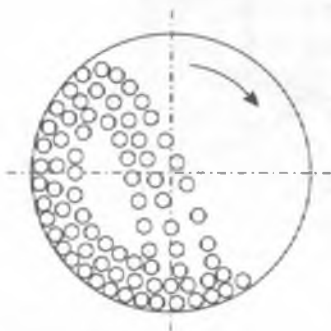
Ҳосил кардани золаҳо бо усули диспергатсия дар осиебҳои коллоидӣ

Барои бо усули механикӣ ҳосил кардани системаҳои коллоидии дисперсионӣ баланд аз машинаҳое, ки дар дохилии шон саккоҳое, ки аз металлҳо ё ин ки фазаи тайёркардашуда доранд, истифода бурда мешаванд. Барои баланд кардани дисперсионӣ аз машинаҳои кӯрашакл ва дар муҳити моеъгӣ кор мекарда, истифода мекунанд.

Дар машинаи кӯрашакл ё ин ки осиебҳои коллоидӣ ба тариқи зайл кор мекунанд. Машинаи кӯрашакл ин шакли цилиндри металлӣ дошта, ҳангоми кор кардани он бо суръати калон давр мезанад. Дар ҳамин цилиндр пеш аз сар кардани кор ба цилиндр системаи дисперсии андозаҳои зарраҳояш калондӯштаро чоряк қисм реза карда андохта, аз болои вай муҳити дисперсионӣ илова карда мешавад, сипас цилиндро оҳиста-оҳиста ба кор меандозем. Ҳангоми чарх задани цилиндри дар натиҷаи таъсири қувваи марказгурез саккоҳ ба баландӣ бардошта шуда, боз ба поён меафтанд. Дар натиҷаи ҳамин ҳаракатҳои андозаи зарраҳои системаи дисперсӣ майда мешавад. Таҷрибаҳо хуб нишон додаанд, ки барои хуб реза кардан ҳаҷми саккоҳ то 40 %-и ҳаҷми цилиндри пур карда мешавад. Агар мо миқдори саккоҳро то 60 %-и ҳаҷми умумӣ пур кунем, онгоҳ дар цилиндри фазаи холигӣ кам мешавад ва ҳангоми чархзани саккоҳ ба баландӣ мувофиқ баромада наметавонанд.

Барои ҳамин слиндрро аз сакқоҳо камтар пур мекунанд, ки ҳангоми давр задани он фазаи холигӣ мавҷуд бошад. Дар патиҷаи таъсири қувваи марказгурез сакқоҳо ба баландии зиёдтар бардошта шуда, беҳтар майда карда мешаванд.

Осиёби сакқодор як қатор афзалият дорад, аз ҷумла нисбат ба дигар машинаҳо, барои ҳосил кардани системаҳои коллоидии дисперснокиаш баланд истифода бурда мешаванд. Майда кардани зарраҳо дар системаҳои сарбаста, ки дар он ҳалкушандаи бухоршаванда бухор шуда наметавонад, инчунин раванд то ҳамон вақте давом дода мешаванд, ки майдакунии мувофиқро ҳосил карда тавонем; дигар афзалияташ дар он аст, ки мушинуи одӣ буда, идоракунии вай осон аст. Дар қатори афзалиятҳои осиебҳои сакқодор инчунин аз камбудии низ ҳоли нест. Яке аз камбудии ин аст, ки ҳангоми бисёр қор кардани сакқоҳояш хурда шуда, системаҳои коллоидиро ғашнок мекунанд ва дарачаи истеҳсол кардани кам мешаванд.

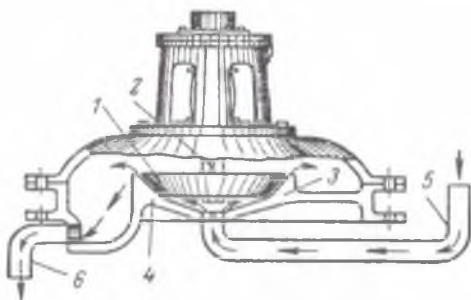


Расми VIII.7. Нақшаи махсусе, ки осиеби сакқодор қор мекунад

Системаҳои коллоидии дисперснокии баланддошта ҳангоми майда кардани ҷисмҳо дар иштироки моеъҳо дар осиебҳои коллоидӣ ҳосил карда мешаванд. Якумин осиеби коллоидӣ аз корпуси металлӣ иборат буда ва бо воситаи об хунук карда мешаванд. Плаузон сохта буд. Суръати чархзании тири осиеб ба 10–12 ҳазор дар як дақиқа мерасад. Дар тираш як қатор патиҷаҳои металлӣ васл карда шудааст, ки барои майда кардан мумкин аст. Дар дохили корпуси металлӣ дандонаҳо васл

карда шуда, дар байни дандонҳо кубакҳо ҷойгир шудааст, ки ҳангоми ҷарҳ заданаш тири кубакҳо моддаи саҳтро майда карда меистад. Суспензияе, ки пештар дағал майда карда шуда буд, ба корпус дохил карда мешаванд ва ҳангоми бо суръати баланд ҷарҳ задани тир моеъи дар он буда пош хурда, аз сари нап микдори муайяни моеъи навро ба худ фуру мебарад. Дар натиҷаи тиъсири қувваҳои марказгурез ҳаркати ҷарҳ задани моеъро дар корпуси металлӣ таъмин менамояд. Моеъе, ки дар суспензияи дағал то андозаи зарраи коллоидӣ майда карда шудааст, аз қисми поёнии корпус ба берун бароварда мешаванд. Майда кардани зарраҳои дағал дар осеби Плаузон дар натиҷаи қуфтан ва бо дандонаҳо молиш хурдан ба амал меояд.

Дигар намуди осеби коллоидӣ ки дар ҳозир ба таври васеи истифода бурда мешаванд, дар расми VIII.8 нишон дода шудааст.



Рами VIII.8. Нақшаи осеби коллоидӣ: 1. Ротори конусшакл; 2 – тири ротор; 3 – статор; 4 – сатҳи кори суфтакардашуда

Ин осеб аз қисмҳои зерин, ки бо диски шакли конусмонанди (1) дар тир (2) бо статор (3) васл кардашуда, сохта шудааст.

Расми VIII.8 осеби коллоидӣ. 1 – роторе, ки шакли конусдор аст. 2 – тире, ки ба статори 3 васл карда шудааст, ба воситаи муҳаррики махсусе, ки ба тариқи вертикалӣ гузошта шудааст, ба ҳаракат мебарояд. Дар як дақиқа 9000 маротиба ҷарҳ мезанад. Сатҳи кори 4, ки нисбат ба якдигараш суфта кардашуда, ки ғафсии сӯрохиҳояш 0,05 мм-ро ташкил медиҳад. Суспензияи дағал реза карда шуда, ба осеб бо воситаи лулаи 5 дар натиҷаи

дур задани диск бо таъсири қувваҳои марказгурез бо воситаи ротори ҳаракаткунанда ба сӯрохии махсусе, ки ба осӣб дофеа шуда, баъди реза кардани осӣб бо сӯрохии 6 ба берун бароварда мешавад.

Ҳосил кардани лиозолҳо бо усули пептизатсия

Намудҳои гуногуни пептизатсия:

1. пептизатсия ҳангоми шӯстани такшон;
2. пептизатсия такшон бо воситаи электролитҳо;
3. пептизатсия бо воситаи моддаҳои сатҳаш фаол;
4. пептизатсия бо усулҳои кимиёвӣ.

Пептизатсия ҳангоми шӯстани такшон бо воситаи об барои аз сатҳи он дур кардани электролитҳосе, ки ба қабати дучандаи электрикӣ фишурда шуда, қувваи дофеа нисбат ба қувваи ҷозибии зарраҳо бартарӣ пайдо мекунад ба амал меояд. Митселлҳои зол аз якдигар дур шуда, дар натиҷа ҳаракати Броуни дар сатҳи маҳлули ҳалкунанда баробар паҳн шуда, маҳлулҳои коллоидӣ ҳосил мешаванд. Ин намуди пептизатсия бе илова кардани пептизаторҳои махсус ба система, ки дар таркиби такшон мавҷуд будани маҳлули мустаҳкамкунанда ва шӯстани такшон фибролнок мегардонанд, ба амал омада метавонад. Пептизатсия кардани такшон бо роҳи шӯстан дар амалия ва хусусан кимиёи таҳлилий барои таҳлили модда бисёр маълум мебошад.

8.4. ТОЗА КАРДАНИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

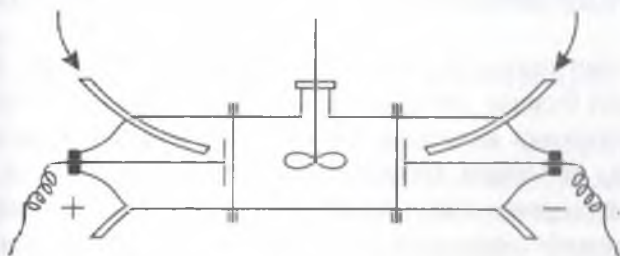
Тоза кардани маҳлулҳо дар бисёр мавридҳо ҳангоми тоза кардани системаҳои коллоидӣ бо роҳҳои гуногун дар қатори ҳосилшавии митселлаи дигари электролитҳои мустаҳкамкунанда ва ҳалкунанда, ки ба сифати ғашҳои моддаҳои саҳти молекулавидошта дохил мешаванд, ба амал меояд. Мисол ҳангоми ҳосил кардани золи йодиди нукра дар натиҷаи таъсири KI ва $AgNO_3$ ба сифати ғаш микдори зиёди KNO_3 ҳосил мешавад, чунки ҳангоми аз пайвастагиҳои ғайриорганикӣ ҳосил карда метавонад ғашҳои дар таркиби ин пайвастагиҳо мавҷудбуда ба

системаҳои коллоидӣ гузашта метавонанд. Ҳамин омехтаҳо ба
рои устувории системаҳои коллоидӣ ҳалал мерасонанд. Барои
ҳамин лозим меояд, ки мо ҳатман ин ғашҳоро тоза намоем. Дар
бисёр мавридҳо ҳангоми ҳосил кардани митселлаҳо дар систе-
маҳои коллоидӣ дар катори онҳо моддаҳои мустаҳкамкунанда
ва ҳалкунандаҳо ба сифати ғашҳои моддаҳои сохти молекула-
виношта дохил мешаванд, ба амал меоянд. Ҳангом ҳосил кар-
дани йодиди нукра дар натиҷаи таъсир кардани KI ба AgNO_3 ба
сифати ғаш микдори зиёди KNO_3 ҳосил мешавад. Роҳҳои дигар
дохилшавии ғашҳо ба маҳлулҳои коллоидӣ ҳангоми ҳосил кар-
дани митселлаҳо аз пайвастиҳои ғайриорганикӣ ва органикӣ,
ки дар тарбиби ин пайвастиҳо мавҷуд будани ғашҳо мебошад,
ки дар натиҷаи гузаштани реаксияҳои кимиёвӣ ба системаҳои
коллоидӣ мегузарад, шуда метавонад. Ҳамин омехтаҳо бо усту-
вории системаҳои коллоидӣ монеа шуда метавонад. Барои
ҳамин лозим меояд, ки мо ҳатман митселлаҳои коллоидиро тоза
намоем. Барои тоза намудани системаҳои коллоидӣ аз ин
омехтаҳо усулҳои зеринро ба монанди диализ, электродиализ ва
ультрафилтратсияро истифода мебаранд.

Диализ. Ин яке аз усулҳои содатарин мебошад, ки барои
тоза кардани системаҳои коллоидӣ истифода бурда мешаванд.
Содатарин диализатор ин ҳалтаест, ки аз материали ҳосияти
нимгузарондагидошта тайёр мекунанд ва ба дохили вай моели
диализ мешударо андохта, баъд онро ба зарфе, ки микдори зиёди
диализ мешударо дохил мекунанд. Материалҳои қабати нимгузарон-
дагидошта вобаста ба шароити истифодабарӣ гуногун шуда ме-
тавонад. Бисёр мавридҳо ҳамин ҳел материалҳои нимгузарон-
надаро аз пешобдони буккаҳо ё ин ки аз пергаментҳо тайёр
карда метавонанд. Дар охир ҳаминаро гуфтан лозим аст, ки
вақтҳои дароз диализ кардан ба вайрон шудани системаҳои
коллоидӣ оварда мерасонад, чунки ҳангоми бисёр нигоҳ доштан
дар об моддаҳои мустаҳкам кунанда диализ мешаванд.

Электродиализ. Дар бисёр мавридҳо ғашҳои дар маҳлули
намакҳои электролитибударо барои тезтар баровардан аз си-
стемаҳои коллоидӣ системаро ба ҷараёни электрикӣ пайванда
мекунанд. Дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ҳаракати
ионҳо ба тарафи кутбҳои муқобил меафзояд.

Тартиби кори электродиализ ба диализи муқаррари монанд аст. Дар электродиализ ҳамин ҳел системаҳои коллоидиро тоза менамоянд, ки дар аввал бо усули диализи одӣ тоза карда шудааст, баъд он бо усули электродиализ системаҳои коллоидӣ ҳангоми таъсир кардани майдони электрикӣ ба электролидҳо боз ҷубгар аз ғашҳо тоза карда мешавад, ки дар расми VIII.9 нақшаи он нишон дода шудааст.



Расми VIII.9. Нақшаи сохти электродиализатор

Ультрафилтратсия. Тоза кардани системаҳои коллоидӣ бо ёрии таъсири фишор ультрафилтратсия номида мешавад. Дар амал ин барои концентронидани системаҳои коллоидӣ истифода бурда мешавад. Ин усул пештар барои зиёд кардани фазаи дисперсионӣ истифода бурда мешавад ва он ба монанди филтратсия фазаи дисперсиро аз муҳити дисперсӣ ҷудо мекунад.

Сипас, фазаи дисперсиро дар муҳити дисперсии тозакардашуда ҳал мекунанд ва ба он миқдори муайяни мустаҳкамкунанда ҳамроҳ мекунанд. Бо ҳамин усул системаҳои коллоидии тоза, вале тоза кардашударо ҳосил менамоянд.

Муваққитӣ зиёде вариантҳои гуногуни тоза кардани маҳлулҳои коллоидиро пешниҳод кардаанд. Мо медонем, ки ультрафилтратсия дар зери таъсири фишор мегузарад, барои ҳамин дар зери асбобе, ки филтратсия гузаронида мешаванд, дар гуна лавҳачаҳои суроҳкардашуда гузошта мешавад. Дар пешгара ултрафилтри Бехголда ҷунонки маълум аст, ҳангоми гузаштан аз деворҳои кифи суроҳдор қоғази филтри гузошта, аз онҷо он гузаронидани маҳлулҳои коллоидӣ ба амал оварда шуда, баъд филтрро хушк менамоянд.

УСТУВОРӢ ВА КОАГУЛЯТСИЯИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

9.1. ҚУВВАҲОИ МУТАҚОБИЛАИ ҶОЗИБА ВА ДОҶЕАИ ЭЛЕКТРОСТАТИСТИКИИ МОЛЕКУЛАҲО

Ҳангоми шинос шудан бо системаҳои коллоидӣ, дар онҳо аз ҳад зиёд будани сатҳи озод (аз нуқтаи назарияи термодинамикӣ) мушоҳида мешавад, ки онҳо системаҳои ғайримувозинатӣ буда, аз ҷиҳати агрегатӣ ноустувор мебошанд. Аз ҷамъи лиҳоз устувории системаҳои коллоидӣ яке аз масъалаҳои муҳими кимиёи коллоидӣ буда, омӯзиши он дар геология, коркарди замин, биология ва техника аҳамияти калони амалӣ дорад. Бесабаб нест, ки барои устуворӣ ва коагулятсияи системаҳои коллоидӣ корҳои зиёди илмӣ гузаронида шудааст, аммо ба ҳамаи ин нигоҳ накарда, масъалаи устуворӣ ва коагулятсия то ҳоло ҳалли худро наёфтааст. Ноустувории системаҳои коллоидӣ дар он мушоҳида карда мешавад, ки бо гузаштани вақт зарраи золҳо дар натиҷаи ба ҳам вохӯрдан ё ин ки дар натиҷаи гузаштани ҳодисаи кристаллизатсия калон шудан мегиранд. Калоншавии зарраҳо дар золҳо ба он монанд аст, ки мо дар зарфи пушида бугронии изотермикӣ мегузаронем ва зарраҳои дар натиҷаи таъсири фишори байниҳамдигарӣ часпида калон мешаванд. Системаҳои коллоидӣ аз ҷиҳати устуворӣ агрегатӣ гуногун шуда, метавонанд. Системаҳои коллоидие ҳастанд, ки устувории онҳо баъди ҳосил шуданашон як сония давом мекунад, бисёр системаҳои коллоидие ҳастанд, ки устувории агрегативашон вақтҳои дароз тӯл мекашад. Мисол золи AgI ва Ag_2S , ки дар таркибашон электролитҳои бегона вуҷуд надорад, устувории агрегати онҳо то як сол давом карда метавонад. Сабаби муддати дароз устувор истодани системаҳои коллоидӣ дар он аст, ки миқдори зарраҳои коллоидӣ аз ҷиҳати дараҷаи дисперсионивашон дар система баланд буда, зарраҳои коллоидӣ аз ҳамдигар дар масофаҳои дур ҷойгир шудаанд, ки бо ҳамдигар

инмехуранд. Фоизи концентратсияи фазаи дисперсиониро на инда аз 10% расонидан мумкин аст. Дар ин ҳолат системаҳои коллоидӣ муддати дароз вучуд дошта метавонанд. Бисёр муҳаққиқон дар вақтҳои ҳосилшавии системаҳои коллоидӣ устувор будани онҳоро аз нуктаи назарияи термодинамикӣ баҳо додани менамуданд. Лекин ин таҷрибаҳо бенатиҷа ба охир мерасиданд. Аз рӯи ин таҷрибаҳо ва омилҳои зиёде муайян намуданд, ки устувории системаҳои коллоидӣ характери кинетикӣ доранд.

Кувваҳои қозибаи байнимолекулавӣ

Мо ҳангоми дида баромадани қувваҳои адсорбсионӣ мушоҳида мекунем, ки камшавии энергияи қозибаи молекулавӣ аз масофаи байни атомҳо ё ин ки молекулаҳо дар дараҷаи шашум муносиби чаппа аст. Аз ин ҷо қувваи қозибаи молекулавӣ баробар аст ба ҳосили зарби камшавӣ ва таъсири энергияи байнимолекулавӣ аз масофаи он дар дараҷаи ҳафтум иборат мебошад. Ин таъсири байни ду атом ё ин ки молекулаҳост, ки аз дигар молекулаҳо оиқ (изолятсия) карда шуда бошанд. Барои зарраҳос, ки аз атомҳо ё молекулаҳои зиёде дар ихота шуда бошанд, таъсири байнимолекулаҳо ҷамъ карда мешавад. Дар натиҷа таъсири энергияи байни молекулаҳос, ки сохти кура дошта, аз масофаи байни онҳо дар дараҷаи шашум не, балкӣ аз рӯи қонунҳои мураккаб тағйир меёбанд. Вобастагии қувваи қозибаи ду молекулаи микроскопиро аз масофаи байни онҳо якунин маротиба дар таҷриба Б. В. Дерягин ва К. И. Абрикосов исбот кардаанд. Назарияи қозибаи ду ҷисмеро, ки аз ҳамдигар ба ҳамвории хурди параллелӣ ҷудо карда шудааст, П. М. Лифшиц пешниҳод намудааст. Аз рӯи ҳамин нишон додан мумкин аст, ки энергияи таъсири байниҳамдигарии ду ҳамвории ба ҳам параллел, ки аз якдигар дар масофаи $100 \text{ \AA}$ ҷойгир шудааст, масофаи байни онҳо дар дараҷаи дуҷум кам мешавад. Вале энергияи сатҳиашон бошад аз ҳамдигар дар масофаи байни онҳо $100 \text{ \AA}$ дар дараҷаи дуҷум мебошанд. Вале молекулаҳос, ки аз ҳамдигар дар масофаи $400\text{--}500 \text{ \AA}$ ҷойгир шуда бошанд, аз ҳамин масофа камшавии энергия ва таъсири байни ду молеку-

лаҳо ё ки атомҳо ба дараҷаи се ва чор аз масофаи байни онҳо, ки ба ҳисобҳои омории мувофиқат мекунад, баробар аст.

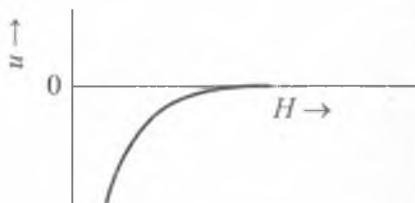
Қувваи дофеаи (аз ҳам дур кунанда) электростатистикӣ

Қувваи дофеаи ду заряди электрикӣ, ки зарядҳои якхела доранд аз рӯи қонун Кулон муайян карда мешавад. Лекин қонуни Кулонро барои аз ҳамдигар дофеа додани ду заряди коллоидӣ, ки заряди якхела доранд, татбиқ карда намешавад. Сабаб дар он аст, ки зарраҳои коллоидӣ дар сатҳашон қабати дучандани электрикӣ ҳосил мекунанд, ки ҳисобкуниҳои дар мисоли ба ҳамдигар наздик кардани ду митселла, ки дар ҳардуяшон миқдори зарраҳои мусбат ва манфӣ баробар аст, дар байни митселлаҳо таъсири электрикӣ ба амал намеояд. Чунки митселлаҳо нейтралӣ буда, ба ҳамдигар таъсир намекунанд. Дар ин ҳолат атмосфераи иониаш ба ҳамдигар нарасида истодааст ва ҳангоми боз ҳам наздиктар овардани митселлаҳо ҳолаташ зуд тағйир меёбад. Ҳангоми ба ҳамдигар расидани иони атмосфераи митселлаҳо онҳо ҳамдигарро дофеа медиҳанд ва аз сари нав тақсимшавии зарраҳои митселларо ба амал меоваранд. Қувваи таъсири электрикӣ байни ду митселла, ки бо ҳамдигар наздик карда мешаванд, ҳангоми ба ҳисоб гирифтани тағйироти энергияи оғузи система, ки аз сари нав тақсимшавии зарраҳои муқобил ба амал меояд, ба ҳисоб гирифта мешавад. Ин масъаларо якумин маротиба аз рӯи ба ҳисоб гирифтани ҳолатҳои умумии омории физикии маҳлулҳо Б. В. Дерягин ҳисоб кардааст. Ӯ муқаррар намудааст, ки таъсири электрикии байниҳамдигарӣ дар молекулаҳои калон аз рӯи қонуни экспоненсиалӣ кам мешаванд. Б. В. Дерягин назарияи худро, яъне қувваи дофеа ҳангоми ба ҳамдигар наздик овардани митселлаҳои зарядашон якхелоро модел сохта, ҳудаш ҳисоб намудааст. Лекин барои маҳлулҳои консентрониди, қабати дучандани электрикӣ дар сатҳи зарраи коллоидӣ бисёр ҳам қимати хурд гирифта метавонад ва қувваи электростатистикаи дофеа дар масофаи хурд ба амал меояд ва беохир хурд нашуда, то андозаи ним малекула, ки тақрибан

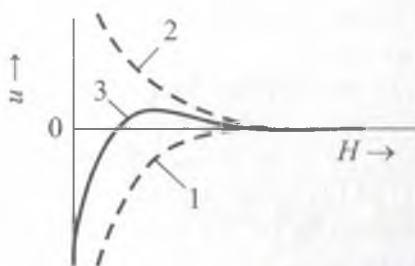
100 Å аст, таъсир мекунад. Баъди 100 Å қувваҳои фишори дохилӣ, ба ҳам пайвастишавии митселлаҳоро ба амал меоранд.

9.2. ТАҒЙИРЁБИИ ЭНЕРГИЯИ ТАЪСИРИ БАЙНИ МИТСЕЛЛАҲО ҲАНГОМИ БА ҲАМДИГАР НАЗДИК ОМАДАНИ ОНҲО

Аз гуфтаҳои боло маълум мешавад, ки ҳангоми ба ҳамдигар наздик омадани ду митселлаи якхела энергияи таъсири онҳо тағйир меёбад, яъне онҳо ҳамчун натиҷаи ҳам намудани қувваи ҷозибаи молекулавӣ ва қувваи дофеаи электростатистикӣ ҳисоб менамуданд. Барои инро фаҳмидан ба графики потенциале, ки дар расми IX.1 ва IX.2 нишон дода шудааст, муносибат мекунем.



Расми IX.1. Энергияи потенциали барои зарраҳои гази ё ин, ки миеъғӣ дар вакум, ки ионҳои мустаҳкамкунанда надоранд



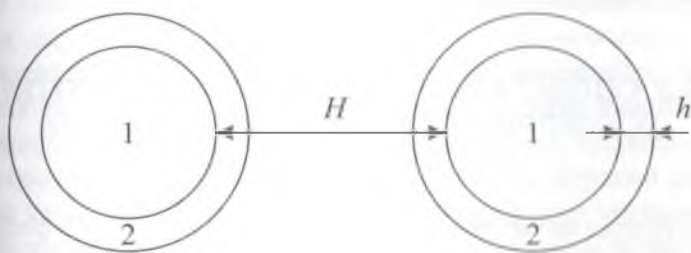
Расми IX.2. Энергияи потенциалӣ барои зарраҳои золи муқаррарӣ, ки иони мустаҳкамкунанда доранд: 1 – тағйирёбии энергияи кашиши молекулаҳо; 2 – тағйирёбии энергияи дофеаи электростатистикӣ; 3 – ҳамаи натиҷави қасби потенциалӣ

Хатҳои қачи потенциалии барои золҳои мукаррарӣ. 1 тағйирёбии энергияи таъсири ду молекулаи ба ҳамдигар наздик шаванда тасвир карда шудааст. Ин дар физика энергияи дофени ду молекулаи мусбат ва энергияи ҷозибии молекулаҳо маъни қабул карда шудааст. Дар расми IX.1 графיקи потенциалии зарраҳои газӣ ё ин ки моеъгӣ дар вакуум бударо ифода менамояд. Дар ин ҷо ионҳои дигар мавҷуд нест, барои ҳамин таъсири ионҳои сатҳи зарраҳо ба ҳисоб гирифта мешавад. Дар тарафи чапи расми IX.1 ҳангоми кам будани масофаи таъсири молекулаҳои тағйирёбанда аз рӯи назария масофаи байни онҳо дар дараҷа 2-юм мутанносиби чаппа аст. Масофаи байни тарафи роғи он қалон буда, таъсири энергияи молекулаҳо аз сабаби қави мондани майдони электромагнитӣ тағйирёбии энергия аз масофаи байни онҳо дар дараҷаи сеюм мутанносиби чаппа мебошад. Қойгиршавии графיקӣ дар зери хати абсисса ҳаминро мефаҳмонад, ки ҳангоми мавҷуд набудани маҳлули мустаҳкамкунандаи митселлаҳо ба ҳамдигар вохӯрда, мечаспанд. Яъне онҳо коагулятсия мешаванд ва суръати коагулятсия дар ин гуна системаҳо як вақти муайян талаб карда мешавад.

Дар расми IX.2 графיקи ба ҳамдигар наздикшавии ду молекулае, ки зарраҳояшон қабати дучандаи электрикӣ доранд, тасвир карда шудааст. Аз рӯи расм маълум аст, ки коагулятсия ҳодисаи мурқаб мебошад. Графיקи (1) тағйирёбии энергияи ду молекулаи ба ҳамдигар ҷозибашаванда тасвир карда шудааст. Дар қабати мобайнӣ ғарбии ионҳо баробари 10^{-5} см буда, хати қач аз болои хати абсисса меҳобад, ки молекулаҳо дар ҳамин масофа якдигарро мекашанд.

Дар графיקи (2) тағйирёбии энергияи молекулаҳое, ки ба ҳамдигар дофеа меҳӯранд тасвир карда шудааст. Графיקи (3) бошад натиҷавӣ буда, бо роғи геометрии қамъ намудани ординатаҳои графיקи (1) ва (2) ҳосил шудааст. Дар байн қабати ғарбии ионҳо, ки андозаашон ба 10^{-5} см ё ин ки 100 ммк баробар аст, қойгир шудааст. Хати қаче, ки аз болои хати абсисса меҳобад, ин молекулаҳои дар ҳамин масофа аз ҳамдигар дофеа хӯрда, дар масофаи 10^{-7} ё ин ки 1ммк якдигарро мекашанд. Аз рӯи қондини П. А. Ребиндер ҳангоми хурд будани масофаи байни зарраҳо,

графикаи потенциалӣ зиёд шудан мегарад, ки ин дар расми IX.3. нишон дода шудааст.



Расми IX.3. Таъсири байниҳамдигарии зарраҳои колоидӣ, ки қабати муҳофизатияшон моддаҳои сатҳаш фаъолро ташкил медиҳад: 1 – зарра; 2 – қабати адсорбсионии моддаҳои сатҳашон фаъол; H – масофаи байни зарраҳо; h – ғафсии қабати адсорбсионӣ

Аз ин чунин хулоса мебарояд, ки таъсири энергияи зарраҳои мусбат буда, яъне зарраҳо якдигарро дофеа медиҳанд. Ҳосилшавии қувваи ҷозибаи митселлаҳо дар он аст, ки дар ҳудуди сатҳи зарра аз ҳисоби муҳити дисперсионӣ қабати тунуки адсорбсионии ҳосил шуда, (ё ин ки аз ҳисоби моддаҳои дар муҳит) бо фазаи дисперсионӣ дар алоқаи мустаҳкам қарор мегирад. Барои аз ин қабат берун кардани моддаҳои адсорбсионӣ, аз берун қувваи иловагӣ талаб карда мешавад. Ибботи ин мустаҳкамии молекулаҳои муҳити дисперсионӣ ва қабати адсорбсионӣ дар он аст, ки тақшони нави коллоидӣ ба осонӣ пептизатсия мешавад. Тақшоне, ки хушк карда шудааст ё ин ки дар байни маллекулаҳо қабати ғафси ионҳоро, ки баробари 10^{-5} см ҳосил мешаванд умуман пептизатсия намешаванд ва хати қаче, ки аз болои хати абтсиса меҳобад ҳаминро мефаҳмонад, ки молекулаҳо дар ҳамин масофа бо якдигар ҷозиба намешаванд.

Сабаби ҳосилшавии қувваи дофеа дар он мебошад, ки ҳудуди сатҳи зарраи коллоидӣ қабати тунуки адсорбсионӣ ҳосил мекунад ва аз ҳисоби муҳити дисперсионӣ ё ин ки аз ҳисоби моддаҳои дар беруни қабати адсорбсионӣ ҳосилшуда ба амал оварда мешаванд, ки ин моддаҳо аз қабати адсорбсионӣ берун карда мешаванд. Ибботи ин мустаҳкамии молекулаҳои муҳити дисперсии ва қабати адсорбсионӣ дар он аст, ки тақшо-

ни коллоидӣ нав бо осонӣ пептизатсия мешавад. Такшоне, ки хушк аст ё ин ки кабасти адсорбсионии ионҳояш берун карди шудааст, умуман пептизатсия намешавад.

9.3. СОЛВАТАТСИЯИ ЗАРРАҶО ВА ОМИЛҶОИ УСТУВОРИИ СТРУКТУРӢ, МЕХАНИКӢ ВА ЭНТРОПИЯГИИ ОНҶО

Аз нуқтаи назарияи ҳозира яке аз масъалаи асосӣ фаҳмиши устуворӣ ва коагулятсионии системаҳои коллоидӣ ин қувваҳои ҷозиба ва дофеаи электростатистикӣ молекулаҳост, ки чӣ гуна таъсир карда метавонанд. Аммо дар доираи устувории системаҳои коллоидӣ ақидаҳои гуногун мавҷуд аст, ки дар натиҷаи таъсири қувваҳои дофеаи электростатистикӣ ба амал оварди намешаванд, балки дар натиҷаи таъсири омилҳои дигар, пеш аз ҳама устувории системаҳои коллоидӣ дар иштироки муҳити дисперсии моеъгӣ ҳосилшавии кабасти солватӣ дар атрофи зарраҳои коллоидӣ мебошанд. Ҳосилшавии кабасти солватӣ дар атрофи зарраи коллоидӣ имконият намедихад, ки онҳо ба ҳамдигар таъсир карда, якҷоя шуда, зарраи андозаи калонро ҳосил кунанд, ки аз ҷиҳати агрегативӣ тамоман ноустувор мебошанд. Ҳангоми ҳосил шудани кабасти солватӣ ба ҳамдигар наҷаспидани зарраҳои коллоидӣ монеа шуда метавонад ва онҳо имконият намедиханд, ки зарраҳои коллоидӣ ба ҳамдигар наздик шаванд. Аз рӯи ақидаи Б. В. Дерягин сабаби ба ҳамдигар наҷаспидани зарраҳои коллоидии солвататсияшуда дар он мебошад, ки кабасти солвататсия ҳамчунин як пардаи муҳофизаткунанда аз ҳисоби молекулаҳои ҳалкунанда дар атрофии зарраи коллоидӣ ҳосил шуда, ягон қувва вайро аз зарраҳои коллоидӣ ҷудо карди наметавонад. Барои ҳамин зарраҳои коллоидӣ бо ҳамдигар намечаспанд. Сабаби асосӣ дар ҳамин аст, на дар ҳосияти маҳсули механикии кабасти моеъгӣ ҳосилшуда. Аммо ҳосилшавии ин қадар кабасти мустаҳками солватӣ дар натиҷаи таъсири байниҳамдигарии фазаи дисперсӣ ва муҳити он ба устувории системаи коллоидии аз ҷиҳати энергетикӣ мебошанд, ки аз гидрофобӣ будани он ҳам бисёр кам вобаста мебошад. Устувории системаҳои коллоидӣ на аз рӯи тағйирёбии қувваи электростати-

гистикӣ, балки аз рӯи омилҳои дигар ҳам вучуд доранд. Пеш аз ҳама ҳаминро қайд кардан лозим аст, ки мустаҳкамии системаҳои коллоидӣ, ки аз муҳити дисперсионии моеъгӣ иборат мебошад, дар сатҳи зарраҳои коллоидии қабатҳои солвататсионӣ аз молекулаҳои ҳалкунанда ҳосил карда метавонад. Аз рӯи назария П. А. Ребиндер ҳамин қабатҳои солватӣ имконият намендиҳанд, ки зарраҳои коллоидӣ наздик омада, ҳодисаи коагулятсияро ба амал оваранд. Аз гуфтаҳои Б. В. Дерягин метавон хулоса кард, ки сабаби ба ҳамдигар начаспидани зарраҳои солвататсияшуда дар он аст, ки фишори ҷудокунада вучуд дорад, ки ин ки ҳосияти механикӣ ва қабати моеъгии зарраи коллоидиро ихотакарда. Устувории системаҳои коллоидӣ ҳангоми солвататсияи зарраҳои коллоидӣ дар он маврид ба амал омада метавонад, ки агар зарраҳои фазаи дисперсӣ ба муҳити дисперсионӣ таъсир карда тавонад ё ин ки ягон намуди бандҳои кимиёвӣ ҳосил карда тавонад, ки ин банд имконият намендиҳад, ки зарраҳо ба маҳлул гузаранд. Мисоли ин зарраи коллоидӣ SiO_2 ва зарраҳои гидроксидҳои металлҳое, ки валентнокии баланд дошта бошанд шуда метавонанд.



Дар асоси гуфтаҳои боло чунин хулоса баровардан мумкин аст, ки солвататсия устувории системаҳои коллоидиро пурра фиҳмонида наметавонад. Ин ақидаро барои ҳамаи системаҳои коллоидӣ истифода бурдан мумкин нест. Барои системаҳои алоҳида, ба монанди SiO_2 ва гидроксиди металлҳо татбиқшаванда мебошанд.

Солвататсия ба сифати як омил иловагӣ барои пурра кардани таъсири қувваҳои электростатистикӣ аҳамияти калон дорад. Ба устувории системаҳои коллоидӣ омилҳои структураи механикӣ ва маҳлули мустаҳкамкунанда таъсири калон мерасонанд. Ақидаи мавҷуд аст, ки устувории хубобчаҳои дар эмулсия буда бояд дар ҳамон мавриде, ки дар ҳудуди сатҳи фазаи сахт ба муҳит як қабати тунуки аз молекулаҳои маҳлули мустаҳкамкунанда ҳосил мешаванд, ки ин қабат монеаи структураи механикӣ наздикшавии зарраҳои коллоидӣ ҳисоб карда мешаванд, шёд мешаванд. Аз ҳама зиёдтар ба омӯзиши омилҳои структу-

раи-механикии маҳдудҳои мустаҳкунанда П. А. Ребиндер ҳиссаи худро гузаштааст.

Хулоса омилҳои устувории системаҳои коллоидӣ таъсири қувваи дофеаи электростатистикӣ ва инчунин мавҷуд будани моеъи мустаҳкамкунанда мебошанд. Ақнун зарраҳои коллоидӣ, ки моеъи мустаҳкамкунанда доранд, ба монанди аэрозоле, ки зарраҳояшон ҷараёни электрикиро намегузаронанд устувор мебошанд. Дар ин ҳолат консентратсияи фазаи дисперсионӣ бисёр ҳам кам буда, имконият медиҳад, ки зарраҳои коллоидӣ аз ҳамдигар дар масофаи дур ҷойгир шаванд ва ҳангоми ҳаракат биҷаидигар бар нахӯранд. Ҳодисаи коагулятсия бошад, бо гузаштани як вақти муайян ба амал меояд.

9.4. КОАГУЛЯТСИЯ БО ВОСИТАИ ЭЛЕКТРОЛИТҲО

Коагулятсияи системаҳои коллоидӣ дар натиҷаи таъсири омилҳои гуногун, аз ҷумла қуҳнашавии система, тағйир ёфтани консентратсияи фазаи дисперсионӣ, ҳарорат, таъсири механикӣ, рӯшноӣ ва ғайра ба амал меояд. Ҳамаи ин омилҳо аз ҷиҳати назарявӣ ва амалӣ барои ба амал овардани коагулятсия дар натиҷаи таъсири электролитҳо аҳамияти калон доранд. Қобилияти дар системаҳои коллоидӣ дар натиҷаи таъсири электролитҳо ба амал омадани коагулятсияро ҳамаи электролитҳо доранд. Селми, Грем ва Боршов гуфта буданд, ки маҳдудҳои мустаҳкамкунанда ҳам коагулятсияро ба амал оварда метавонанд, ба шарте ки консентратсияи онҳо дар система ба миқдори зиёд бошад, ки қабати дучандаи электрикиро фишурда тавонад. Чунки қабати дучандаи электрикӣ ба наздикшавии зарраҳои коллоидӣ монеа шуда, ба ҳам часпидани онҳоро имконият намедиҳад. Гарди дар соли 1900 муайян намуда буд, ки таъсири на ҳаман ионҳои электролит қобилияти коагулятсия қардани зарраҳои коллоидиро доро мебошанд. Ҳамон ионе коагулятсияро ба амал оварда метавонад, ки ба муқобили заряди зарраи коллоидӣ як хела заряд дошта бошад.

Ҳамин тариқа золҳое, ки зарядашон манфӣ катионҳо ва золҳое, ки зарядашон мусбат мебошад, анионҳо коагулятсияро ба амал оварда метавонанд. Инчунин барои коагулятсияро ба

амал овардан, микдори ками электролитро ҳамроҳ кардан лозим меояд, ки онро остонаи коагулятсия меноманд. Дар ҷадвали IX.1. барои золи сулфиди арсеникум, ки дорои заряди манфӣ буда, як қатор электролитҳо коагулятсияро ба амал оварда мепивонад, мисол оварда шуда аст.

Ҷадвали IX.1.

№	Электролитҳо	Ммол/л	Электролитҳо	Ммол/л
1	CH ₃ COOK	110,0	BaCl ₂	0,69
2	LiCl	58,0	ZnCl ₂	0,68
3	NaCl	51,0	CaCl ₂	0,65
4	KNO ₃	50,0	UO ₂ (NO ₃) ₂	0,64
5	KCl	49,5	SrCl ₂	0,63
6	HCl	31,0	Al(NO ₃) ₃	0,095
7	MgSO ₄	0,81	AlCl ₃	0,093
8	MgCl ₂	0,71	Ce(NO ₃) ₃	0,080

Ҳануз соли 1882 Шулс қобилияти зиёди коагулятсионӣ доштани ионҳои валентнокиаш баландро мушоҳида намуда буд. Яъне ҳамон катионҳое, ки валентнокии баланд (ба монанди Ce^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+}) доранд, коагулятсияро тез ба амал меоранд. Ҳамин вобастагиро Гарди дар таҳқиқотҳояш тасдиқ менамояд, ки ин вобастагии катионҳоро аз рӯи валентнокиашон қатори лиотропи меноманд.



Вобастагии коагулятсия шудани маҳлулҳои коллоидӣ бо ҳосилаи электролитҳо аз дараҷаи валентнокии катионҳоро якумин маротиба Шулс ва баъдтар Гарди кашф намуда аст, ки дар адабиётҳо бо номи қоидаи Шулс Гарди, ё ин ки қоидаи ифодакунанда (значности) маълум мебошанд. Дар таҷрибаҳои солҳои охири муайян карда шудааст, ки қувваи коагулятсияро ба амал овардани ионҳои электролитҳо бо зиёд шудани радиуси ионҳо зиёд мешавад, яъне аз рӯи қобилияти ба амал овардани коагулятсияро катионҳои як гурӯҳ аз рӯи қатори лиотропи чунин тартибонда мешавад:



Барои катионҳои яквалента ва зарраи коллоидӣ, ки заряди манфӣ доранд йодиди нукра мисол шуда метавонад. Аз рӯи таҷрибаҳои Л. К. Лепин ва А. В. Бромберг барои золи йодиди нукра катори лиотропи катионҳои яквалентаро ҳосил карданд.

Ҷадвали IX.2.

№	Электролитҳо	Мг-экв/л	Электролитҳо	Мг-экв/л
1	LiCl	582	KNO ₃	260
2	NaCl	300	Li ₂ SO ₄	640
3	KCl	255	Na ₂ SO ₄	420
4	LiNO ₃	600	K ₂ SO ₄	272
5	NaNO ₃	360		

Дар корҳои таҳқиқотиаш Гарди нишон додааст, ки коагулятсия дар зарраҳои коллоидӣ дар нуктаи изоэлектрикӣ ҳангоми ба сифр баробар будани қимати ζ -потенциал ба амал меояд.

Аммо корҳои илмие, ки дар солҳои охир иҷро карда шудааст, нишон медиҳанд, ки коагулятсия дар нуктаи изоэлектрикӣ не, балки дар нуктае, ки қимати ζ -потенциал тақрибан ба 30 мВ баробар аст, ба амал меояд. Тағйирёбии қимати ζ -потенциал ба устувории системаҳои коллоидӣ ва аз ғуногун будани электролитҳо кам вобастагӣ дорад. Бинобар ҳамин, қимати ζ -потенциал бо электролитҳои ғуногун тақрибан то 30 мВ тағйир меёбад, ки он дар ҷадвали IX.3 оварда шудааст.

Ҷадвали IX.3. Аз рӯи таҷрибаҳои (Повис ва Гоша) қимати потенциали критикӣ барои золҳои As_2S_3 ва Fe_2O_3

Золҳо	Электролитҳое, ки коагулятсияро ба амал меоранд	Концентрацияи электролитҳо мг-экв/л	G-критикӣ
Золи As_2S_3 –заряди зарраи коллоидии манфӣ мебошад	KCl	40	44
	BaCl ₂	1,0	26
	AlCl ₃	0,15	25
	Th(NO ₃) ₄	0,20	27
Золи Fe_2O_3 –заряди зарраи коллоидии мусбат мебошад	KCl	100	34
	NaOH	7,5	31
	K ₂ SO ₄	6,6	32
	K ₂ CrO ₄	6,5	32
	K ₃ [Fe ₃ (CN) ₆]	0,65	30

Дар поён қиматҳои миёнаи остонаи коагулятсияро, ки аз ҷониби як қатор муҳаққиқон ба даст оварда шудааст. Овербек намӣ намуда, ки қимати миёнаи остонаи коагулятсия барои ионҳои яквалента, дувалента, севалента ва чорвалента дар таҷриба ҳосил карда шуда ва аз рӯи муодилаи IX.1 ҳисоб карда шуда, дар мувофиқаи хуб мебошанд.

$$\gamma = C \frac{\varepsilon (kT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (\text{IX.1})$$

Дар ин ҷо (C) доимие, ки аз ассиметрияи электролитҳо, яъне аз нисбати адади зарядҳои катионҳо кам вобастагӣ дорад; e – заряди электрон; z – валентнокии иони муқобилзаряд мебошанд.

Ҷадвали IX.4. Золҳое, ки зарядашон манфӣ мебошанд

Остонаи коагулятсияи золҳо аз рӯи валентнокии ионҳои коагулянт	1	2	3	4
Al_2S_3 -остонаи коагулятсия	55	0,69	0,91	0,090
Дар таъноси	1	0,013	0,0017	0,0017
Al_2O_3 -остонаи коагулятсия	24	0,38	0,006	0,0009
Дар таъноси	1	0,016	0,0003	0,00004
Al_2I_3 -остонаи коагулятсия	142	2,43	2,43	0,013
Дар таъноси	1	0,016	0,017	0,0001

Ҷадвали IX.5. Золҳое, ки зарядашон мусбат мебошад

Остонаи коагулятсияи золҳо аз рӯи валентнокии ионҳои коагулянт	1	2	3	4
Fe_2O_3 -остонаи коагулятсия	11,8	0,21	–	–
Дар таъноси	1,0	0,018	–	–
Al_2O_3 -остонаи коагулятсия	52	0,63	0,080	0,053
Дар таъноси	1,0	0,012	0,0015	0,0010

Ҳолатҳое, ки бо ҳамдигар мувофиқат намекунанд чунин ҳолатҳоро мешаванд. Якум остонаи коагулятсияи муаллифони гуногун дар шароитҳои гуногун, ки мо ба назар гирифта намегоянд таъсир карда метавонанд. Дуюм барои муайян кардани остонаи коагулятсия ба назар гирифта нашудааст, ки зол ба ҳолати устуворӣ омада аст ё ин ки не. Қимати остонаи коагулят-

сия ҳисоб карда шуда аст. Инчунин барои электролитҳои гуногун як қимати остонаи коагулятсия шуда наметавонанд. Сеюм концентратсияи коагулянте, ки ба маҳдудҳои коллоидӣ ҳамроҳ карда мешаванд мумкин нисбат ба он ки бо воситаи формули ҳисоб карда мешаванд, фарқият дошта бошад.

Хулоса таносубҳои остонаи коагулятсияе, ки дар боло оварда шудааст, ҳудуди мутлақ набуда, омилҳои гуногун ба вай таъсир карда метавонад. Мисол, аз нуктаи назарияи коагулятсия нишон додан мумкин аст, ки ҳангоми аз ҳад кам будани қимати ζ -потенциал остонаи коагулятсия то таносуби зерин кам мешавад.

$$1 : (\frac{1}{2})^6 : (\frac{1}{3})^6 : (\frac{1}{4})^6 \text{ ё ин ки } 1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$$

9.5. НАЗАРИЯИ КИНЕТИКИИ КОАГУЛЯТСИЯ

Мо дар боло ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо механизми коагулятсияро дида баромада будем. Акнун раванди гузаштани ходисаҳои коагулятсияро ҳангоми ҳамроҳ намудани электролитҳо бо гузаштани вақт кинетикаи коагулятсияро дида мебароем. Пеш аз он ки кинетикаи коагулятсияро омӯзем, аввал чӣ гуна вобастагӣ доштани суръати коагулятсияро аз ҳамроҳ намудани электролитҳо дида мебароем. Барои ин кор мо 7-доим пробиркаро гирифта, ба вай миқдори муайяни золро меандозем, сипас, ба ҳар кадоми ин пробиркаҳо миқдори гуногуни коагулянтҳоро андохта, бо воситаи усули нефилометрия ё ин ки методи дигари мувофиқ концентратсияи ҳиссагии золро муайян менамоем. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки суръати саршании коагулятсия ба зиёдшавии концентратсияи коагулянт меафзояд, ки ин дар расми IX.4 нишон дода шудааст. Вобастагии саршавии суръати коагулятсия аз концентратсияи электролитӣ, ки ба система ҳамроҳ карда мешаванд алоқаманд аст.

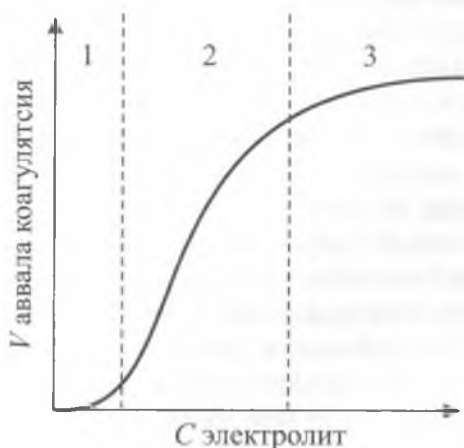
1 Ҳудуди устувории зол: $\varepsilon = 0$.

2 Ҳудуди бо суръати суст ба амал омадани коагулятсияри ифода менамояд: $0 < \varepsilon < 1$.

3 Ҳудуди бо суръати тез гузаштани коагулятсияро ифода менамояд: $\varepsilon = 1$.

ε -эффекти ба ҳам бархурдани зарраҳои коллоидӣ, ки чунин қимат гирифта метавонад: $0 < \varepsilon < 1$.

$\varepsilon = 1$; ε -эффекти ба ҳам бархурии зарраҳои коллоидиро шифода мекунамд.



Расми IX.4. вобастагии саршавии суръати коагулятсия ($V_{\text{саршавӣ}}$) аз консентратсияи электролитҳо: 1 – ҳудуди устувори зол $\varepsilon = 0$; 2 – ҳудуди оҳиста саршавии коагулятсия $0 < \varepsilon < 1$; 3 – ҳудуди бо суръати тез гузаштани коагулятсия

Аз рӯи расми IX.4 дида мешавад, ки дар пробиркае (1), ки миқдори электролит кам андохта шуда буд, коагулятсия сар шудааст. Қитъаи (1) ва дар қитъаи (2), ки миқдори электролит андохташуда зиёд шуда истодааст, суръати коагулятсия низ меафзояд. Дар қитъаи (3) миқдори электролит бисёр андохта шудааст. Суръати саршавии коагулятсия қимати максималӣ мегирад ва дигар аз консентратсияи электролит вобаста буда наметавонад. Чунки дар ин қитъаи суръати саршавии коагулятсия ба хати абсиса параллел мебошад. Акнун ин қитъаҳои ҳосилшударо чунин фаҳмонидан мумкин аст. Дар аввал аз сабаби бисёр ҳам кам будани миқдори электролит, ки барои монсаи энергетикиро бартараф кардан кифоягӣ намекунад. Аз ҳамин сабаб зарраҳо наздик намешаванд ва ба ҳамдигар намеҷиғанд, яъне коагулятсия сар нашуда аст. Инро ҳудуди аз ҷиҳати агрегатӣ устувор меноманд. Дар ин ҳудуд эффекти ба

хамдигар вохӯрдани зарраҳо ($\varepsilon = 0$) сифр мебошад. Дар қитъаи дуюм, ки микдори электролит зиёд шуда истодааст, суръати аввалии саршавии коагулятсия ба амал омада истодааст. Чунки ин микдори электролити ҳамроҳкардашуда барои бартараф намудани монеаи энергетикӣ кифоягӣ мекунад. Суръати аввалии саршавии коагулятсия зиёд мешавад ва қимати (ε) тез зиёд шуда, ҳамон қадар саршавии суръати аввали коагулятсия меафзояд. Қимати (ε) тез зиёд шуда, ба $0 < \varepsilon < 1$ меафзояд ва дар қитъаи (2) ба амал омадани коагулятсияро коагулятсияи суспензионаманд. Дар қитъаи охири (3), ки микдори электролит аз ҳад зиёд ҳамроҳ карда шудааст, монеаи энергетикӣ тамоман аз байни зарраҳои каллоидӣ рабуда шудааст ва саршавии суръати коагулятсия қимати максималии ҳудуди гирифта, аз минбаъд зиёд кардани микдори электролит вобастагӣ надорад. Ин қитъаи нуустувортарини зол мебошад ва дар ин ҳудуд қимати (ε) баробари $\varepsilon = 1$ мебошад. Ин қитъаро қитъаи саршавии суръати тез ба амал омадани коагулятсия меноманд. Акнун ба омӯзиши назарияи кинетикии коагулятсияи тез, ки аз тарафи олими полшаӣ Я. Смолуховский пешниҳод шудааст, шинос мешавем. Смолуховский назарияи кинетикӣ коагулятсияи тезро дар асоси қувваҳои ҷозибаи молекулавӣ ва қувваи дофеаи электрикӣ пешниҳод намудааст. Вай мегӯяд, ки ҳангоми ҳамроҳ кардани микдори зиёди электролит ҳодисаи коагулятсия тез ба амал меояд, ки ин тасаввуроти Смолуховский ва ба назарияҳои коагулятсиониро инкор намекунад ва баръакс дар асоси ҳамин назарияҳои назарияи коагулятсионии тезро пешниҳод намудааст. Барои дида таҷриба мушоҳида кардаи он бояд консентратсияи золро, ки коагулятсия мешавад, муайян кардан лозим аст. Инро ҳангоми бо усули микроскопи ҳисоб намудани зарраҳои каллоидӣ ба амал овардан мумкин аст. Бо ин усул муайян намудани консентратсияи ҳисавии зол бисёр вақти зиёдро мегирад. Аммо суръати коагулятсия бисёр ҳам кам мебошад ва дар охир ҳисоби кардани микдори зарраҳои каллоидии дар аввал будаи он микдоран баробар намешаванд. Золро, ки электролит ҳамроҳ карда коагулятсияро ба амал овардан ва дар як фосилаи муайяни вақт ба система маҳлули мустаҳкамкунанда ҳамроҳ мекунанд, ки гузаштани коагулятсияро қатъ кунанд ва дар золро, ки

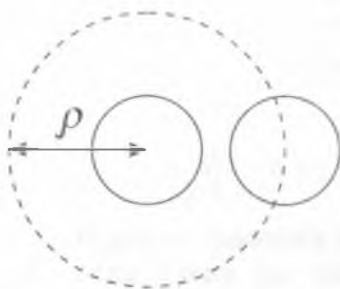
миқдори мустақамқунанда андохта шудааст, консентратсияи ҳиссавӣ тағйир намеёбад ва ин золро дар зери микроскоп мушоҳида кардан мумкин аст.

Смолуховский ҳангоми пешниҳоди назарияи худ оид ба коагулятсияи нишон додааст, ки суръати коагулятсияшавии тезро ё ин ки тағйирёбии консентратсияи ҳиссавие, ки дар 1 см^3 ва дар як сония ба амал оварда мешаванд, ҳисоб карда мешаванд.

1) Аз консентратсияи ҳисавии аввалаи зол V_0

2) Интенсиивнокии ҳаракати Броуни аз r -и коэффитсиенти диффузия (D) фаҳмонида мешавад.

3) Радиуси сфераи ҷозибаи зарраҳои R , ки дар расми IX.5 нишон дода шудааст, ё ин ки масофаи (p), ки зарраҳо наздик шуда, бо ҳамдигар мечаспанд ба $p = 2R$ баробар аст. Ҳангоми коагулятсияи тез раванди агрегатӣ аз r -и назарияи Смолуховский чунин ба амал меояд, ки дар аввал зарраҳои алоҳида бо ҳамдигар бархӯрда, зарраҳои дучандаро ҳосил ва боз бо зарраҳои алоҳида бархӯрда, 3-то зарра баъд 4-то байни ни ҳамдигар таъсир карда, агрегат ҳосил мекунанд. Лекин Смолуховский таъсири зарраҳои мураккабро ба назар нагирифтааст.



Расми IX.5. Нақшаи таъсири ҳудуди бархурии зарраҳои коллоидӣ ҳангоми тез саршавии коагулятсия

Бо воситаи $v_1, v_2, v_3, v_4, \dots$ консентратсияи ҳиссавии золро ниҳода мекунанд дар саршавии таҷриба, ки $\tau = 0$, $v_1 = 0$ ва $v_2 = v_3 = v_4 = 0$ ва дар охири таҷриба баъди гузаштани вақти τ минтавр нависонда мешаванд.

$$\Sigma v = v_1 + v_2 + v_3 + v_4 \dots \quad (\text{IX.2})$$

Дар ин ҷо Σ – консентратсияи ҳиссавии охир мебошад.

Дар ин шароит $\Sigma v < v_0$ – ҳамин муодила мувофиқат мекунад.

Смолуховский раванди кинетикии коагулятсияро ба суръати реаксияи тартиби дуюм баробар аст, мешуморад. Он гоҳ суръати коагулятсия ба квадрати консентратсияи ҳиссавӣ мутаносиб аст:

$$-\frac{d\varepsilon\vartheta}{d\tau} = K(\vartheta)^2 \quad (\text{IX.3})$$

Дар ин ҷо K – доимии ҳолати ба ҳам вохӯрии зараҳоро ифода менамояд.

Аломати минус пеш аз формула ҳаминро нишон медиҳад, ки бо зиёдшави вақт τ консентратсияи ҳиссавӣ кам мешавад. Аз рӯи гуфтаҳои Смолуховский доимии (K) аз коэффисиенти диффузия вобаста аст (D) ва масофаи R ё ин ки P дар намуди муодилаи зерин нависонда мешаванд.

$K = 4\pi DP$ (IX.4) муодилаи (IX.3)-ро якҷоя ҳал намудан, ҳосил мекунем $-\frac{d\varepsilon\vartheta}{(\Sigma\vartheta)^2} = Kd\tau$ (IX.5) аз ин муодила интеграл

гирифта дар ҳудуди аз v_0 то Σv ва 0 то τ ҳосил мешаванд $\frac{1}{\Sigma\vartheta} - \frac{1}{\vartheta_0} = K\tau$ (IX.6) аз инҷо ҳосил мекунем:

$$\Sigma\vartheta \frac{\vartheta_0}{1 + K\vartheta_0\tau} = \frac{\vartheta_0}{1 + K\vartheta_0\tau} \quad (\text{IX.7})$$

Муодила (IX.7) имконият медиҳад, ки баъди ба амал омадани коагулятсия ва дар охири коагулятсия консентратсияи ҳиссавии золро муайян намоем. Барои ин кор мо бояд пешакӣ D ва ρ -ро муайян намоем, лекин муайян намудани D ва ρ бисёр душвор аст. Барои ҳамин Смолуховский ишораҳои зеринро истифода кард ва вақте ки консентратсияи ҳиссавӣ ду маротиба кам мешаванд, $\Sigma\vartheta = \frac{\vartheta_0}{2}$ ва вақти τ -ро бо θ -ишора намуда ҳосил

менамоём, аз рӯи муодилаи (IX.7) $\frac{\vartheta_0}{2} = \frac{\vartheta_0}{1 + K\vartheta_0\theta}$ (IX.8) – дар ин

муодила суръати онҳо баробар аст, бояд, ки маҳрачаҳояшон ҳам баробар шавад. $\mathcal{G}_0 (1 + K \mathcal{G}_0 \theta) = 2 \mathcal{G}_0$ (IX.9) $2 = 1 + K \mathcal{G}_0 \theta$ ё ин ки

$K \mathcal{G}_0 = \frac{1}{\theta}$ он гоҳ муодилаи (IX.7)-ро чунин нависондан мумкин

аст. $\Sigma \mathcal{G} = \frac{\mathcal{G}_0}{1 + \frac{R}{\theta}}$ (IX.10). Аз рӯи муодилаи (IX.10) $\mathcal{G}_0$ ҳангоми

маълум будани θ ёфта мешаванд ва $\Sigma \mathcal{G}$ барои қиматҳои τ ҳисоб карда мешавад. θ -таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки ҳангоме, ки коагулятсияи тез ба амал меояд, қимати θ -барои ҳар як системаҳои алоҳида доимӣ буда, пурра маънои физиқиашро мувофиқат менамояд. Аз тарафи дигар ҳангоми маълум будани θ ва $\mathcal{G}_0$ аз рӯи муодилаи (IX.10) дар охири коагулятсия ҳисоб намуни $\Sigma \mathcal{G}$ консентратсияи ҳиссавӣ ва муқоиса кардани қиматеро, ки бо воситаи муодилаи (IX.10) ҳисоб карда шудааст бо қимате, ки аз таҷриба муайян карда шудааст, дар мувофиқаи хуб мебошанд.

Ҳамин хел роҳҳои ҳисобкуниро якҷанд маротиба гузаронидан шуда аст, барои исботи назарияи коагулятсияи тез Смолуховский ба сифати мисол корҳои Туориларо барои золҳои заряднок манфи заряднок буда оварда метавонад.

Ҷадвали IX.6

Азоди зарра дар 1 см^3 болаҳо $\times 10^{-8}$ дар таҷриба	8439	5,3	4,1	3,5	2,6
Аз рӯи формулаи (IX.10)	8438	5,8	4,0	3,5	2,7

Назарияи Смолуховский барои золҳои монодисперсӣ татбиқ карда мешавад. Барои системаҳои полидисперсӣ бошад, Мюллер назарияи худро пешниҳод карда аст. Мюллер нишон медиҳад, ки зарраҳои коллоидӣ, ки андозаҳои гуногун доранд, ба тазо коагулятсияро ба амал меоранд. Назарияи Смолуховский барои коагулятсияи тез ба амал омада татбиқшаванда мебошад. Барои коагулятсияи оҳиста бошад, ба муодилаи Смолуховский эффекти ба ҳам бархурдани (ϵ) зарраҳо дохил карда

мешаванд ва дар ин ҳолат муодилаи Смолуховский намуди зеринро мегиранд:

$$\Sigma n = \frac{\vartheta_0}{1 + \Sigma K n_0 \tau} \quad (\text{IX.11})$$

Нишон дода шуда аст, ки киматҳои аз таҷриба гирифта шуда на ҳама вақт ба киматҳои назариявӣ мувофиқат мекунанд. Барои он ки дар ин ҳолатҳо кимати θ дар бисёр мавридҳо доимӣ намеронад. Бо зиёд шудани τ вай зиёд шудан мегирад, ғӯё ки коагулятсия бо гузаштани вақт кам шудан мегирад. Дар вақтҳои охир мушоҳидаҳои зиёде карда шуда аст, ки дар бисёр мавридҳо логарифми суръати коагулятсияи сусти аз логарифми консентратсияи коагулянтҳо аз рӯи хатти рост тағйир меёбад.

9.6. НАЗАРИЯҲОИ ЭЛЕКТРОЛИТИИ КОАГУЛЯТСИЯ

Қоидаҳое, ки дар боло оварда шуданд, қариб ҳамаи паҳлуҳои хоси коагулятсияро дар бар мегиранд. Акнун мо ба нуқтаи назарияи электролитӣ ҳодисаи коагулятсияро дида мебароем. Назарияи ҳозираи коагулятсия бо ёрии электролитҳо ба он ки таъсири қувваҳои дигар ба амал оварда мешавад. Назарияи электролитӣ ба таъсири қувваҳои ҷозиба ва дофеаи электростатистикӣ молекулаҳо асос карда шудааст. Аммо аз сабаби душвор будани ва муайян кардани қувваҳои ҷозиба ва дофеаи электростатистикӣ молекулаҳо солҳои дароз сусти на надониста гузашт кардан дар фаҳмонидани равандҳои кимиёӣ коллоидӣ ҳукмфармой мекард. Аммо ба ҳамаи ин камбудҳои нигоҳ накарда, назарияи электролитӣ ба ғайр аз аҳамияти таърихӣ доштани то ҳоло бисёр ҳолатҳои системаҳои коллоидиро фаҳмонида медиҳанд.

Назарияи кимиёвӣ коагулятсия

Мувофиқи назарияи кимиёвӣ Паулӣ, Дюкло ва дигар муҳаққикон пешниҳод намудаанд, ки ба амал омадани ҳодисаи коагулятсия ҳамчун ба вучуд омадани қабати дучандаи элекрикӣ дар сатҳи фазои саҳт ва ба ионҳо ҷудо нашудани он до

ниста мешавад. Аз рӯи ин назария ҳангоми ба вай ҳамроҳ намуни маҳлули электролит он бо маҳлули мустаҳкамкунанда ба реаксияи кимиёӣ дохил шуда, моддаи нав ҳосил мекунад, ки аз ҷиҳати ҳалшавандагӣ аз пештара дида камҳалшаванда мебошанд. Аммо ҳамин гуна намуди коагулятсия нисбатан кам пайдо мешавад.

Назарияи адсорбсионии коагулятсия

Назария адсорбсионии коагулятсияро соли 1910 Фрейндлих пешниҳод намудааст. Мувофиқи ин назария коагулятсия ҳангоми ҳамроҳ намудани маҳлулҳои электролитӣ як қисми заряди ишраи коллоидӣ ҳангоми адсорбсияи ионҳои электролитӣ нейтралізатсия шуда, дар натиҷаи он ζ -потенциал то қимати ζ -критикӣ кам мешавад ва дар натиҷаи он зол коагулятсия мешавад. Сабаби ба амал омадани назарияи адсорбсионии коагулятсияи золҳо дар таҷрибаҳои Ликтон ва Линдер (1945) ва дигар муҳаққиқон нишон дода шудааст, ки ҳангоми коагулятсияи золҳо дар тақсон ионҳои маҳлулҳои электролитӣ, ки ба сифати коагулянтҳо истифода бурда шудааст, зиёд мебошанд. Фрейндлих ҳангоми ҳамроҳ кардани маҳлулҳои электролитӣ ба амал омадани фишурдашавии кабати дучандаи электрикиро ба ҳисоб гирифт. Вай ҳаминро пешниҳод менамояд, ки маҳлули электролитӣ метавонад эквивалентӣ ба ионҳои маҳлули мустаҳкамкунанда мубодила шуда, адсорбсия шаванд ва дар натиҷаи он ҳодисаи коагулятсия ба амал меояд. Фрейндлих ҳангоми пешниҳоди назарияи адсорбсионии коагулятсия ду шартро ба назар гирифтааст.

1. Ҳангоми коагулятсия шудан бо маҳлулҳои гуногун онҳо аз рӯи қонуни эквивалентӣ бояд адсорбсия шаванд.

2. Ҳангоми коагулятсияи зарраҳои коллоидӣ ҳамаи ионҳои табириорганикӣ, ки коагулятсияро ба амал меоранд новобаста аз валентнокиашон як намуди изотерма доранд. Барои ионҳои органикӣ, ки коагулятсияро ба амал меоранд изотермаҳояшон фарқ мекунад. Барои он ки ионҳои органикӣ қобилияти хуби адсорбсия шудан доранд. Ҳарду шартро бо қоидаи Шульце-Гарди

алокаманд мешуморад. Инро дар намуди графикӣ ба тариқи зайл тасвир менамоянд.



Расми IX.6. Алоқамандии миқдори ионҳои адсорбсияшуда дар тақсон аз консентратсия мувозинати ионҳои дар маҳлул нишон дода шудааст: 1 – изотермаи адсорбсионӣ барои ионҳои ғайриорганикӣ; 2 – барои ионҳои яқвалентаи органикӣ, рангҳо ва алколоидҳо

Дар тири ордината миқдори иони коагулянт адсорбсия шудааст. Тири абсиса бошад, миқдори иониҳои дар ҳолати мувозинатӣ дар маҳлул бударо ифода менамояд. Миқдори иони коагулянт, ки дар фазаи сахт адсорбсия шудааст аз рӯи муодилаи изотермии адсорбсионии Бедекр-Фрейндлих ҳисоб карда мешавад.

$$\Gamma' = \beta \cdot C^{1/n} \quad (\text{IX.12})$$

Дар ин ҷо Γ' – миқдори иони адсорбсияшуда дар мол ё ин ки дар 1 г фазаи сахт коагулятсия шуда мебошад; C – консентратсияи мувозинати коагулянт мол/л. Агар барои коагулятсия қардан ионҳои яқвалента Γ -лосим бошад, барои дувалента

$\frac{\Gamma}{2}$ ва барои севалента $\frac{\Gamma}{3}$ зарур аст, ки ин аз рӯи расми IX.6

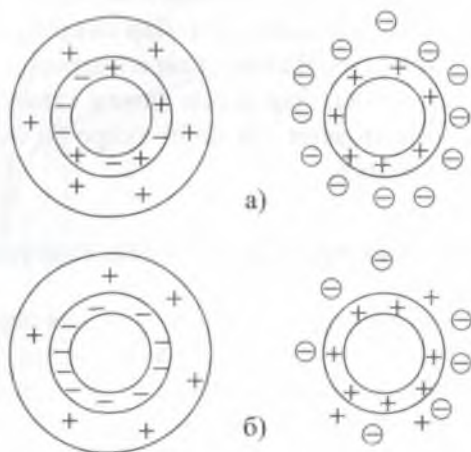
нағз дида мешавад. Назарияи адсорбсионии Фрейндлих эътирофи умумӣ гирифта, ӯ солҳои дароз онро эътироф мекарданд. Лекин вай аз яқчанд камбудихо ҳолӣ нест: Якум бе исбот яқубора мегӯяд, ки намуди изотермаҳои ионҳои неорганикӣ яқхел мебошанд. Дуюм ин ки назарияи адсорбсионӣ фақат таъси

ри қувваҳои электрикиро ба назар мегирад, аммо таъсири дигар қувваҳоро, ба монанди таъсири қувваҳо координатсионӣ ва кинетӣ, ки ба дигаргуншавии хосиятҳои моддаҳо оварда мерасонад, ба назар гирифта нашудааст. Назарияи адсорбсионии Фрейндлих ғайри ионино, ки ҳангоми коагулятсия ба амал омаданиш мумкин аст, инкор менамояд. Дар охир назарияи адсорбсионии Фрейндлих адсорбсияи ғайриэквивалентии электролитҳоро инкор менамояд. Дар асоси ҳамин камбудҳои ин назария дар солҳои 30-юми асри XX ҷойи худро ба назарияи электростатистикӣ иваз намуд.

Назарияи электростатистикӣ коагулятсия

Назарияи электростатистикӣ коагулятсия дар асоси қабати дучандаи электрикӣ, дар охириҳои солҳои 70-уми асри XX ҳамаҷиҳа омӯхта шуда, сохт ва хосиятҳои он пурра асоснок гардидааст. Назарияи адсорбсионии коагулятсия ва устувории системаҳои коллоидиро чунин мефаҳмонад. Ҳангоми ҳамроҳ кардани электролит ионҳои он дар сатҳи зарраҳои коллоидӣ адсорбсия шуда, заряди зарраи коллоидиро кам намуда, то ҳолати критикӣ, яъне то ба сифр табдил медиҳад ва коагулятсия мешавад. Назарияи электростатистикӣ коагулятсия бошад, ноустувор шудани системаҳои коллоидиро ҳангоми ҳамроҳ кардани электролит чунин шаҳр медиҳад. Ҳангоми ҳамроҳ кардани электролит ба системаи коллоидӣ ба заряди умумӣ он таъсир карда шиметавонад, яъне заряди умумии системаҳои коллоидӣ беттаъсир менамояд. Аммо ба қабати дучандаи электрикӣ таъсир карда, онро фишурда менамояд, ки дар натиҷаи он ζ -потенциал тағйир ёфта, системаи коллоидӣ ноустувор шуда, коагулятсия мешавад. Назарияи электростатистикӣ коагулятсияро Мюллер пешниҳод намудааст. Мюллер муайян кардааст, ки ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳои пурқувват ζ -потенциали системаҳои коллоидӣ кам шуда, то ба сифр баробар мешаванд, ки ин ба ноустувории системаҳои коллоидӣ оварда мерасонад ва ҳодисаи коагулятсия ба амал меояд. Мюллер муайян намудааст, ки пастшавии қимати ζ -потенциалӣ ҳангоми ҳамроҳ намудани

электродитҳои пуқувват аз рӯи назарияи Дебай Хюкел ба амал меояд. Инчунин нишон дода шудааст, ки ҳодисаи коагулятсия ҳангоми илова кардани электродитҳои пуқувват ба қоидаи Шултс-Гарди мувофиқат мекунад.



Расми IX.7. Коагулятсияи электродити Мюллер (а),
А. И. Рабинович ва В. А. Каргин (б)

Қорҳои таҳқиқоти А. И. Рабинович ва В. А. Каргин нишон медиҳад, ки ҳангоми коагулятсия бо воситаи электродитҳо доимо як миқдори муайяни он ба ионҳои мустаҳкамкунанда на муҳит ҷой иваз мекунад. Ин дар расми IX.7 чунин тасвир карда шудааст. Характери фарқкунанда доштани коагулятсия аз рӯи нуқтаи назари Мюллер ва А. И. Рабинович, В. А. Каргин дар расми IX.7 нишон дода шудааст. Дар ин расм сохти миселлае, ки зарраи золаш манфӣ заряднок мебошад нишон дода шудааст. Ҳамроҳ кардани миқдори эквивалентии электродит то коагулятсия ва баъди коагулятсия то ба ҳолати изоэлектрикӣ омадани зол (ионии электродити коагулятсия мекунад бо $+$ на заряди зол, ки дар дохили даврчаҳо ишора карда шудааст) ҳамроҳ карда мешавад. Яке аз камбудихои назарияи электростатистики коагулятсия дар он аст, ки воқеияти пайдо шудани ζ -потенциал ва дар ҳолати критикӣ будани онро ҳамчун постулат мешуморад.

9.7. НАЗАРИЯИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ – КОАГУЛЯТСИОНИИ Б. В. ДЕРЯГИН

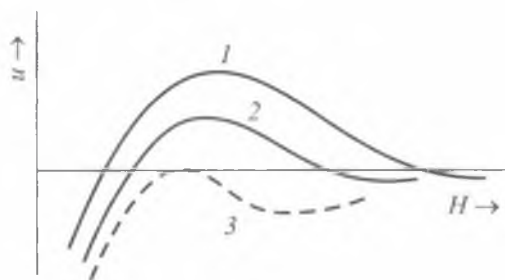
Назарияи физикии Б. В. Дерягин дар атрофи принципҳои физикаӣ статистикӣ, назарияи маҳдудӣ ва назарияи таъсири қувваҳои молекулавӣ сохта шудааст. Ин ягона назарияи коагулятсионӣ мебошад, ки ζ -потенциалро ҳамчун постулати устувори системаҳои коллоидӣ ҳисоб намекунад. Устувор намудани системаҳои коллоидӣ аз рӯи баланси қувваҳои молекулавӣ ба амал оварда мешавад. Яъне қуваи дофеаи электростатистикӣ ва қозибаи байни молекулавӣ мебошад. Якумин маротиба бо устувории золҳо дар соли 1932 Калман ва Вилитеттер аз нигоҳи баланси камшавии қувваҳои байни молекулавӣ ва дофеаи электростатистикиро муайян кардаанд. Лекин миқдоран якумин маротиба дар шакли муодилавӣ дар солҳои 30 ҷуми асри XX онро Б. В. Дерягин ҳисоб кардааст. Б. В. Дерягин ва Л. Д. Ландау дар солҳои 1941 дар бораи устувории системаҳои коллоидӣ корҳои таҳқиқотӣ гузаронидаанд. Ба ҳамин монанд олимони голландӣ Фервея ва Овербек дар бораи устувории системаҳои коллоидӣ корҳои таҳқиқотӣ гузаронида, чунин пешниҳод намудаанд. Ҳангоми дида баромадани ҳодисаҳои коагулятсия дар системаҳои коллоидӣ бояд ду хусусияти фарқкунандаи онҳоро ба назар гирифтани даркор аст.

Коагулятсия ҳангоми нейтрализатсия (коагулятсияи нейтрализатсионӣ) кардани зарраҳои коллоидӣ ба амал меояд, яъне бе зарядшавии зарраҳои коллоидӣ дар натиҷаи камшавии ψ -потенциал не, балки дар натиҷаи фишурдашавии қабати диффузионӣ ва кам шудани ζ -потенциал не, балки дар натиҷаи фишурдашавии қабати диффузионӣ ва кам шудани потенциал ба амал меояд. Акнун ин ду намуди коагулятсияро пурра дида мебароем.

Коагулятсияи нейтрализатсионӣ

Коагулятсия ҳангоми нейтрализатсия кардани зарраҳои коллоидӣ, ба камшавии қимати потенциал ва пастшавии усту-

вории системаҳои коллоидӣ таъсир расонида, сабаби коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ мегардад. Мушоҳида карда мешавад, ки дар натиҷаи камшавии заряди зарраи коллоидӣ ба сабабе, ки адсорбсияшавии иони коагулянт дар сатҳи зарраи коллоидӣ ба амал омада, дар натиҷаи он заряди зарраи коллоидӣ кам мешавад. Инчунин таъсири қувваи дофеаи электрикӣ кам шуда, бо ҳамдигар мечаспад, коагулятсия шуда, тақшон мешаванд. Назария пешниҳодкардаи Б. В. Дерягин имконият медиҳад, ки дар кадом нуқтаи камтарин ζ -потенциал нест мешавад, ки дар расми IX.8 нишон дода шудааст, ки вай вобастагии таъсири ду зарраи коллоидиро аз масофаи байни онҳо нишон медиҳад. Ин график бояд як нуқтаи расиш дар хати абсиса дошта бошад, ки он қимати камтарини потенциало нишон медиҳад ва аз рӯи формула ҳисоб кардан мумкин аст, ки дар ин қимат монеаи энергетикӣ нест мешаванд. Дар натиҷа зарраҳои коллоидӣ ба ҳамдигар часпида, коагулятсия мешаванд.



Расми IX.8. Графики потенциали, ки таъйирёбии энергия ба ҳам бархурди ду зарраи коллоидиро аз масофаи байни сатҳашон (H) нишон медиҳад. Таърифи зиёдшавии рақамҳо ин камшавии потенциало мефаҳмонад

Яъне ҳангоми потенциали натиҷавӣ дар расми IX.8, ки вобастагии энергия таъсири ду зарраи коллоидиро аз масофаи байни онҳо, ки як нуқтаи расиш дар хати абсиса дорад тире нишон дода шудааст ва ҳангоми бисёр кам будани қимати ζ -потенциал ва алоқамандии он ба потенциали критикӣ аз диффузии қабаи диффузионӣ $\left(\frac{1}{x}\right)$, ки зарраҳои коллоидиро иҷтимо

кардаанд, нестшавии монетаи энергетикӣ бо воситаи формулаи терин ифода карда мешавад.

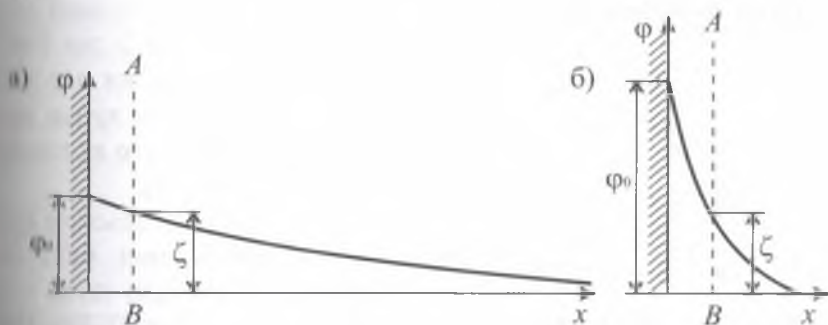
$$\varphi_{0, \text{крит}} = \sqrt{C \frac{A}{\varepsilon \cdot l x}} = \sqrt{C \frac{Ax}{\varepsilon}} \quad (\text{IX.13})$$

Дар ин ҷо C – доими; A – доимии ҷозоба; ε – доимии гузаронандагии маҳлул.

Алокамандии φ_0 крит бо x -ро дар муодилаи (IX.13) бо роҳи таҷрибавӣ соли 1940 Эйлерс ва Корфам муайян карда буданд. Мувофиқи қорҳои ин муҳаққиқон муодилаи (IX.13) дар намуди таҷрибавӣ навишонда мешавад.

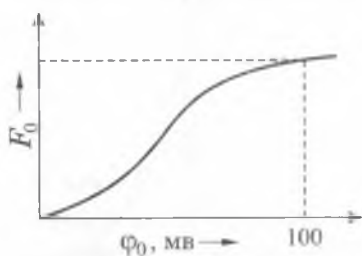
$$\varphi_0^2 h = \varphi_0^2 \cdot \frac{1}{x} = C \frac{A}{\varepsilon} > < B \quad (\text{IX.14})$$

Дар ин ҷо B -як намуди бузургӣест, ки аз таҷриба муайян карда мешавад. Дар ҳамаи шароит $\varphi_0^2 h < B$ – коагулятсия ба амал меояд. Дар шароити дигар $\varphi_0^2 h > B$ – системаҳои коллоидӣ устувор мебошанд. Барои маҳлулҳои серобшуда ғафсии қабати диффузионӣ калон буда, қимати φ -потенциал кам аст ва дар ҳамаи шароит гуфтан мумкин аст, ки қимати онҳо, яъне φ_0 ва φ_g як хел гуфта ва ζ -потенциал аз рӯи ҳаракати зарраҳо дар майдони электрикӣ чен карда мешаванд. Як хела гуфта, қабул кардани φ_0 ва φ_g мумкин то як дараҷа дуруст набошад. Чунки ин тағйирёбии ζ -потенциал дар расми IX.9 хело хуб тасвир карда шудааст.



Расми IX.9. Вобастагии φ_0 потенциал барои зарраҳои камзаряднок дар маҳлулҳои серобкардашуда (а) ва дар (б) барои зарраҳои бисёрзаряднок дар маҳлулҳои концентронда

Коагулятсияи концентратсионӣ, дар кам шудани φ_0 -потенциал не, балки аз нигоҳи назарияи ДЛФО эффекти тозаи электростатистикӣ буда, дар натиҷаи фишурдашавии кабаҳои дучандаи электрикӣ, ки сабаби камшавии устувории системаҳои коллоидӣ гардида, коагулятсия ба амал меояд. Дар ҳодисаҳои сатҳи φ_0 -потенциал ҳангоми коагулятсия қимати сатҳи худро дар ҳудуди 100 мВ. нигоҳ медорад. Лекин мувофиқа дар байни φ_0 ва ζ -потенциал бо зиёд шудани концентратсияи электролит дар маҳлул қимати ζ -потенциал бисёр ҳам кам шуда, дар маҳлул қимати доимии худро гум мекунад, ки дар расми IX.9. (б) хело хуб нишон дода шудааст. Инчунин алоқамандӣ дар байни устувории система аз φ_0 ва ζ -потенциал нест мешавад. Аз ҳамин сабаб маълум мешаванд, ки ζ -потенциал на ҳама вақт кафили устувории системаҳои коллоидӣ шуда метавонад ва қимати ζ -потенциалро аз рӯи ҳаракатнокии зарраҳо дар маҳлулони электрикӣ чен карда метавонем. Аммо яхела гуфта қабул кардани φ_0 ва φ_g мумкин то як дараҷа дуруст набошад, чунки ин ҳолат дар расми IX.9 яъне, тағйирёбии ζ -потенциал хело хуб тасвир карда шуда аст. Барои фаҳмонидани механизми коагулятсияи концентратсионӣ бояд, ки бо як хосияти муҳим ва побастагии таъсири қувваҳои электростатистикӣ аз φ_0 -потенциалро дар мисоли ду пластинкае, ки мо пештар дида будем ба хотир меорем. Аз нигоҳи назарияе, ки ҳангоми беохир зиёд кардани φ_0 -потенциал дар сатҳи ҳарду пластинкаҳо қувваи дофеаи электростатикӣ (F_e) дар байни зарраҳои коллоидӣ, ки дар қадом шакле набошанд бе ҳудуд зиёд шуда наметавонанд (то як ҳадди муайян, яъне то 100 мВ).



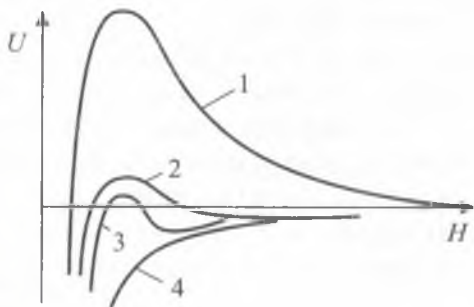
Расми IX.10. Вобастагии қувваҳои дофеаи электростатикӣ (F_e) ду заряди коллоидӣ аз потенциали φ_0 ва сатҳи онҳо

Яъне то сершавии таъсири қувваҳо вобаста мебошанд, баъд аз он аз қимати потенциали сатҳи побастагӣ надорад (расми IX.10). Ин ҳодисаро дар назари аввал фаҳмонидан душвор менамояд. Лекин дар асл маълум аст, ки бо зиёд

шудани φ_0 -потенциал таъсири қувваҳои ба ҳамдигари ҷозибавӣ зарраҳои муқобилзаряднок, ки дар дохили рӯйбасти қабати дучандаи электрикӣ зиёд шуда, ба ҳамин тариқа таъсири майндони электрикӣ берун ба қабати дучандаи электрикӣ кам гардида монеа ҳосил мешавад. Дар натиҷа имконияти ба ҳамдигар таъсир кардани зарраҳои берун ба қабати дучандаи электрикӣ пайдо намешаванд ва зиёдшавии φ_0 -потенциал ба атмосфераи иони зарраҳои коллоидӣ таъсир карда наметавонад. Аз ҳамин сабаб зарраҳои коллоидӣ коагулятсия мешаванд. Ҳисобҳои назариявии Б. В. Дерягин ва Ландау муайян намудани монсаҳои энергетикӣ дар расми IX.11 таъсири байни ҳамдигарии ду зарраҳои коллоидӣ аз масофаи байни онҳо ва инчунин дар асоси ҳисобкуниҳо формулаи оstonая коагулятсияи концентратсионӣ бароварда шуда аст.

$$\gamma = C \frac{\varepsilon (KT)^5}{A^2 L^6 Z^6} \quad (\text{IX.15})$$

Дар ин ҷо C – доимии мебошад, ки аз асимметрияи электролитҳо кам вобаста аст. Яъне аз нисбати адади заряди катионҳо ба анионҳо l -заряди электрон, Z – валентнокии иони муқобилзаряд мебошад. Аз рӯи формула оstonая коагулятсия аз қимати φ_0 -потенциал вобастаги надорад. Аммо аз қимати (A), доимии диэлектрикӣ (ε), ҳарорат (T) ва заряднокии иони муқобил заряд (Z) вобаста мебошанд.



Расми IX.11. Тағйирёбии намуди графики натиҷавии таъсири байниҳамдигарии ҷуфти зарраҳо ҳангоми зиёд кардани миқдори электролит. Рақамгузори графикҳо бо камшудани қимати φ_0 – потенциал зиёд мешавад.

Зиёд шудани тартиби рақамҳо камшавии φ_0 - потенциали мефаҳмонад. Дар поён қимати миёнаи остонаи коагулятсияро, ки аз ҷониби як қатор муҳаккикон ба даст оварда шуда аст, Овербек ҳамчун намуда, дида мешаванд, ки қимати миёнаи остонаи коагулятсия барои ионҳои яквалента, дувалента, севаленти ва чорвалента дар таҷриба ҳосил карда шуда, аз рӯи муодилаи (IX.15) ҳисоб карда мешаванд, дар мувофиқаи хуб мебошанд.

Ҷадвали IX.7. Золҳои зарядашон манфӣ заряднок мебошанд

Золҳо	I	II	III	IV
AS_2S_3 остонаи коагулятсия	55	0,69	0,091	0,090
Дар таносуби	1	0,013	0,0017	0,0017
Au остонаи коагулятсия	24	0,38	0,006	0,0009
Дар таносуби	1	0,016	0,0003	0,00004
AgI остонаи коагулятсия	142	2,43	2,43	0,013
Дар таносуби	1	0,16	0,017	0,0001
Золҳои, ки зарядашон мусбат заряднок мешаванд				
Fe_2O_3 остонаи коагулятсия	11,8	0,21	—	—
Дар таносуби	1,0	0,018	—	—
Al_2O_3 остонаи коагулятсия	52	0,63	0,080	0,053
Дар таносуби	1,0	0,012	0,0015	0,0010

Ҳолатҳое, ки бо ҳамдигар мувофиқат намекунанд, чунин фаҳмонида мешаванд. Якум остонаи коагулятсияро муаллифони гуногун дар шароитҳои гуногун муайян кардаанд. Инчунин ба остонаи коагулятсия ҳолатҳои гуногун, ки мо ба назар гирифта наметавонем таъсир карда метавонанд. Дуюм барои муайян кардани остонаи коагулятсия ҳамон қадаре, ки барои худ коагулятсия лозим аст, гирифта мешаванд. Инчунин зол ба ҳолати устувори наомада, қимати остонаи коагулятсия ҳисоб карда шудааст, ки ин ҳел шуданаш ғайриимкон аст.

Сеюм концентратсияи коагулятсия мумкин аст нисбат ба он ки ба воситаи формула ҳисоб карда мешаванд, фарқ дошта бошад.

Хулоса таносубҳои остонаи коагулятсия, ки дар боло оварда шудааст, ҳудуди мутлақ набуда, тағйир ёфтаниш мумкин аст.

Омилҳои гуногун ба вай таъсир карда метавонанд. Мисол аз нуктаи назария нишон додан мумкин аст, ки ҳангоми аз ҳад

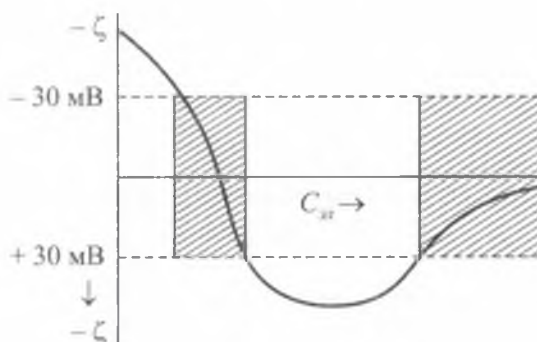
ким будани қимати ζ -потенциал остонаи коагулятсия то тано-
уби зерин кам мешавад. $1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 : \left(\frac{1}{4}\right)^6$ ё ин, ки
 $1 : 0,016 : 0,0013 : 0,00024$.

9.8. ҲОДИСАҲОИ ХУСУСИЕ, КИ ҲАНГОМИ КОАГУЛЯТСИЯИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ МУШОҲИДА КАРДА МЕШАВАНД

Ҳангоми гузаштани коагулятсия агар электролитҳо дохил
карда шаванд ҳодисаҳои хусусӣ ба амал меояд. Ба ҳодисаҳои
хусусӣ инҳо дохил мешаванд: катори нодуруст, антогонизм ва
синергизми ионҳо, мутобиқ шудани золҳо ба таъсири элек-
тролитҳо, муҳофизати коллоидӣ.

Ҳодисаи катори нодуруст. Ба катори нодуруст ҳангоми ба
маҳлулҳои коллоидӣ ҳамроҳ намудани маҳлулҳои ионҳои до-
рон валентнокии калон, ба монанди ионҳои Fe^{3+} , Al^{3+} , Th^{4+} му-
шоҳида карда мешаванд. Ҳангоми бо миқдори алоҳида ҳамроҳ
кардан дар аввал золҳо устувории худашонро нигоҳ медоранд.
Бӣбди илова кардани миқдори муайяни концентратсияи элек-
тролитҳо устувории золҳо вайрон шуда, коагулятсия ба амал
меояд. Ҳангоми боз миқдори дигар илова кардан зол устувории
худо нигоҳ медорад. Дар охир бошад, ҳангоми ба кадри ило-
лағӣ ҳамроҳ кардани электролит боз ноустувории зол пайдо
шуда, коагулятсия ба амал меояд. Ҳамин ҳодисаро ионҳои ка-
лони органикӣ ва рангҳо ё ин ки ангиштобҳо ба амал оварда
метавонанд. Ин ҳодисаро чунин шарҳ додан мумкин аст, ки
ҳангоми кам будани миқдори электролит, ион имконият пайдо
карда наметавонанд, ки ҳодисаи коагулятсияро ба амал орад.
Дар ин қитъа қимати ζ -потенциал зиёд мебошанд, бо зиёд шу-
дани миқдори электролит қимати ζ -потенциал кам шуда, он гоҳ
ҳодисаи коагулятсияро ба амал меорад ва ҳангоми боз зиёдтар
ҳамроҳ кардани миқдори электролит ζ -потенциал қимати худро
тағйир дода, мусбат заряднок мешавад. Ҳангоме, ки миқдори
электролит бар изофа аст, боз ҳодисаи коагулятсия ба амал

омада, зол пурра коагулятсия мешавад. Инро дар расми IX.12. хело хуб мушоҳида карда метавонем.



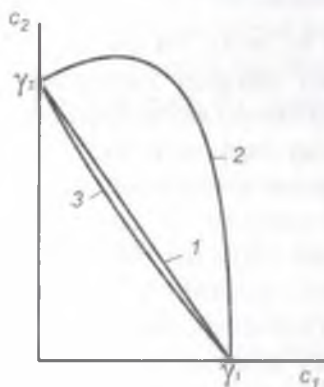
Расми IX.12. Ба ҳамдигар мубаддал шудани қитъаҳои устувор ва ноустувор ҳангоми ба золи манфӣ заряднок буда ҳамроҳ кардани электролитҳое, ки катионҳояшон валентнокии баланд дошта, қитъаи ноустувори турмонанд нишон дода шудааст

Дар расми IX.12. нақшаи бо навбат ҳосилшавии қитъаҳои устувор ва ноустувор ҳангоми илова намудани коагулянте, ки ионаш катиони валенти калон дошта мебошанд, қитъаҳои ноустувори турмонанд аст, дар натиҷаи гузаштани ҳодисаҳои коагулятсия ҳосил мегардад. Дар вақтҳои охир ҳодисаи аз нав заряд пур кардан (перезарядка)-и худ иони валенти калон дошта ба амал оварда наметавонад. Лекин маҳсули гидролизи ҳамин хел ионҳо коагулятсияро ҳосил карда метавонанд. Мисол ҳуди Fe^{3+} -не, балки маҳсули гидролизи оҳани-3, ки дар сатҳи зарраи каллоидӣ адсорбсия шуда, коагулятсияро ба амал оварда метавонад. Ибтидо ин дар маҳлулҳои кислотагӣ ҳодисаи аз нав заряд пур кардан дар мисоли қатори нодуруст дида мешавад. Агар зарраи золи Ag-ро, ки зарядаш манфӣ аст, илова кардани электролитҳои ионҳои ду валентна, ки гидрат оксидҳояшон кам ҳалшаванда мебошанд ба монанди Cd, руҳ ё ин, ки магний бо миқдори зиёди NaOH ҳодисаи аз нав заряд пур кардани мусбат ба амал меояд. Лекин бо илова кардани $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ бо миқдори зиёди NaOH ба амал оварда намешавад, чунки ҳалшавандагии $\text{Ba}(\text{OH})_2$ нисбат ба $\text{Cd}(\text{OH})_2$ чандин маротиба зиёд мебошад.

Антогонизм ва синергизми электролитҳо

Ҳодисаи антогонизм ва синергизмро ба воситаи электролитҳо ҳангоми коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ мушоҳида кардан мумкин аст. Донишҷуи ин ҳодиса, яъне антогонизм ва синергизм ҳангоми коагулятсия дар техника аҳамияти калони амалӣ дорад. Барои он, ки ҳангоми гузаронидани коагулянтсия якҷанд коагулянтҳоро истифода мебаранд. Ҳангоми коагулянтсияи золҳо бо ёрии омехтакунии ду электролит ба амал омадани се ҳодиса мушоҳида карда мешавад.

I. Аддитивност таъсири электролитҳо мустақилона мебошад, яъне ба ҳамдигар таъсир намекунанд ҳар кадомашон гӯё, ки дар алоҳидагӣ таъсир мекарда бошад. Дар расми (IX.13) антогонизм ва синергизми электролитҳо нишон дода шудааст.



Расми IX.13. Таъсири антогонизм ва синергизм доштани электролитҳоро ифода менамояд: 1 — таъсири аддитивноқӣ доштани электролитҳо; 2 — ҳодисаи мавҷуд будани антогонизми электролитҳоро нишон медиҳад; 3 — ҳодисаи ба амал омадани синергизмро нишон медиҳанд

II. Антогонизми электролитҳо (2) электролитҳои ҳамроҳ кардашуда аст, ки бо якдигар муқовимат мекунанд. Барои ҳодисаи коагулянтсияро ба амал овардан каме зиёдтар электролит нисбат ба миқдоре, ки остонаи коагулянтсия сарф карда мешавад нидохтан лозим аст, ки аз рӯи қоидаи аддитивност талаб карда мешавад.

III. Синергизм электролитҳо (3), электролитҳое, ки ба ҳамдигар ёрдам мерасонанд. Барои ба амал овардани ҳодисаи коагулятсия нисбат ба останаи коагулятсия аз рӯи қоидаи аддитивнокӣ миқдори ками электролитҳо талаб карда мешавад.

Барои фаҳмонидани таъсири электролитҳое, ки қобилияти онтогонистӣ доранд, назарияҳои зиёд мавҷуд мебошанд. Аз рӯи назарияи Свену, Одену, Гошу ва Дхару, инчунин Кройту ҳодисаи антогонизми коагулянтҳо чунин фаҳмонида мешаванд, ки барои коагулятсия истифода бурдани омехтаи электролитҳо яке аз ионҳои электролит бо заряди зарраи коллоидӣ як хела заряд дошта мумкин қиммати ζ -потенциалро зиёд кунад, ки ин ба устувории система оварда мерасонад.

Мутобик шудани золҳо ба таъсири электролитҳо

Таҷриба нишон медиҳад, ки ҳангоми ба системаҳои коллоидӣ тадричан ҳамроҳ кардани электролитҳо, нисбат ба он ки ҳамон миқдор электролитро яку якбора ба системаҳои коллоидӣ ҳамроҳ кардан камтар сарф мешавад. Гӯё, ки системаҳои коллоиди бо ин электролитҳо мутобик шуда бошанд, ки ҳодисаи коагулятсия ба амал намеояд. Аз ҳамин ҷо ин ҳодисаро мутобик шудани золҳо номида шуда аст. Мушоҳида карда мешавад, ки мутобик шудани золҳо ҳангоми бо тадрич ҳамроҳ кардани электролитҳо барои коагулятсияро ба амал овардан нисбат ба он ки якбора ҳамроҳ карда мешавад камтар сарф мешавад. Роҳҳои гуногуни фаҳмонидани манфӣ ва мусбат мутобик шудани системаҳои коллоидӣ мавҷуд мебошад. Мувофиқи яке аз назарияҳои кӯхнатарини мутобикшавии мусбат ин ҳангоми пай дар пай такшоншавии зарраҳои коллоидӣ, ки дар натиҷаи агрегатсия шудани зарраҳо дар сатҳи ҳудашон электролитҳои мустаҳкамкунандаро (стабилизаторҳо) адсорбсия намуда, дар натиҷа дар байни митселлаҳои ҳосилшуда консентратсияи маҳлули мустаҳкамкунанда кам мешавад ва ҳодисаи коагулятсия ба амал меояд. Консентратсияи электролит барои пурра коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ дар система ба тарикқи иловагӣ нисбат ба тадрич якбора ҳамроҳ кардани электролитҳо зиёдтар лозим меояд. Гоша ва Дхар мусбат мутобик шудани

дар натиҷаи суст адсорбсия шудани ионҳои якхела заряд дошта ба зарраҳои коллоидӣ, ки ба калон шудани заряди онҳо сабаб шуда буд ва ин ба устувории зол таъсир расонида метавонад. Аммо таҷрибаҳои ҳастанд, ки ҳангоми коагулятсия адсорбсияи ионҳои, ки зарядаш ба заряди зарраҳои коллоидӣ якхела мебошанд бисёр ҳам кам воқеахуранд. Барои ҳамин ақидаҳои Гош ва Дҳар заминаҳои воқеии бисёр кам доранд. Бинобар ҳамин, бо ин ақида кам аҳамият дода мешавад. Ба ҳодисаи мутобиқ шудани золҳои ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳои В. Н. Крестинский тамоман ақидаҳои дигар дорад. Вай меғӯяд, ки мутобиқшавии мусбат ва манфии золҳои ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо дар натиҷаи дар системаҳои коллоидӣ ба амал омадани тағйиротҳои кимиёвӣ мебошанд.

Мисол ҳодисаи мусбат мутобиқ шудани золи оҳан ҳангоми таҷҳамроҳ кардани маҳлули HCl бо гидроксиди оҳан ҳамчун коагулянт, бо монанди маҳлулҳои индефферентӣ таъсир мекушанд. Аммо ҳангоми оҳиста ҳамроҳ кардани маҳлули HCl ҳамчун коагулянт бо фазаи дисперсӣ ба реаксияи кимиёвӣ дохил шуда FeCl_3 ҳосил мешавад.



Ба ҳамин восита консентратсияи фазаи дисперсии камшуда ба яку якбора консентратсияи намаки хлориди оҳан, ҳамчун маҳлули мустаҳкамкунанда зиёд мешавад ва устувории зол ҳам мусфозад. Мувофиқи ақидаи В. Н. Крестинский манфӣ мутобиқ шудани золҳои ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо баръакси миқдори маҳлули мустаҳкамкунанда кам ва консентратсияи фазаи дисперсӣ зиёд мешаванд.

Мисол: манфӣ мутобиқ шудани золи оҳан ҳангоми ҳамроҳ кардани ишқорҳо ба амал оварда мешавад. Яъне ишқор бо маҳлули мустаҳкамкунанда ба реаксияи кимиёвӣ дохил шуда, миқдораш кам шуда, аммо консентратсияи фазаи дисперсияш бинад зиёд мешавад. Ҳодисаи мутобиқшавии золҳои ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо аз нигоҳи назарияи физикӣ устувории коагулятсионии хело хуб фаҳмонида мешаванд. Бо зиёд шудани консентратсияи электролит монети энергетикӣ дар роҳи наздик шудани зарраҳои коллоидӣ, ки ҳалал мерасонад,

кам шуда, имконияти ба ҳамдигар пайваст шудани онҳо пайдо шуда, агрегатҳои калон ҳосил мешаванд, ки ба коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ мусоидат мекунад. Хулосаи умумии ин ки агар ҳангоми коагулятсия ягон ҳодисаи иловагӣ пайдо нашавад, онҳо на мутобиқшавии мусбат ва манфӣ ба амал намеояд. Дигар карда гуем сабаби пайдошавии мутобиқшавии манфӣ дар он аст, ки ҳангоми ҳамроҳ кардани электролит бо тадриҷ қисмҳои аввал бисёртар ба зол нисбат ба он, ки ҳамон миқдорро яку якбора илова карда шавад бисёртар таъсир расонида метавонад. Чунки ҳар қисми алоҳидаи илова кардашудани электролит бо золе, ки структурааш тағйир ёфтааст ва дар ҳолати аз ҳад ноустувортарин қарор доштани миқдори ками электролит ба амал оварда метавонад.

Муҳофизати зарраҳои коллоидӣ ва сенсibiliзатсия

Системаи муқаррари коллоидӣ бо таъсири электролитҳо бисёр ҳасос мебошанд. Аммо ҳангоми зиёд ҳамроҳ кардани пайвастаҳои моддаҳои калонмолекула дар сатҳи зарраи коллоидӣ адсорбсия шуда, қабати адсорбсионӣ ҳосил мешаванд, ки устувории онҳоро зиёд мекунад.

Ҳамин ҳодисаро муҳофизаткунии зарраҳои коллоидӣ меноманд. Моддаҳое, ки қобилияти муҳофизат кардани зарраҳои коллоидиро доранд инҳо шуда метавонанд: сафедаҳо, ангишторҳо, пектинҳо ва барои ситемаҳои коллоидӣ ба ғайр аз инҳо каучук ҳам шуда метавонад. Ҳама вақт ин моддаҳоро муҳофизаткунандаи зарраҳои коллоидӣ меноманд. Дар ҳақиқат ин моддаҳоро ҳамин ҳел хондан нодуруст мебошад. Лекин таърихан ин моддаҳоро ҳамин ҳел меноманд. Моддаҳои муҳофизаткунанда ҳангоми ба золҳо ҳамроҳ кардан ҳосиятҳои маҳлулҳои моддаҳои калонмолекуларо гирифта метавонанд. Дар иштироки маҳлулҳои моддаи калонмолекула золҳои концентрониди ҳосил карда намешаванд. Аммо онҳоро дар иштироки моддаҳои муҳофизаткунанда буғронӣ намуда аз сари шир дар ҳалкунанда ҳал намуда, золҳои концентрониди ҳосил кардани мумкин аст. Ҳаракатнокии электрофоретикии зарраи коллоидӣ, ки моддаи муҳофизаткунанда адсорбсия шуда ба ҳаракатнокии

электрофоретикӣ зарраи моддаи калон молекула баробар аст. Дар охир зарраҳои коллоидӣ, ки бо маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула пӯшонида шудааст, ба қоидаи Шултс-Гади итоат намекунанд ва дар маҳлул молекулаҳои онҳо монанд ба зарраҳои коллоидӣ рафтор мекунанд. Чӣ қадар маҳлули электролит барои тақсон кардани моддаҳои калонмолекула лозим бошад, ҳамон миқдор электролит барои тақсон кардани зарраи коллоидие, ки бо маҳлули моддаҳои калонмолекула пушида шудааст, kifоя мебошанд. Муҳимаш ҳамин, ки золи муҳофизатшуда дар мавриди тоза буданаш бо реагенти тақсонкунанда индифферент буда, аммо дар ҳолати муҳофизат карда шуда бошад тақсон мешаванд. Ҳамин тавр ба золе, ки бо желатина муҳофизат карда шудааст маҳлули танид дохил кунем устуворнашро гум карда, яъне бо танид ба реаксия дохил шуда, моддаи камҳалшаванда ҳосил мекунад. Аммо золҳое, ки бо желатина муҳофизат карда нашудааст, танидҳо ба вай таъсир карда наметавонанд. Барои таъсири моддаҳои калонмолекулаи гуногун маълумот додан, Зигмонди воҳиди адади тиллоиро пешниҳод намудааст. Воҳиди адади тиллогӣ гуфта, адади миллиграмми моддаи калонмолекулаи ба 100 мл золи сурхи тилло ҳимроҳ карда шударо мегӯянд, ки ҳангоми ба система дохил кардани 1 мл маҳлули 10 %-и NaCl вайро аз кабудишавӣ нигоҳ дошта тавонад. Ҳамин тариқ ҳосил кардани ададҳои тиллоӣ шартӣ буда, барои таъсири муҳофизати моддаҳо аз гуногунии дисперснокии золҳо вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула, РН-и система ва омилҳои дигар гузаронида мешаванд воқеиста мебошанд. Дар бисёр мавридҳо таъсири муҳофизати моддаҳои калонмолекуларо муайян кардан ба ҷои золи тилло маҳлулҳои коллоидӣ, нукра, рангҳо, конго рубин, гидрооксиди оҳан ва ғайраҳо истифода бурда мешаванд. Дар ин ҳолат воҳиди нукрагӣ, рубинӣ, оҳанӣ ва ғайра ҳонда мешаванд. Дар шартҳои IX.8 қиматҳои ин ададҳо барои як қатор моддаҳои муҳофизаткунанда оварда шудааст.

Механизми таъсири моддаҳои муҳофизаткунандаро дар боло хотиррасон карда будем, ки дар ҳалқаи зарраи коллоидӣ моддаи калонмолекула қабати адсорбсионӣ ҳосил мекунад. Таҳлилҳои микроскопи электронӣ дар расмҳои онҳо ҳалқаи

зарраҳои коллоидӣ ва ҳосил шудани кабати муҳофизати адсорбсионии метилселюлозаро дар атрофи зарраҳои полистиралӣ, ки ғафсиаш 70–100 Å мебошанд, дида мешаванд.

Ҷадвали IX.8. Таъсири муҳофизати моддаҳои калонмолекула барои золҳои гуногун

Моддаҳои муҳофизат кунанда	Ададҳо					
	Тилло	Нукрагӣ	Рубинӣ	Оханӣ	Сульфатӣ	Баронилиберлинӣ
Желатин	0,01	0,035	2,5	5	0,00012	0,05
Гемоглабин	0,03–0,07	—	0,8	—	—	—
Гуммиарабик	0,5	1,25	—	25	0,024	5
Декстринг	20	100	—	20	0,125	250
Казеинат натрия	0,01	—	0,4	—	—	—
Крахмали картофел	20	—	20	—	—	—
Сапонин	115	35	—	115	0,015	2,5
Сафедии тухм	2,5	1,5	2,0	15	0,025	25

Муҳофизати зарраҳои коллоидӣ ҳангоми тайёр намудани моддаҳои доруворӣ васеъ истифода бурда мешаванд. Дар организмҳои инсонҳо бисёр вақтҳо зарурияти доруҳоро дар намуди хокаи майдакардашуда гузаронидан пайдо мешавад. Чунки дору ба организмҳои одам як хела ва як муддати муайяни вақт таъсир карда тавонад. Барои ҳамин доруҳое, ки дар шакли коллоидӣ мебошанд бо воситаи моддаҳои калонмолекула муҳофизат карда мешаванд. Ба сифати мисол ҳамин гуна модда маҳдудли коллоидӣ дисперсионии баланддоштаи суспензияи нукра, ки бо сафедаҳои муҳофизат карда шуда, дар тиб бо номи колларгол маълум аст, истифода бурда мешавад. Дар бисёр мавридҳо ҳангоми микдори ками моддаҳои калонмолекулаҳоро бо системаҳои коллоидӣ ҳамроҳ кардан вай зарраи коллоидиро муҳофизат накарда, баръакс ба сенсibiliзатсия, яъне кам кардани остонаи коагулятсияи зол нисбат ба золе, ки моддаҳои калонмолекула ҳамроҳ карда нашудааст, ёрдам мерасонад. Агар моддаи калонмолекулае, ки ба система ҳамроҳ карда шуда, бо заряди коллоидӣ муқобилзаряд бошад, он гоҳ сенсibiliзатсияе, яъне

он омилҳои коагулятсия шуда метавонад, суръаташро метезонад. Аммо ҳодисаи сенсбилизатсия ҳангоми як хела будани зариҳои зарраҳои коллоидие, ки адсорбсия шудааст, китъаҳо зарраҳои гуногун дорад, гуё ки зарраҳои коллоидро бо ҳамдигар ширеш мекунад. Дар натиҷаи он агрегатҳо ҳосил шуда, коагулятсияро ба амал меоранд.

9.9. ГЕТЕРОКОАГУЛЯТСИЯ ВА КОАГУЛЯТСИЯ ДАР БАЙНИ КОЛЛОИДҲО

Ба ғайр аз коагулятсия ё ин ки флокулятсия, зарраҳои коллоидӣ ба ҳамдигар часпида, ба агрегатҳои калон (гомокоагулятсия) мубаддал мешаванд, дар амалия бисёр вақтҳо раванди ба ҳамдигар пайваст шудани зарраҳои гуногун заряднокро ё ин, ки ба зарраҳои коллоидӣ ҳосил шуда ҳамроҳ кардани зарраҳои коллоидие, ки сатҳи дигар доранд (гетерокоагулятсия) ҳосил мешаванд. Ҳодисаи гетерокоагулятсия, барои гузаронидани зарраҳои дигар дар сатҳи матоъҳо, рангҳо ва ширеш кардан истифода бурда мешаванд. Гетерокоагулятсия ҳангоми пайваст шудани ду зарраи коллоидии андозааш майда ва табиаташон гуногун, ки аз ҳамдигар фарқи калон доранд, суспензия ё ин, ки эмулсия ҳосил мекунанд. Мувофиқи тасаввуроти С. И. Соколов ва С. С. Вокутский сабаби ба амал омадани гетерокоагулятсия дар он аст, ки ҳангоми ҳамроҳ кардани зарраҳои коллоидии бегона ба системаи коллоидӣ ионҳои маҳлули мустаҳкамкунанда, дар сатҳи ионҳои бегона адсорбсия шуда, устувории системаи коллоидиро вайрон мекунад. Ба зариҳои коллоидии бегона пайваст шуда, гетерокоагулятсияро ба амал меорад.

Ҳодисаи дар якҷоягӣ коагулятсия шудани ду зарраи коллоидӣ, ки зарядҳои гуногун доранд, бо ҳамдигар пайваст шуда, ҳодисаи гетерокоагулятсияро ба амал меорад. Ҳодисаи якҷоя коагулятсия шуданро дар соли 1897 олимони Пиктон ва Линдер пурра омӯхта чунин пешниҳод менамоянд, ки ду фазаи дисперсия, ки зарраҳои коллоидиашон зарядҳои гуногун доранд ва то ҳанӯз ҳамин тавр микдоран интиҳоб кардан мумкин аст, ки ҳангоми бо ҳамдигар часпидани зарядҳояшон ҳамдигарро пурра ҷуфтон карда тавонанд. Дар натиҷаи таъсири қувваҳои ҷозибаи

бо ҳамдигар часпида гетерокоагулятсия мешаванд. Пиктон ва Линдер дар корҳои таҳқиқотиашон хотиррасон намуданд, ки гетерокоагулятсия золҳои зарраҳои коллоидеро, ки зарядҳои электрикиро якхела мегузaronанд, ба амал оварда метавонанд. Ба фикри Б. В. Дерягин назарияи умумии бо ҳамдигар таъсир кардани зарраҳои коллоидии гуногун заряднокбуда бо назарияи гомокоагулятсия монанд буда, дар раванди гомокоагулятсия дар золҳои зарядашон гуногун ба ҳамдигар часпида монанди раванди гомокоагулятсия ба амал омада метавонад. Назарияи гетерокоагулятсияи Б. В. Дерягин бо омилҳои ки аз таҷриба гирифта шудааст, тасдиқ менамояд. Инчунин вай ҳодисаи ба таъсир гурӯҳӣ коагулятсия шудани маҳлулҳои коллоидиро, ки дар омехтаҳо якҷанд зарраҳои коллоидии гуногунзаряднок иштирокдоранд, зарраҳои коллоидӣ бо ҳамдигар часпида гетерокоагулятсия мешаванд.

Аз рӯи назарияи дигар коагулятсияи зарраҳои аэрозол дар натиҷаи таъсири қувваҳои ҷозибаи гидродинамикӣ дар байни зарраҳо дар майдон устуворӣ ба амал оварда мешаванд. Агар мо ин саволро пурратар таҳлил карда бароем, дар он маврид зарраҳои аэрозол бо суръати тез, нисбатан параллелӣ будан ва ба як тараф ҳаракат кунанда ба амал омада, ултрасадоро барои пароканда кардани туманҳои, ки ҳангоми истеҳсоли кислотаи сулфат пайдо мегардад истифода бурда мешаванд. Дар замони ҳозира дар истеҳсолот барои тақсон кардани аэрозолҳои ақиббӯҳои махсусе ҳастанд, ки қобилияти истеҳсолашон анӣ 100 м³ мебошанд. Ба ҳамаи ин нигоҳ накарда барои коагулятсия зарраҳои бисёр ҳам хурди туман, ки коагулятсия намешаванд, ултрасадо истифода бурда мешавад. Камбудии дигари ултрасадо дар он аст, ки дар аэрозолҳои концентратсияи фазаи дисперсияшон бисёр ҳам кам зарраҳояш коагулятсия намешавад. Як қатор усулҳои пароканда кардани аэрозолҳои атмосферӣ, ба монанди туман ва абрҳо дар асоси коагулятсияи зарраҳои маълум мебошад. Аҳамияти амалии ин усулҳо дар ҳолати кишлоқ бисёр ҳам калон мебошад. Дар раванди коагулятсияи ҷудо кардани зарраҳои фазаи дисперсии аэрозолҳои атмосферӣ дар намуди борон ва барф ба амал меоянд. Усули коагулятсияи

аэрозол ҳам барои паҳн кардани абрҳо дар ҳавои аэрозолҳо ва-
сеъ истифода бурда мешаванд.

9.10. ТАЪСИРИ ОМИЛҲОИ ФИЗИКӢ БА ҲОДИСАИ КОАГУЛЯТСИЯ

Коагулятсия ин ҳодисаи муқаррарӣ буда, дар натиҷаи таъсири электролитҳо ба амал оварда мешавад. Дар техника ҳангоми пайдо шудани зарурат аз коагулятсия системаҳои коллоидӣ истифода бурда мешавад. Аммо коагулятсия бисёр бо усули физикӣ: таъсири механикӣ ба системаҳои коллоидӣ, гарм ё ин ки хунук кардани золҳо, сероб ё ин ки консентронидани системаҳои коллоидӣ ба амал оварда мешаванд. Коагулятсия инчунин бо таъсири рӯшноӣ, нурҳои ултрабунафш, рентгенӣ, нурҳои радиоактивӣ, дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ин ултрасадоҳо ба амал оварда мешавад. Ҳангоми муддати дароз нигоҳ доштани системаҳои коллоидӣ дар натиҷаи қуқнашавӣ худ аз худ ба қисмҳо тақсим мешаванд. Мутаассифона механизми ба амал омадани коагулятсия бе иштироки электролитҳо ҳоло бисёр ҳам кам омӯхта шудааст. Бешубҳа ҳама тарафа омӯختани ҳодисаи коагулятсия ва дар бораи механизми коагулятсия ҳулосаи дуруст баровардан аҳамияти калон дорад. Барои ҳамин ба тариқи кӯтоҳ омилҳои физикиеро, ки ба механизми коагулятсия таъсир мерасонад, дида мебароем.

Худ аз худ коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ

Ҳангоми муддати дароз нигоҳ доштани системаҳои коллоидӣ, тақсимшавии он дар натиҷаи тағйир ёфтани таркиби кимиёвии он, ё ин ки дар натиҷаи эффекти ба ҳамдигар бархурдани зарраҳои коллоидӣ ба вайроншавии онҳо оварда мерасонад. Ҳуд аз худ вайроншавии зол аз шароити нигоҳ доштани онҳо ҳам вобастагӣ дорад. Мисол, ҳангоми дар зарфҳои кушод нигоҳ доштани золи сулфиди симоб тез ба вайроншавӣ дучор мегардад. Чунки дар зарфҳои кушод аз таркиби он моддаи му-

стаҳкамкунандаи гидрогенсулфид тез бухор шуда, ба устувории агрегатии зол, яъне вайрон шудани он, коагулятсияро ба амал меорад. Ҳангоми нигоҳ доштани золи сулфиди симоб дар зарфҳои пӯшида ва то сарпушаш пур карда шуда, золи сулфиди симоб вақтҳои дароз бе тағйир нигоҳ дошта мешавад. Оғро ҳамин тавр фаҳмидан мумкин аст, ки дар ин гуна шароитҳо электролитҳо ҳам бо золҳо ба реаксияи кимиёвӣ дохил шуда, хемосоробсия шуда, гомокоагулятсия мешаванд. Дар ҳоли митселлаи $\{m(\text{HgS}) \cdot n\text{SH}^{-(n-x)} \text{H}^+\}$ XH^+ оҳиста-оҳиста ба системаи устувор табдил меёбад. $\{m(\text{HgS}) \cdot n\text{HgS}_2^{2-} \cdot 2(n-x) \text{H}^+\}$ 2XH^+ .

Бо таъсири механикӣ ба амал омадани коагулятсия

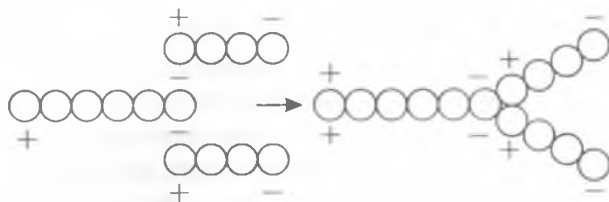
Бо суръати баланд омехта кардан ва инчунин ҳангоми бо воситаи кубурҳо бо фишори баланд фиристодан ва ғайра сабаби ба амал омадани коагулятсия дар маҳлулҳои коллоидӣ шудн метавонад. Ҳангоми таъсири механикӣ системаҳои коллоидиро аз ҳолати мувозинатӣ баровардан ва баланси адсорбсионии маҳлули мустаҳкамкунандаро дар сатҳи зарраҳои коллоидӣ вайрон кардан таъсири байни ҳамдигарии зарраҳои коллоидӣ зиёд шуда, коагулятсия ба амал меояд. Исботи механизми бо ин усул коагулятсия шудан дар он мушоҳида карда мешавад, ки ҳангоми чудо карда гирифтани коагулянте, ки бо роҳи механикӣ ҳосил шудааст, миқдори маҳлули мустаҳкамкунанда дар таркиби коагулянт нисбат ба коагулянте, ки дар натиҷаи таъсири электролитҳо ҳосил карда шудааст камтар мебошад. Аммо системаҳое, ки аз таъсири механикӣ коагулятсия шуда нисбат ба он системаҳое, ки дар натиҷаи таъсири электролитҳо коагулятсия шудаанд, устувортар аст.

Маълумотҳое ҳастанд, ки дар натиҷаи вақтҳои зиёд нигоҳ доштани системаҳои коллоидӣ онҳо устувор мешаванд, яъне кӯҳнашавии золҳо устувории онҳоро зиёд мекунад. Алоқамандӣ дар байни ин омилҳо бараъло маълум аст, ки устувории механикӣ аз як тараф ва аз тарафи дигар устувории лиозолҳои ба электролитҳо аз нигоҳи сохти кабати дучандаи электрикӣ до

штанишон муайян карда мешаванд. Коагулятсияи системаҳои коллоидӣ дар натиҷаи лаппишҳои майдони ултрасадоҳо ба амал оварда мешавад. Бо ин, усул ба амал овардани коагулятсия дар техника аҳамияти калон дорад. Мисол, ҳангоми ҳосил кардани ҷамираҳои гуногун, бетонҳо ва системаҳои дигар васеъ истифода бурда мешаванд. Мисоли дигар. Ҳангоми бо усул лапонида (вибрация) омехта кардани бетонҳо ва дар структура коагулятсияи пештараро вайрон кардан ҷоришавии омехта зиёд шуда, бо бисёр қолаби рехташударо пур карда, дар натиҷа структураи кристаллизатсионии мустаҳкам ҳосил мешавад.

Коагулятсия дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ

Аз давраҳои қадим олимон мушоҳида карда буданд, ки дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ ба золҳо ва суспензияҳо ба вайроншавии структураи онҳо ва инчунин ҳосилшавии занҷири ҷамираҳои коллоидӣ оварда мерасонад. Махсусан таъсири майдони электрикӣ ба эмулсияҳо хос мебошанд. Чунки эмулсияро барои бе об гардонидани нафтҳо ва аз таркиби обҳои саноатӣ баровардани равғанҳои минералӣ ба таври васеъ истифода бурда мешаванд. О. Гусяров, И. С. Лавров ва И. Ф. Ефремов дар бораи таъсири ҷараёни электрикӣ доимӣ ва тағйирёбанда ба шити каучуки синтетикӣ ва ба майда кардани зарраҳо дар маҳлули ду маротиба аз андозаи худ зарраҳо ба ҳамдигар кашида шуда дар натиҷа агрегатҳои структураи хатидошта ҳосил мешаванд. Ин таҷрибаҳо моро ба чунин хулосаҳо овард, ки дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ зарраҳо бо як тартиби муайян коагулятсия мешаванд. Гарчанде ки таъсири қувваҳои майдон як хела набуда зарраҳо ориентатсия шуда, агрегат ҳосил шудааст коагулятсия мешаванд. Ҳосил шудани занҷири зарраҳо дар расми IX.14. нишон дода шудааст.



Расми IX.14. Таъсири байниҳамдигарии зарраҳои қутбнок ва ҳосилшавии агрегатҳои занҷирӣ

Сохти дентритӣ, яъне структураи шохадор ҳосил мешаванд, ки ҳангоми идора кардани майдони электрикӣ, яъне қатъ кардани майдони электрикӣ бо тартиб зарраҳои дар майдони электрикӣ буда ва на он қадар энергияи потенциали калондошта, структураи агрегатҳо вайрон шуда, ба қисмҳо тақсим мешаванд. Дар қорҳои таҳқиқотӣ солҳои охир И. С. Лавров нишон додааст, ки на он қадар шиддатнокии майдони электрикӣ дар суспензияҳои оби полиакрилнитрил бо равиши қувваҳои майдон ориентатсия шуда, агрегат ҳосил карда коагулятсия мешаванд.

Коагулятсияи маҳлулҳои концентронида ва серобкардаи коллоидӣ

Дар бисёр мавридҳо коагулятсияро ҳангоми серобкунии маҳлулҳои коллоидӣ чунин фаҳмонидан мумкин аст. Яъне ҳангоми серобкунии ионҳои маҳлули мустаҳкамкунанда аз сатҳи зарраи коллоидӣ десорбсия шуда, ба муҳити дисперсӣ мегузарад, ки ин ба камшавии заряди зарраи коллоидӣ оварда мерасонад ва ионҳои маҳлули мустаҳкамкунанда, мумкин гидролизи мешаванд, ки дар натиҷаи он устувории зарраи коллоидӣ кам шуда, коагулятсия мешаванд. Ҳангоми зиёд кардани консентратсияи маҳлулҳои коллоидӣ ҳодисаи коагулятсияро фаҳмонидан душвор мебошад. Дар ҳақиқат ҳангоми буғронӣ кардани золҳои обӣ, ки дар таркибаш маҳлулҳои электролитӣ мавҷуд ҳаст, консентратсияи баланд шуда, ба устувории системаи коллоидӣ таъсир мерасонад. Аммо таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки коагулятсияи золҳои обӣ ҳангоми филтратсия кардан бе таъсир

қолани муҳити дисперсӣ зиёд шуда, дар навбати худ таъсири ҷунваҳои ҷозибавӣ байни зарраҳо зиёд шуда, коагулятсия мешавад. Бисёр муҳаккиқон дар он ақида мебошанд, ки ҳангоми зиёд кардани консентратсияи маҳлулҳои коллоидӣ миқдори зарраҳои коллоидӣ дар 1 см^3 зиёд шуда, ба ҳамдигар бархӯрдани зарраҳо зиёд мешавад ва коагулятсия ба амал меояд. Аммо зарраҳои таҳқиқоти дар солҳои охир гузаронидашуда нишон медиҳанд, ки эҳтимолияти бо ин усул зиёд кардани адади зарраҳои коллоидӣ дар 1 см^3 муваффақ шудан кам аст, чунки худ ба худ коагулятсия шудан дар ҳамаи мавриде мушоҳида карда мешавад, ки консентратсияи фазаи дисперсӣ аз ҳад зиёд бошад. Дар ин ҳолат миқдори зарраҳо дар 1 см^3 чунон зиёд мешаванд, ки барои худ аз худ тақшоншавии зарраҳо шаронти мувофиқ пайдо мегардад.

Коагулятсия ҳангоми гарм ва сард кардани маҳлулҳои коллоидӣ

Ҳангоми то ба ҳолати ҷӯшидан гарм кардани маҳлулҳои коллоидӣ ҳолати устувории агрегатии он кам тағйир меёбад. Дар баъзе ҳолатҳои алоҳида гарм кардан ба ҳолати устувории агрегатии онҳо таъсир карда метавонад. Яъне кам мешаванд. Ойро чунин фаҳмонидан мумкин аст, ки ҳангоми гарм кардан дисперсияи маҳлули мустаҳкамкунанда аз сатҳи зарраҳо ба амал меояд. Инчунин дар вақти гарм кардан ҳаракати броунии зарраҳои коллоидӣ зиёд мешаванд, ки ҳардуи ин омилҳо монеаи энергетикӣ ба ҳамдигар бархӯрдани зарраҳоро зиёд мекунад ва дар натиҷа коагулятсия ба амал меояд. Сард кардани золҳои обӣ то нуқтаи яхшавии онҳо ба ҳолати устувории агрегатияшон кам таъсир карда метавонад. Баръакс ҳангоми сард кардани онҳо ба худ мубаддал мегарданд, ки ин ба коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ таъсир мерасонад. Агар золҳои обӣ аз ҳарорати ях шуданиашон пасттар сард карда шаванд, суръати коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ меафзояд. Аз нигоҳи ақидаҳои Лоттермозер ба суръати коагулятсия на танҳо ҳарорати гарм кардан таъсир расонида метавонад, балки ҳангоми сард кардани он ба

кристаллизатсия шудани он ба амал меояд, ки ба як массаи калони кристаллӣ мубаддал мешавад. Лоттермозер ҳамин тағир мешуморад, ки ҳангоми яхкунии об дар байни зарраҳои коллоидӣ кристаллҳои об ҳосил мегардад, ки ҳаҷми калон ҳосил шуда, ба зарраҳои коллоидӣ фишор меорад ва зарраҳои фазои дисперсӣ фишурда шуда, деформатсия мешаванд ва дар натиҷа ба ҳамдигар часпида, коагулятсия мешаванд. Дар ин бора А. В. Думанский тамоман ақидаи дигар дорад. Вай мегӯяд, ки золи бо ях мубаддалшуда тадриҷан кристалли об ҷудо шуда дар натиҷаи он, маҳлули ба об мубаддал нашуда консентратсияи фазои дисперсӣ баланд шуда миқдори зарраҳои зол дар 1 см^3 зиёд шуда ба ҳамдигар бархурдани онҳо меафзояд ва барои коагулятсияро ба амал авардан ёрдам мерасонад. Думанский мушоҳидаҳои Зигмондро омӯхта ба чунин хулоса омадааст, ки системаҳои коллоидие, ки ях кунонида шудааст, аз ҷиҳати устувор будан бо таъсири электролитҳо нисбат ба золҳое, ки бо усули хушк кардан молекулаҳои обро аз вай ҷудо карданд, устувортар мебошанд.

ХОСИЯТҲОИ СТРУКТУРӢ МЕХАНИКИИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСӢ

Системаҳои коллоидӣ ва микрогетерогенӣ ба монанди дигар ҷисмҳо дорои хосиятҳои муайяни механикӣ, аз қабилӣ ҳиспаки ва дар бисёр ҳолатҳо ёзандагӣ, чандирӣ ва мустаҳкамӣ мебошанд. Ин хосиятҳо бисёртар дар системаҳои гуногун ба хосияти структуравӣ ва механикии онҳо алоқаманд мебошад. Дар намуди дигар ҳамаи ин хосиятҳоро дар маҷмӯъ реологӣ меноманд. Чи хеле, ки омӯзиши шохаҳои гуногун нишон медиҳад, ҳангоми дар намуди умумӣ гузаштани равандҳо вобаста аз нақт ҷисмҳо деформатсия мешаванд, ки инро реология ҳам меноманд. Ҳамаи системаҳои дисперсии коллоидӣ ва микрогетерогенӣ, ки дар фасли аввал шинос шуда будем, ба системаҳои ҷид ва алоқаманд дисперсӣ тасниф карда мешаванд.

Агар муҳити дисперсӣ моеъ бошад, он гоҳ ҳосилшавии системаҳои тағйирёбанда, ки зарраҳои алоҳидаи онҳо ба ҳамдигар ҷид намуди аморфӣ пайваست шудаанд, сохти муайяни структурӣ надоранд. Бешубҳа ин гуна пайвастагӣҳо ба қадом сабаб, ки пурра ба охир нарасидааст ва дар ҳолатҳои агрегатҳои номатом дар шакли пора-пораи тур монанд ва ба системаҳои концентрониди коллоидӣ барои структураи коагулиятсионӣ ҳосил шудани фазаи дисперсӣ таъсири қалон мерасонанд. Дар системаҳои озоди дисперсӣ зарраҳои коллоидӣ ба ҳамдигар дар алоқамандӣ нестанд ва ягон намуди агрегат дар системаи ҳосил шуда наметавонад. Зарраҳои коллоидӣ аз якдигар озодона арзи вуҷуд дошта метавонанд ва дар ин гуна шароит ҳаракати Броуний имконпазир мебошад. Чунон ки маълум аст, ҳангоми ба система дохил кардани мустаҳкамкунанда вай ба ҳамдигар таъсир кардани зарраҳои коллоидиро имконият намедиҳанд, вале дар натиҷаи таъсири қувваҳои ҷозибавӣ байни молекулавӣ мумкин аст, ки концентрасияи критикӣ зиёд шавад, ки ин алоқамандиро дар байни элементҳои структуравӣ зиёд мекунад, ва ин ба зиёдшавии ҳаспакии система оварда мерасонад.

Дар системаҳои дисперсӣ концентратсионии алоқамандии фазаи дисперсӣ барои ҳосил шудани структураи гел таъсири калон мерасонад. Бешубҳа ингуна системаҳоро бо миқдори ками концентратсияи фазаи дисперсии гел ҳосил кардан мумкин аст, ба шарте ки зарраҳои коллоидии ҳосилшуда анизодиметрикий бошанд. Мисол ҳангоми ҳосилшавии золи панчоксидаи ванади (V_2O_5) ки зарраҳои коллоидии ҳосилшуда анизодиметрикий мебошанд. Барои ҳосил кардани гел, ки 0,01% V_2O_5 -ро ташкил медиҳад, кифоя мебошанд. Дар системаҳои озоди дисперсӣ, зарраҳои коллоидӣ ба ҳамдигар таъсир намекунанд ва аз ҳамин сабаб часпакии кам дошта, ҳосияти нағз қорӣ шудан доранд. Инчунин бо гузаштани вақт дар натиҷаи таъсири ками механикий тағйир ёфта меистанд. Барои ҳамин ин гуна системаҳо бо қонунҳои, ки муҳити тоза риоя мекунанд, қабулшаванда мебошанд. Лекин нисбат ба муҳити тозаи часпакӣ ингуна системаҳо зиёдтар мебошад. Дар муқоиса бо системаҳои алоқамандии дисперсӣ, бо системаҳои озоди дисперсии ки таъсири байни зарраҳо зиёдтар аст, аз ҳамин сабаб ҳосияти гел ҳосил шудан ба ҳосияти моддаҳои сахт монандӣ дорад. Аммо аз сабаби он ки дар байни зарраҳои коллоидӣ алоқамонандии мустаҳками вучуд надорад, дар натиҷа андаке таъсири беруна вайрон шудани система қобилияти қорӣ шуданро пайдо мекунад.

Моеъҳое, ки сохти структуравӣ доранд дар байни системҳои дисперсӣ озод ва алоқаманди ҷойгир шуда, ҳатман ҳосияти реологӣ доштани худро нишон медиҳанд.

Ин гуна системаҳо қобилияти қорӣ шудан доранд, аммо қонунҳои барои моеъҳое, ки сохти муайяни структуравӣ надоранд, иттиҳоди намекунанд. Ба ҳосиятҳои реологии системаҳои коллоидӣ ба ғайр аз он ки фазаи дисперсӣ ҷӣ гуна дар системаи тақсим шудааст ва омилҳои дигаре, ба монанди табиати фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ дар иштироки мустаҳкамкунанда таъсири калон расонида метавонад. Чунки аз ин омилҳои табиати фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ аз шиддати таъсири қувваҳои байни зарраҳои худӣ фазаи дисперсӣ ва молекулаҳои ҳалкунанда вобастагӣ дорад.

Ҳосияти реологи системаҳои коллоидиро омӯхта, чи тағйир хусусиятҳои ҳосилшавии сохти структураи онро муайян кардан

метавонанд. Дониستاني сохти реологии системаҳои коллоидӣ аз ҷиҳати амалӣ аҳамияти калон дорад.

Он гоҳ мо сохт ва хосиятҳои механикӣ доштани системаҳои муҳими коллоидиро, ба монанди замин, қабатҳои хок, миҳлулҳои эмулсионӣ, рангҳо, хокҳо ва ғайраро чи гуна фаҳмонда метавонем. Системаҳои коллоидӣ ва микрогетрогенӣ, ба монанди ҷисмҳои дигар дорои хосиятҳои гуногуни механикӣ ҷиспакӣ, чандирӣ, қайиши, пластикӣ, мустаҳкамӣ ва ғайра мебошанд.

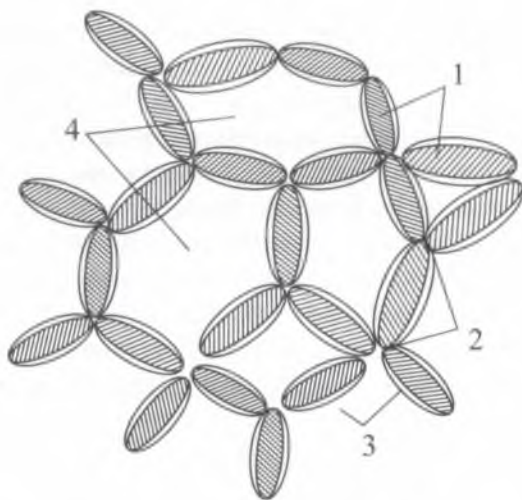
Хосияти ин гуна системаҳо бисёртар аз структураи вай, хосияти механикӣ, структурӣ ё ин ки ба таври дигар хосияти реологии модда ҳам меноманд, вобаста мебошад.

Дар чараёни омӯзиши моддаҳои гуногун ё ин ки дар намуни умумӣ тағйир ёфтани шакли ҷисм бо гузаштани вақт деформатсия шудани онро реология меноманд. Чихеле ки дар фасли диниал зикр шуд, ҳамаи коллоидҳо системаҳои дисперсӣ ва микрогетрогениро ба системаҳои дисперсӣ озод ва алоқаманд тиксим мекунад. Агар муҳити дисперсӣ моеъ бошад, он гоҳ системаҳои мобайнӣ, ки зарраҳои алоҳидаи коллоидӣ ба ҳамдигар дар намуди аморфӣ пайваست шудааст, структураи сохти мунандоштаро ҳосил карда наметавонад. Бо сабабҳои гуногун, ки дар шакли агрегатҳои алоҳидаи мулоими аморфӣ ҳосил мешаванд. Аз ин сабаб хосияти реологии системаҳои коллоидии зарраҳои озод ва алоқамандбуда ва инчунин системаҳои мобайнии намуди моеъгӣ ва муҳити дисперсионӣ доштаро дида мебароем. Структура ва хосияти механикии кафкҳо аз хосиятҳои дигари системаҳои моеъгӣ фарқи калон доранд. Аммо пеш аз он ки ба хосиятҳои реологии системаҳои моеъгӣ шинос шавем, зарур аст, ки ба тариқи кӯтоҳ дар бораи хосиятҳо ва структураи ҳамин гуна системаҳо маълумот дошта бошем.

10.1. ХУСУСИЯТҲОИ ХОСИ ҲОСИЛШАВИИ СТРУКТУРӢ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

Мувофиқи гуфтаҳои П. А. Ребиндер структураи системаҳои коллоидӣ ва микрогетрогенӣ бо коагулятсионӣ (тиксотропи-баргарданда) ва конденсатсионии-кристаллизатсионӣ

(барнагарданда-вайроншаванда) тақсим карда мешаванд. Ба намуди якум ҳамаи системаҳои дисперсие, ки аз ҷиҳати агрегативӣ ноустувор мебошанд дохил карда мешаванд. Ҳангоми коагулятсияи зарраҳои коллоидӣ ноустуворӣ тамоман нест мешавад, чунки омилҳои устувор нигоҳ доштани зарраҳои коллоидӣ (қабати дучандаи электрикӣ ва солвататасия) аз байн меравад ин зарраҳо ба ҳамдигар часпида агрегатҳои калон ҳосил шуда тақсон мешаванд. Агрегатҳо то бузургҳои муайян калон шуда, ҳолати устувории худро гум карда, (коагел, коагулум, коагулят) тақсони саҳт ҳосил мекунанд. Агар ҳолати устуворӣ пурра вайрон нашуда бошад, онҳо дар ҷойҳое, ки устувории кам аст, зарраҳои коллоидӣ дар ҳамон ҷойҳои ноустувор ба ҳамдигар пайваست шуда, тури (сетка) ҳалқамонанд ҳосил мекунанд ва дар дохили ҳалқаҳо маҳлули муҳити дисперсия ҷойгир мешаванд, ки ин равандро, ҳосилшавии гел ё ин ки лиогеля меноманд. Намуди структураи ҳосилшавии гел дар расми X.1 тасвир шудааст.



Расми X.1. Ҳосилшавии структураи сохти фазой дар лёозолҳои ноустувор: 1 – зарари фазаи дисперсия; 2 – қитъаи сатҳи зарраи коллоидӣ, ки устувориашро гум кардааст, баъди ноустуворӣ; 3 – қитъаи сатҳи заррае, ки устувориашро нигоҳ доштааст; 4 – ҳалқаҳои структурае, ки аз маҳлули муҳити дисперсия пур шудааст.

Таъсири механикӣ ба монанди омехта кардан ба ҳосил шудани гел монеа мешавад. Аммо дар бисёр ҳолатҳо вақти ҳосил шудани гелҳо аз агрегатҳои ноустувори, золҳо бисёртар аз зарфҳои анизодиаметри ба монанди золи (V_2O_5) иборат мебошанд. Агар зарфро охиста давр занонем вақти ҳосил шудани гел бисёр ҷим кӯтоҳ шуда метавонад, ки ин ҳодисаро реопекс меноманд. Анвалин мартиба Фрейндлих онро муайян кардааст. Баъдтар ин ҳодисаро дар адабиётҳо чунин шарҳ дода шудааст, реопекс калимаи юнонӣ буда, маънояш дар вақти ҳаракат ҳосил шудани гел мебошад.

Хусусияти ҳоси струкутраи коагулятсионӣ дар тиксотропия он мебошанд, ки струкутраи коагулятсионӣ фазаи ноустувори зарраҳои коллоидӣ дар қитъаҳои сатҳе, ки устувориашро гум кардааст, дар натиҷаи таъсири механикӣ бо гузаштани вақти муайян аз сари нав худ аз худ зараҳои фазаи дисперсӣ устувории струкутраи пештараро барқарор меkunанд, ки ин ҳодисаро тиксотропия меноманд. Тиксотропия аз калимаи юнонӣ тиксо-рисидан, тропия-гардиш, тағйирёбӣ мебошад. Тиксотропия имконияти аз сари нав ҳосилшави струкутраи авваларо ба амал меорад.

Ҳангоми аз ҳад зиёд камшавии ҳолати устуворӣ дар байни зарраҳо ҳосилшавии структураи коагулятсионӣ ба амал меояд. Дар чойҳои ба ҳамдигар пайваستшуда қабати муҳити дисперсиро фишурда бароварда дар он ҷо зарраҳо ба ҳамдигар алоқамандии мустақкам зоҳир намуда, структураи коагулятсионии мустақками зудшикан ҳосил мешавад. Аммо дар бисёр мавридҳо ҳангоми устувории зарраҳо кам будан ва дар чойҳои алоқаманд будаи онҳо қабати тунуки муҳити дисперсӣ боқӣ мемонад, ки структураи ҳосилшуда на он қадар мустақкам, аммо ҳосияти чандирӣ ва эластикӣ структураи ҳосилшуда зиёдтар мешавад. Чӣ қадаре, ки ғафсии қабати байни зарраҳо зиёд шавад, ҳамон қадар таъсири зарраҳо кам мешаванд, ки ин ба ҳамдигар пайвастшавии онҳоро кам намуда, структураи на он қадар мустақкам дар шакли системаи мосъғӣ боқӣ мемонад. Барои ҳосилшавии гел як қатор омилҳо таъсир карда метавонад. Мислуи аст, ки консентрасияи фазаи дисперсӣ таъсири калон расонида метавонад. Агар миқдори зарраҳои калон зиёд бошад,

суръати ҳосилшавии гел ва мустаҳкамии структураи ҳосилшуда зиёд мешавад, чунки ҳангоми зиёд будани миқдори зарраҳо дар система алоқамандии онҳоро зиёд мекунад. Дар натиҷа суръати ҳосилшавии агрегатҳо зиёд шуда, барои тезтар ҳосилшавии гел сабаб мешавад. Камшавии андозаи зарра ва доимӣ нигоҳ доштани консентрасияи фазаи дисперсӣ барои тезтар ҳосилшавии гел мувофиқат карда, барои суръати ҳосилшавии гел ва шакли зарраҳо нақши калон мебозанд. Гел ҳамон вақт тезтар ҳосил мешавад, ки агар зарраҳои гуногун шакли анизодиаметрикий дошта бошанд. Чунки дар онҳо ҷойҳои ба ҳамдигар пайваست шудани зарраҳо, дар кунҷҳо, теғаҳо ва охири занҷири онҳо зиёдтар ҳосил шуда метавонад, зеро дар ин ҷойҳо қабати дучандаи электрикӣ ва солватӣ ҳосил намешавад. Аз дигар ҷойҳои зарра дида сусттар ва ноустувортар ҳисоб шуда, дар ҳамин ҷой бо ҳамдигар таъсир карда, пайваст мешаванд. Ҳосилшавии гел дар система мавҷуд будани фазаи сеюм таъсир расонида метавонад. Дар рангҳо мавҷуд будани миқдори камии об, ки аз онҳо суспензияи рангҳо дар равшан ҳосил карда мешавад, ки структурааш бо тур монанд буда, ҳосияти гелро зоҳир мекунад ва аз ҷиҳати механикӣ мустаҳкам ҳосил мешавад. Кройт инро чунин шарҳ медиҳад, ки муҳити дисперсии равшанӣ, пайвастагии ғайрикуتبӣ буда, ҳангоми ҳал кардани пигменти зарраҳои гидрофили пигмент бо қабати тунуки об пушонидани шуда, дар натиҷа қабати ҷудошавандаи сатҳи калони равшан-об ҳосил шуда, вале ҳангоми ба амал омадани коалесенсия қабати об кам мешавад. Агар моддаи мустаҳкамкунандаи ба система ҳамроҳ кардашуда мувофиқат накунад, он гоҳ коалесенсия ба амал омада, ҳаракати зарраҳои коллоидиро нисбат ба яқингар душвор мегардонад. Дар натиҷа ҳосилшавии сатҳи ҷудокунандаи об-равған пайдо мешавад. Камшавии сатҳи байни фазаҳо ҳангоми коалесенсияи қабати оби сатҳе, ки зарраи гидрофили суспензияи пигментидори равшанин пушонидани астар аз қолоншави муҳофизат карда натавониста, такшин мешавад.

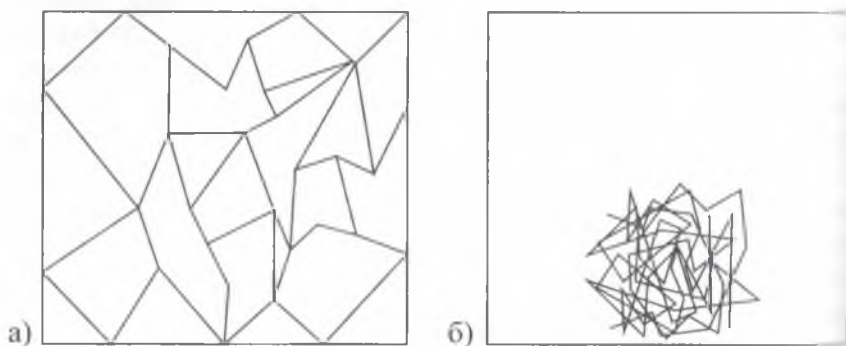
Бо суръати ҳосилшавии гел ва инчунин бо ҳосиятҳои он ҳарорат ва вақт таъсири калон мерасонад. Сабабҳои ҳосилшавии гел коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ мебошанд. Яъне ҳангоми зиёд кардани ҳарорат вақти ҳосилшавии гел кам

мешавад. Аммо бо зиёд шудани ҳарорат шиддатноки ҳаракати Броунӣ зиёд шуда, гели лиофобӣ ба структураи моеъгӣ табдил меёвад, дар ҳароратҳои бисёр ҳам баланд ба моеъе, ки структураи ондорад, мубаддал мешавад. Таъсири механикӣ, ба монанди омехта кардан барои ҳосилшавии гел монса мешавад. Аммо дар бораи мавридҳои вақти ҳосилшавии гел аз ҳисоби он ки зарраҳои коллоидӣ анизодиаметрӣ ҳастанд ба монанди зарраи золи V_2O_5 -ро охиста ҷарх занонида вақти ҳосилшудани гел кам мешавад, ки ин ҳодисаро реопекс (қалимаи юнонӣ буда, ҳосилшавии гел ҳангоми ҳаракат) ном дорад ва аз тарафи Фрейндлих пешниҳод шудааст. Қисми дигари муҳаққиқон бошад, дар он назаранд, ки реопекс дар натиҷаи ҳаракати турбулентии зарраҳо, ки онҳоро тейтар ба ҳам алоқаманд мекунад гел ҳосил мекунад.

Хусусияти ҳосил структураи коагулятсионӣ тиксотропияи мебошад. Тиксотропия чунин ҳодисае мебошад, ки структураи коагулятсионӣ бо қадом роҳе, ки набошад, ҳангоми таъсири механикӣ ё ин ки омехта кардан ва ғайра вайрон шуда, худ аз худ ҷудо фосолаҳои муайяни вақт аз нав структураи пештараашро барқарор мекунад. Ба таври дигар тиксотропия раванди изотермикӣ буда, худ аз худ зол ба гел табдил меёбад. Ҳамин ҳел охиста-оҳиста барқароршавӣ ба амал омада, ҳосиятҳои қайишӣ, пластикӣ ва мустаҳкамӣ бо гузаштани вақтҳои муайян пайдо мегардад. Барқароршавӣ ба ҳолати пештара натавон ҳангоми ҷор будани раванд ба амал оварда мешавад, балки ҳангоми дар ҳаракат ва ҳолатҳои дигари воқеъбуда, ба амал меояд. Ҳодисаи тиксотропия бисёртар дар табиат ба амал меояд. Як қатор намунаҳои ҳок (қабати лоиқаи замин), протоплазма ва ҳуҷайраҳои организми зинда ҳосияти тиксотропӣ доранд.

Гели миозина ҳосияти ҳуби тиксотропӣ дорад, ки исботи ин гуфтаҳои инкишофи ҳуби мушакҳо дар организм мебошад. Системаҳои дисперсӣ ҳам қобилияти ҳуби ҳосил кардани тиксотропӣ доранд ва ин ҳосият ба таври васеъ дар техника истифода бурда мешавад. Мисол ҳангоми кофту қоб кардани нафт ҷудо ҷуқуриҳои гуногун суроҳ намуда қоъбҳо бо воситаи ҳамин суроҳҳо ба берун бароварда мешаванд. Дар дигар соҳаҳои ҳоҷагии ҳалқ, ба монанди тайёр намудани рангҳои молидание, ки дар раванг тайёр карда мешаванд, ҳодисаи тиксотропия во-

сеъ истифода мешавад. Хосияти хуби тиксотропӣ доштани рангҳо дар он мебошад, ки ҳангоми ба сатҳи ягон предмете, ки дар ҳолати вертикалӣ қарор дорад, молекул вай чорӣ нашуда, дар сатҳи предмет структураи коагулятсиониро ҳосил мекунад, ки ин структура дорои як қатор хосиятҳо, ба монанди чандирӣ, муштаҳамӣ ва эластикӣ будани онро ифода менамояд. Хосияти эластикӣ доштани структураи коагулятсионӣ аз рӯи ақидаи П. А. Ребиндр ҳангоми тағйирёбии энтропияи система, ки дар натиҷаи он аз сари нав ориентатсия шудани элементҳои структуравӣ ба амал меояд, моддаи нав ҳосил шуда, намуд, шакл ва хосиятҳояш тағйир ёфтааст мебошанд. Системаҳои бо структураи коагулятсионӣ ҳосил шуда дар бисёр ҳолатҳо бо гузаштани вақт ба ҳодисаи синерезис мубаддал мешаванд.



Расми X.2. Тасвири нақшаи синерезис:
а) система то синерезис; б) система баъди синерезис

Ҳодисаи синерезис чунин фаҳмида мешаванд, ки худ аз худ андозаи гел хурд шуда, яқбора аз дохили гел муҳити дисперсии дар ҳалқаҳо ҷойгиршуда ба берун бароварда мешавад ва дар натиҷа ҳаҷми гели ҳосилшуда хурд мешавад (расми X.2). Қисми дигари муҳаққиқон бошад реопексро натиҷаи ҳаракати турбулентии зарраҳо меноманд, ки онҳо тезтар ба ҳам алоқманд шуда, гел ҳосил мекунанд.

Намуди дигари структураи гелҳои ҳосилшуда аз ҳисоби бандҳои кимиёвӣ ба амал меояд (мисоли ин гуна структура ҳосилшави тур дар байни зарраҳои гидрогели кислотаи силикат

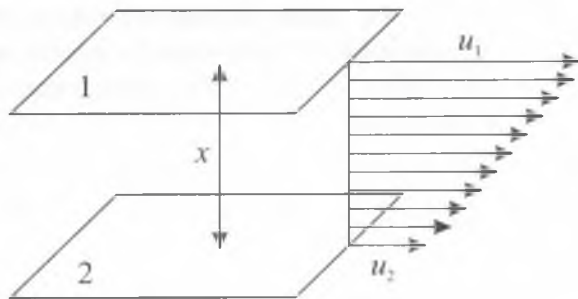
шуда метавонад), ё ин ки ҳангоми калон кардани кристаллҳо ҳосил шуда метавонад. Ҳодисаи тиксотропия дар ин намуди структураҳо ба амал намеояд ва ҳосиятҳои чандири ва пластикӣ ҳосил намешавад. Чунки зарраҳои коллоидӣ бо бандҳои кими-қий мустаҳкам пайванд ҳастанд.

Ҳодисаи синерезис ё ин ки варам кардан ҳам дар ин намуди структуравӣ ба амал намеояд. Дар ҳосил кардани бандҳои кимиқӣ ва ҳосилшавии структураи гел ва ба система ҳамроҳ кардани моддаҳои сатҳаш ғайриаҳамияти калон дошта, ба шакл ва андозаи зарраи коллоидӣ ва калон шудани молекулаи он таъсири мерасонанд. Аммо ҳосиятҳои механикии системаҳои концентрониди, ки зарраҳои фазаи дисперсии солвататсияшуда аз ҷиҳати ҳосиятҳои механикӣ нисбат ба системаҳои дисперсӣ, ки бо усули коагулятсионӣ структураи конденсатсионӣ - кристаллизатсионӣ ҳосил карда шудааст, пасттар мебошанд.

Зарурати ба тариқи кӯтоҳ хотиррасон кардани системаҳои дисперсиеро, ки умуман структура надоранд ва аз рӯи баъзе аломатҳояшон ба системаҳои дисперсӣ, ки структура доранд монанд мебошанд, шинос мешавем. Ба ин гуна системаҳо мисол шуда метавонад, суспензияи (хамирмонанди) концентрасияи бошанддошта ва инчунин такшонҳое, ки дар натиҷаи седиментация ҳосил шудааст. Аз ҷиҳати агрегативӣ суспензияҳои устувор ҳангоми зиёд будани концентрасияи фазаи дисперсӣ, ки зарраҳояш дар намуди алоҳида бо қабати тунуки моеъгӣ чудо шуда меистанд. Мумкин тамоми муҳити дисперсӣ бо воситаи қабати тунуки солватӣ бо фазаи дисперсӣ алоқаманд бошанд. Ва дар натиҷаи ҳамин ҳаспакӣ система бисёр ҳам калон мешаванд.

Ҳосиятҳои механикии ин намуд системаҳо мумкин аст, ки тасвир зиёд шаванд. Ҳангоми ба ин гуна системаҳо ҳамроҳ кардани моддаҳои сатҳаш ғайри молекулаҳои онҳо дар сатҳи зарра адсорбсия шуда, тарафҳои қутби моддаҳои сатҳаш ғайри ба тарафҳои зарраҳои коллоидӣ ориентатсия мешавад ва ҳудудҳои моеъгии солватии зарраҳо ҳама вақт ба ҳамдигар таъсир карда меистанд. Ҳосияти механикии суспензияҳо бо роҳи дигар, яъне ҳамроҳ кардани пайвастагиҳои калонмолекула мустаҳкам карда мешаванд. Яъне пайвастагиҳои калонмолекула дар сатҳи зарраи коллоидӣ адсорбсия шуда, дар қисми моеъгии система ҳодисаи

вад. Барои муайян кардани часпакӣ моеъ дар асоси қиматҳои дар формулаи Нютон буда, қувваи соиши дохилӣ (F) аз рӯи бузургиаш баробар ба қуввае, ки аз берун ба сатҳи моеъ таъсир мекунад мутаносиби чаппа мебошад, истифода мебарем. Равиши қуввахое, ки аз берун ба сатҳ таъсир мекунад, ба градиенти суръати $\frac{du}{dx}$ байни қабатҳо мутаносиб аст.



Расми X.3. Тақсимшавии суръати ҳаракати ду қабати (1 ва 2) моеъе, ки ба ҳамдигар параллелӣ буда, аз ҳамдигар дур дар масофаи (x) ҷойгир шудаанд

Дар инҷо η -коэффитсиенти мутаносибӣ ё коэффитсиенти часпакӣ ном дорад аз табиати моеъҳо ва аз рӯи қувваи ба сатҳ раван кардашуда таъсир мекунад вобаста аст.

$$F = \eta S \frac{du}{dx} \quad (X.1)$$

Муодилаи (X.1)-ро чунин навиштан мумкин аст.

$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{du}{dx} \quad (X.2)$$

Дар ин ҷо P – шиддати майлқунӣ, ки ҷоришавии моеъҳоро таъмин менамояд. Аз муодилаи (X.1) дида мешаванд, ки воҳиди ченаки часпакӣ г/см сония мебошад. $\text{Г см}^{-1}\text{сон}^{-1}$ ба шарафи олими фаронсавӣ, Пуазейле гузошта шудааст ки якумин шуд ҷоришавии моеъҳоро дар найча омӯхта аст. Як-пуаз (пз) ба часпакие, ки барои градиенти суръати дар 1 см/сония қувваи лозимӣ мувофиқ меояд ба 1 дин/см^2 баробар аст. Барои чен кардани часпакӣ аз ҳад кам, агар сад маротиба кам бошад сантипу-

ин (сПз) қабул шудааст аз ин ҷо бар меояд, ки часпакии об дар 30 °С қариб ба 1 пуаз баробар ҳисоб карда мешавад.

Аз рӯи муодилаи Нютон қорӣ шудани моеъҳо ҳисоб кардани часпакӣ аз усули чен кардан, дар шароити ламинарӣ аз ҷиҳати муҳим ва андозаи вискозиметр вобастагӣ надорад. Яъне ин вазъияти мебошанд, ки онро бузургии $\left(\frac{1}{\eta}\right)$ -қоришавии моеъ меноманд, ва дар бораи қоришавии моеъҳо маълумот медиҳад.

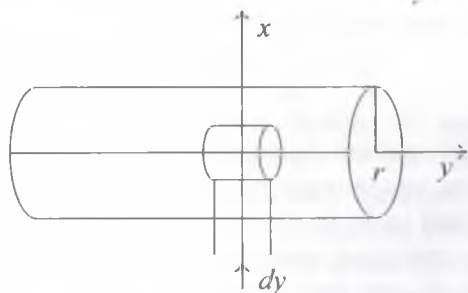
Қоришавии ламинарии моеъҳо дар найча аз рӯи муодилаи Пуазейл чунин навишта мешавад.

$$V = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l} \quad (X.3)$$

Дар ин ҷо V – суръати ҳаҷми қоришаванда; r – радиуси найча; P – фарқи фишор дар ҳардуи сурохиҳои найча; η – часпакии моеъҳо; l – дарозии найча.

Ин муодила бо роҳи дигар чунин ҳосил карда мешавад. Тасаввур мекунем, ки ба найчаи шаклаш слиндрӣ, ки дарозииаш (l) ва радиуси (r) дар натиҷаи фарқи фишорҳои найча моеъи қорӣ шуда истодааст. Найча аз ҷиҳати шакл симметрӣ буда, моеъ бо суръати доимӣ қорӣ шуда истодааст.

Аз сабабе, ки найча якхела буриши қутрӣ дорад ва дарозии муайяни дар тамоми сатҳи найча фишор якхела мебошад, он гоҳ ба градиенти фишор баробар мешавад. Тасаввур мекунем, ки дар найчаи майдаи ба цилиндр монанд, ки радиусаш (x) моеъ буда, дар расми X.4. тасвир карда шудааст. $\frac{dp}{dy} = \frac{p}{l}$



Расми X.4. Нақша барои исботи муодилаи Пуазейли

Мувофиқи қонуни Нютон ҳангоми дар цилиндр ҳаракат кардани моеъҳо ба муқобили ҳаракати моеъ қувваи соқат таъсир мекунад.

$$df = \eta ds \frac{du}{dx} = \eta 2\pi x dy \frac{du}{dx} \quad (\text{X.4})$$

Дар инҷо $2\pi x du$ – сатҳи паҳлуи цилиндр буда, ҳангоми бо суръати доимӣ қорӣ шудани моеъ ин қувва ба шубҳа ба қувваи фарқи фишорҳо дар охири найча баробар аст.

$$F^1 = -nx^2 dp \quad (\text{X.5})$$

Бо гузаштани як вақти муайян баробар шуда он гоҳ $\frac{1}{x} \frac{du}{dx} = -\frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dy}$ қиматҳои $\frac{1}{2\eta} \frac{dp}{dy}$ бо B -ишора намуда, барои ҳалли қоришавӣ моеъҳо чунин навишта метавонем $du = -Bx dx$ (X.6). Аз ин муодила бо роҳи интеграл гирифтани суръати қоришавии моеъ (Ux) дар нуқтаҳои дилҳои найчаро ҳисоб кардан ёфтан мумкин аст. $Ux = Ux = -\frac{B}{2}x^2 + \text{const}$. Чӣ тавре, ки ҳангоми $x = r$; $u = 0$ он гоҳ $Ux = -\frac{B}{2}x^2 + \frac{B}{2}r^2 = \frac{1}{4\eta} \cdot \frac{dp}{dy}(r^2 - x^2)$ (X.7) мешавад.

Азбаски градиенти фишор дар ҳолати якхела қорӣ шудани доимӣ мемонд $\frac{dp}{dy} = \frac{P}{l}$ дар ин намуд навишта мешавад.

$$Ux = \frac{1}{4\eta} \cdot \frac{P}{l}(r^2 - x^2) \quad (\text{X.8})$$

Ин муодила нишон медиҳад, ки суръати қоришавӣ дар меҳвари буриши кундалангӣ перпендикулярӣ ба тири цилиндр суръати қоришавӣ моеъ аз рӯи парабола тағйир меёбад ва бенизита $x = r$ дар деворҳои цилиндр суръати қоришавии моеъ баробари сифр буда, дар маркази найча ҳангоми $x = 0$ максимум мебошад. Ҳаҷми моеъ (dv), ки аз цилиндри, радиусаш (x) ин

тафсии найча dx буда, мегузарад дар намуди муодилаи зерин нишаста мешавад.

$$dV = U_x 2\pi X dX = \frac{1}{2} \frac{\pi}{\eta} \cdot \frac{P}{l} (r^2 X dX - X^3 dX) \quad (X.9)$$

Аз ин муодила интеграл гирифта, барои ҳамаи қабатҳо аз $x = 0$ то $x = r$ ҳосил мешавад. Барои тамоми ҳаҷми моеъ, ки дар ин сония аз найча мегузарад бо роҳи таҷрибавӣ Пуазейле соли 1842 ин муодиларо баровардааст.

$$V = \int_0^r dV = \frac{\pi r^4 P}{8\eta l}$$

Муодилаи Нютон ва инчунин Пуазейле барои моеъҳое, ки суръати ҷоришавиашон ламинарӣ, буда бо сураътҳои гуногун ҷорӣ шуда, ба якдигар омехта намешаванд, татбиқ карда мешаванд. Вале ҳангоми бо суръати баланди ҷорӣ шудан ламинарӣ ба турбулентӣ мегузарад, ки печутобхурии мавҷҳои моеъ ба амал меояд. Агар мо бо ин намуди ҷоришавӣ муодилаи Нютон ва Пуазейро истифода барем, он гоҳ коэффитсиенти часпакӣ минимуми худро гум мекунад, чунки дар ин ҳолат часпакӣ аз табиати моеъ не, балки аз суръати ҷоришавии он вобаста мебошад.

Рейнолдс дар соли 1883 нишон додааст, ки ҳангоми ҷоришавии моеъ дар найчаҳо деворӣ ҳамвории ҷоришавии ламинарӣ ба турбулентӣ дар ҳамон маврид ба амал меояд, ки адади Рейнолдс аз 2300 зиёд шавад. Адади Рейнолдс ё ин, ки ченаки Рейнолди бузургии бевоҳид буда, аз рӯи формулаи зерин $Re = \frac{urd}{\eta}$

(X.10) муайян карда мешавад.

Дар ин ҷо d – зичии моеъ мебошад. Аз муодилаи (X.10) минималум аст, ки ҷоришавии ламинарӣ аз сушт ва зиёд будани суръати ҷоришавии радиуси найча, ҳангоми кам будани суръати ҷоришавӣ ба турбулентӣ гузаштани он кам мушоҳида карда мешавад. Ҳангоми дар таркиби моеъ мавҷуд будани зарраҳои шаклҳои нодуруст дошта, дар ҳолати муаллақ аз ҷоришавии ламинарӣ ба турбулентӣ гузаштан ёрдам мерасонанд.

Чоришавии ламинарии моеъ ва ба турбулентӣ гузаштани адади Рейнолде дар сурати аз 2300 камтар будан ҳам ба амал меояд. Ба ҳамин тарика бо зиёд шудани ҳарорат омехташавии молекулаҳо меафзояд ва вақти ба ҳолати мувозинатӣ омадани система кӯтоҳ мешаванд. Ба ғайр аз ин бо зиёдшавии ҳарорат энергияи гармӣ ҳаракати молекулаҳо меафзояд.

Дар охир ҳаминро бояд гуфт, ки бо зиёдшавии ҳарорат на сеъшавии термикии моеъ ҳосилшавии сурохиҳои зиёдтӣ ба амал омада, фишори дохилӣ кам мегардад ва суръати чоришавии моеъ меафзояд. Чӣ хеле, ки часпакии об ҳангоми тағйир додани интервали ҳарорат ба 1°C , ки на он қадар калон мебошад ба 2–3 % кам мешаванд, чоришавӣ ва часпакии моеъ аз рӯи модели молекулавӣ тахминан аз рӯи қонуни экспоненсиалӣ тағйир меёбад.

$$\frac{1}{\eta} = A \exp \frac{E}{KT} \quad (\text{X.11}) \quad \text{ё ин, ки} \quad \eta = A' \exp \frac{E}{KT} \quad (\text{X.12})$$

Дар ин ҷо: A ва A' – коэффитсиентӣ, ки аз ҳарорат кам тағйир меёбад; E – энергияи фаъолноқшавӣ, ки бояд молекула қабул кунад ва ба ҳолати нави мувозинатӣ гузашта тавонад, K – доимии Болсман; T – ҳарорати мутлақ.

Аз ҳамин муодила логарифм гирифта, вобастагии чоришавӣ, ё ин ки часпакиро аз ҳарорат доништа ба осонӣ энергияи фаъолро ҳисоб карда меёбем. Чунки графики $\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ хатти ростро медиҳад. Аммо ҳаминро доништан лозим аст, ки графики $\ln \eta = f\left(\frac{1}{T}\right)$ барои моеъҳои реалӣ дар ҳарорати на он қадар баланд иҷро мешавад. Дар ҳароратҳои баланд бошад аз рӯи хатти қатъ тағйир меёбад.

10.3. МУАЙЯН НАМУДАНИ ЧАСПАКИИ МОЕЪХО

Часпакии моеъҳо бо усулҳои гуногун муайян карда мешаванд. Ба тариқи кӯтоҳ бо як чандтои онҳо шинос мешавем.

Усули афтидани сақо

Бо суръати озод ба моеъ афтидани сақое, ки ҳаҷм ва массаи муайян дорад, асос карда шудааст. Дар сурате, ки суръати ҷоришавии моеъ турбулентии ба амал наояд, ба моеъе, ки дар барфи калон ҷойгир шудааст сақоро оҳиста афтонида суръати афтидани он ба дохили моеъ чен карда мешавад ва коэффитсиенти часпакӣ аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда мешаванд.

$$\eta = \frac{2r^2(\gamma - \gamma_0)}{9u} \quad (\text{X.13})$$
 ин муодиларо бо осонӣ аз муодилаи

(III.39) баровардан мумкин аст. Дар ҳозир бошад, баръакси он, яъне ҳангоми муайян будани радиуси зарра ва суръати таққироншавии он часпакии муҳит ҳисоб карда мешавад.

Усули ҷоришавии моеъҳо дар капиларҳо (найчаи сурохиаш бисёр ҳам хурд)

Ин усул бо чен кардани вақти ҷоришавии ҳаҷми муайяни моеъ аз найчаи сурохиаш бисёр ҳам хурд, ки радиус ва дарозии найча маълум аст, дар чиқадар вақти муайян ҳаҷми моеъ аз ҳамин найча ҷорӣ мешавад асос карда шудааст. Часпаки аз рӯи формулаи зерин муайян карда мешавад.

$$\eta = \frac{\pi r^4 P \tau}{8LV} \quad (\text{X.14})$$

Дар ин ҷо V – миқдори моеъест, ки дар вақти τ аз найча ҷори шудааст.

Дигар бузургҳои ҷи хеле, ки дар муодилаи (X.3) ишора карда шудааст, ба ҳамин мазмун истифода бурда мешаванд. P – фарқи фишор дар нӯгҳои найчаро ифода мекунад; L – дарозии найча; r – радиуси найча.

Муайян намудани часпакӣ бо ёрии вискозиметри ротатсионӣ

Асбобҳое, ки барои муайян кардани часпакии моеъҳо истифода бурда мешаванд аз ду силиндри коаксалӣ иборат аст, ки дар байни силиндрҳо моеъе, ки таҳқиқ карда мешавад, андохта шуда, ки яке аз силиндри дар берун воқеъбуда бо воситаи бор чарх занонида мешавад. Баъди гузаштани як вақти кӯтоҳ дар байни силиндрҳо қоришавии моеъ ба амал омада, бо гузаштани вақти муайян ҳолати статсионарӣ барқарор мешаванд ва дар воқиди муайяни вақт чархзании силиндр чен карда шуда, часпакии моеъ муайян карда мешавад. Ба ҳамин монанд як қатор асбобҳоро дар Иттиҳоди Шӯравӣ М. П. Волярович ихтироъ намудааст. Ҳамин намуд асбобро Ф. Н. Шведов дар охири асри XIX сохта буд. Вай ҳам аз ду силиндри коаксалӣ иборат буда, силиндри дар берунбударо бо воситаи электромотор ба чархзанӣ медароварданд. Дар дохили силиндр бо воситаи ресмони борик нишондиҳандаи кунҷи васл карда шудааст ва ба воситаи он чархзании силиндр ҳисоб карда мешавад. Моеъи дар байни силиндрҳо андохташуда ҳангоми чарх задани силиндри беруна дар ҳаракат даромада, силиндри дохиларо ба ҳаракат медарорад. Ин раванд то ба ҳолати мувозинатӣ, яъне қатъии чархзанӣ дар натиҷаи таъсири қувваи соиш давом мекунад. Силиндри дохилӣ, ки бо ресмон овеzon аст, кунҷи чархзаниро чен мекунад, ки кунҷи чархзанӣ аз часпакии моеъ вобаста мешавад. Сипас бо воситаи муодилаи (X.14) суръати чархзанӣ ба кунҷи гардиши силиндр ва доимии асбобро ба назар гирифта, часпакиро ҳисоб мекунад.

Дар амалия бисёртар часпакии нисбӣ муайян карда мешавад. Ба монанди он, ки ҳангоми афтодани сако ба моеъҳо доимии асбоб ба назар гирифта намешавад, вақти қоришавиашро чен мекунад. Дар амалия барои муайян кардани часпакии моеъҳо моеъи стандартиро истифода мебаранд. Аз рӯи муайян кардани вақти афтидани сако ба маҳлули стандарти дар асоси он часпакӣ моеъи номаълумро муайян мекунад. Чи хеле, ки муҳим медонем часпакӣ аз ҳарорат вобастагии калон дошта, ҳаминро ҳангоми доимӣ будани ҳарорат чен карда мешавад.

10.4. ВОБАСТАГИИ ЧАСПАКИИ ЭФФЕКТИВИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ АЗ СУРЪАТИ ЧОРИШАВӢ

Чоришавии золҳо аз моеъҳои муқаррарӣ фарқи калон доранд, чунки золҳо аз зарраҳои коллоидӣ, чандин маротиба аз андозаи молекулаҳои моеъҳои муқаррарӣ калон мебошанд. Ҳангоми чоришавӣ зарраҳои коллоидӣ дар роҳ ҳамдигарро ҳалал мерасонанд ва суръати чоришавии турбулентӣ дар золҳо тезтар ба амал меояд. Дигар карда ғуём дар маҳлулҳои коллоидӣ ҳангоми кам будани адади Рейнолди гузариши суръати ламинарӣ ба турбулентӣ тезтар ба амал меояд. Ба ғайр аз ин зарраҳои коллоидӣ фазои ҳаракатҳоро танг мекунанд ва тағйирёбии қимати миёнаи градиенти суръати моеъ ба равиши чоришавӣ перпендикуляр равона карда шудааст. Дар натиҷа часпаки зол чандин маротиба нисбат ба моеъҳои муқаррарӣ зиёдтар аст. Бояд хусусияти хоси золҳо дар он аст, ки ба муодилаи Нютон ва Пуазейли иттиҳод намекунанд. Барои моеъҳои муқаррарӣ миқдори моеъ, ки дар воҳиди муайяни вақт аз найчаи борики мегузаранд, аз фишори (P) мутаносиби роста мебошад. Ба ҳамин монанд барои моеъҳои муқаррарӣ дар вискозиметри ротатсионӣ Шведов, ки часпакӣ ба кунҷи гардиши силиндри дохила ва суръати чархзании силиндри беруна мутаносиби роста мебошад. Барои бисёр золҳо, эмулсияҳо ва маҳлулҳои пайвастиҳои калонмолекула ин гуна вобастагӣ ҷой надошта, ҳисоб кардани часпакӣ аз рӯи муодила қиматҳои гуногун медиҳад ва градиент функсияи суръат шуда метавонад. Дигар карда ғуём часпакӣ барои ин гуна системаҳо характери универсалӣ шуда наметавонад. Дар ин шароит гузаронидани таҷриба суръати ҳаракати моеъҳо дар вискозиметр ба андозаи асбоб вобаста мебошад. Қонуни Нютон ва Пуазейли барои системаҳое, ки зарраҳояш шакли дароз дорад, деформатсия шуда, инчунин барои системаҳои структураи муайяношта тағйир карда наметавонад. Таъбири аномалӣ доштани часпакӣ дар системаҳои коллоидӣ дар он аст, ки зарраҳои коллоидӣ шакли дарози хамаи дошта, ҳангоми чоришавӣ бо зиёдшавии шиддати чоришавӣ зарраҳои коллоидӣ бо равиши чоришавӣ ориентатсия шуда дар натиҷа бо фишори пасти гидродинамикӣ ба равиши чоришавии моеъ

ҳаракат менамояд. Бо равиши қоришавӣ зарраи коллоидӣ наму-
ди ҷубҷамонанд дошта буда орендатсия шуда монеъагӣ меку-
над, ки ин дар таҷрибае, ки С. С. Войский гузаронидааст, исбот
карда шудааст. Суспензияе, ки аз хокистар тайёр карда шуда, аз
зарраи дарозшакл таркиб ёфтааст, дар муҳити карбогидридаҳо
дар ҳолати оромӣ қараёнгузаронии хуб надорад, вале ҳангоми
қоришавии зарраҳои шаклаш дароз орендатсия шуда, бо ҳам-
дигар алоқамандӣ пайдо мекунад ва дар натиҷаи он қараёнгу-
ронӣ хеле хуб пайдо мегардад. Дар натиҷаи орендатсия шудани
зарраҳои дарозшакл часпакии эффекивӣ моеъ аз рӯи муодилаи
Нютон ва Пуазейли ҳисоб карда мешавад. Пастшавии қимати
часпакии эффекивӣ аз шиддати қоришавӣ вобаста аст ва то
ҳамон вақте, ки ҳамаи зарраҳо пурра орендатсия нашаванд,
шиддати қоришавӣ бетағйир мемонад.

Дар системаҳое, ки зарраҳояш дефарматсия шудаанд, дар
мисоли эмулсияҳо ҳамин ҳел вобастагиро мушоҳида карда метаво-
нем. Яъне қатраи эмулсияи қаконидашуда шакли давраро до-
рад. Агар мо ба вай қувва таъсир намоем, давра дароз шуда, шак-
ли эллипсоидро мегирад, ки ин ба қоришавии он ёрӣ мерасонад.
Дар натиҷаи он часпакӣ кам мешавад. Ҳамин ҳолат дар
маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула мушоҳида карда меша-
ванд, ки зарраҳои он дар шакли лунда буда, ҳангоми ба ӯ
таъсир кардан қувва дароз шуда, часпакиаш кам мешавад ва
қоришавӣ ба амал меояд. Мисолҳои дар боло овардашуда дар
натиҷаи таъсири шиддатнокии зарраҳо орендатсия шуда, суръати
қоришавӣ меафзояд, ки ин ба қамшавии часпакӣ эффекивӣ
оварда мерасонад. Чи хеле, ки маълум аст часпакии ҳақиқии
моеъҳо аз суръати қоришавии онҳо вобастагӣ надорад. Қонуни
Нютон ва Пуазейли барои моеъҳое, ки соҳти структуравӣ доранд
таъбиқ карда намешавад. Аммо аз сабаби он, ки моеъҳо аҳамияти
калони амалӣ доранд ва инчунин ҳосияти махсуси часпакӣ до-
штани моеъҳо, ки соҳти структуравӣ доранд мувофиқи максимал
алоҳида дида мебароем. Дар охир ҳаминро метавон ҳулоса кард,
ки моеъҳое, ки ба қонуни Нютон ва Пуазейли итоат намекунанд,
моеъҳои аномалӣ ё ин ки ғайри Нютонӣ меноманд.

Ҳангоми қор кардан бо усули содаи вискозиметри найчагии
муайян кардани часпакӣ моеъҳои Нютонӣ ё ин ки ғайри Ню-

гонӣ чунин рафтор менамоянд. Барои ин фишори зиёдатӣ, дар натиҷаи таъсири моеъ чоришавандаро чен карда, онро бо вақти муайяни чоришавӣ зарб намуда, онгоҳ муодилаи Пуазелиро дар мумуди зайл нависондан мумкин аст.

$$\hbar = \frac{\pi r^4}{8LV} P\tau = k\tau$$

Агар ҳосили зарби фишор бо вақти чоришавии он ($P\tau$) аз фишор вобаста набошад, он гоҳ ин моеъ Нютонӣ ва агар вобаста бошад, моеъи аномалӣ номида мешаванд.

10.5. ЧАСПАКИИ СТРУКТУРАВӢ

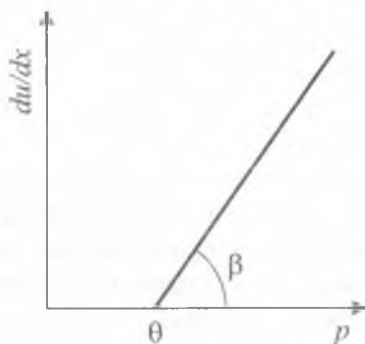
Чихеле ки дар боло гуфта гузаштем моеъҳое, ки ба қонуни Нютон итоат намекунанд онҳо ба системаҳои структурадошта таъхир мешаванд. Ин дар натиҷаи он ба амал омаданаш мумкин аст, ки дар моеъҳо порчаҳои алоҳидаи структура ё ин ки тамоми структурашон на он қадар мустаҳкам ҳосил шуда, дар андак муддат ҳангоми ба система таъсир кардан вайрон мешаванд. Дар мавриди аввал системаҳои коллоидӣ ба монанди моеъҳое, ки ҳангоми ҳаракат карданашон зарраҳояшон қобилияти ориентатсия ё ин ки деформатсия шудан даранд. Порчаҳои структураи туридошта дар ҳама гуна суръати чоришавӣ ба элементҳои структуравии алоҳидаи дар шакли зарраҳои дарозрӯя чудо шуда, ба равиши чоришавӣ ҳаракат мекунанд.

Дар мавриди дуюм мураккаб мебошад. Бинг дар соли 1922 барои моеъҳои структураш на он қадар мустаҳкам пешниҳод карда буд, ки қобилияти вайрон шудан дар ҳудуди чоришавӣ, таъсир таъсири шиддатнокӣ ба часпакӣ бисёртар аст, нисбат ба ҳолати критикии он (θ). Барои вайрон кардани он қоидаи зеринро риоя кардан лозим аст. $P - \theta > 0$. Ҳамин хел чоришавиро Бинг чоришавии пластикӣ меномад. θ – ҳудуди сайлониат меномид. Бе шубҳа барои системаҳое, ки чоришавии пластикии хос даранд, муодилаи Нютонро ба муодилаи Бинг иваз менамояд.

$$P - \theta = \eta' \frac{du}{dx} \quad \text{ё ин, ки} \quad P = \theta + \eta' \frac{du}{dx} \quad (\text{X.15})$$

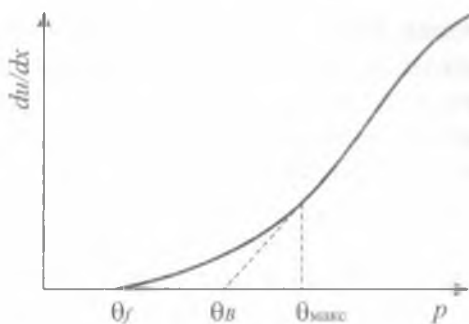
Дар ин ҷо η' – часпакие, ки дар система ҷоришавии пластикиро ифода менамояд. Дар ҳолати мавҷуд набудани структурии турӣ қимати θ ба сифр баробар мешаванд ва он гоҳ муодилаи Бинг ба муодилаи Нютон табдил ёфта часпакии пластикӣ (η') ба часпаки муқарарии моеъҳо мубаддал мешавад. Бинг қабул мекунад, ки агар фақат P нисбат ба (θ) зиёд бошад, он гоҳ система ба ҷорӣ шудан сар мекунад ва қимати часпакӣ тағйир наёфта, доимӣ мемонад. Онгоҳ дар ин гуна шароит вобастагии $\frac{du}{dx}$ аз (P) дар намуди хати рост (расми X.5) тағйир меёбад. Часпакии пластикӣ дар намуди муодилаи зерин навишонда мешаванд:

$$\eta' = \frac{P - \theta}{du/dx} = \text{ctg} \beta \quad (\text{X.16})$$



Расми X.5. Вобастагӣ дар байни du/dx ва P барои системаи пластикӣ аз нигоҳи Бинг

Дар ин ҷо β – кунҷе, ки дар натиҷаи ба тире абсиса гузаронидани расанда ҳосил мешавад. Мувофиқи муодилаи Бинг ин гуна системаҳо мисол шуда метавонанд. Ҳамираҳое, ки аз ҳокимияти рағбанҳои молидани тайёр карда мешаванд бешубҳа барои бисёр системаҳои коллоидии структура дошта вобастагӣ $\frac{du}{dx}$ аз P хатӣ қатъро ҳосил мекунад, ки дар расми X.6 тасвир карда шудааст.



Расми X.6. Вобастагӣ дар байни du/dx ва P барои системаҳои пластикии реалӣ

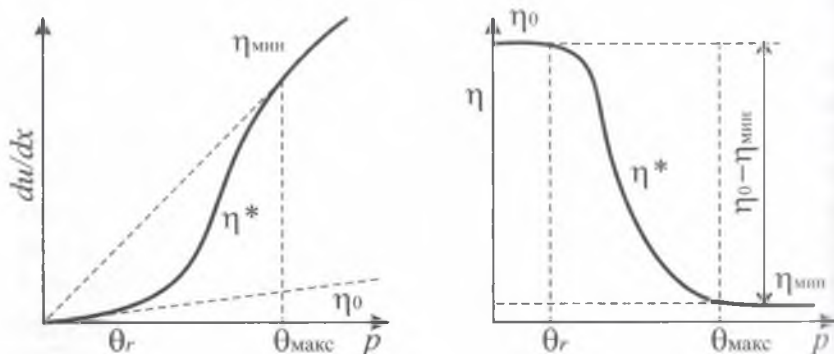
Сабаби ин ходиса дар он аст, ки ҳангоми аз ҳудуди му-стаҳкамӣ гузашта вайроншавии структуравӣ яку-якбора ба амал намода, балки оҳиста-оҳиста ҳангоми зиёд кардани суръати шиддат вайрон шудан мегирад. Бешубҳа се ҳолати таъсири шиддат мушоҳида карда мешавад.

1. θ_f — якум Ӯ ин ки ҳолати минималӣ мустаҳками мебошад, ки вайроншавии он дар натиҷаи ҳамин ба амал меояд.

2. θ_B — ҳудуди мустаҳкамӣ аз рӯи Бинг, ки дар график ҳан-гоми расанда гузаронидан ба тири абсиса, ки хати ростро медиҳад.

3. $\theta_{\text{макс}}$ — ҳудуди максималӣ, ки дар натиҷаи таъсири шид-датнокии P ба хати рост табдил меёбад. $\theta_{\text{макс}}$ — ин ҳамон ҳудуде мебошанд, ки структураи дар моеъ буда пурра вайрон мешавад. Ҳамаи ин се ҳолат ҳудуди, пурраи хосияти механикии структу-ро ифода менамояд. Дар солҳои охир часпаки структуравии системаҳои коллоидиро ба таври, васеъ П. А. Ребиндер ва мак-таби вай омӯхта аст. Ӯ дар омӯзиши хосиятҳои чоришавӣ дар системаҳои коллоидӣ, ки сохти структуравӣ доранд, ба муваф-фақиятҳои калон ва муҳим ноил гардидааст. Дар натиҷаи корҳои илмӣ нишон дода шудааст, ки дар ҳар гуна суръти чоришавӣ дар системаҳои коллоидӣ, ки структураи коагулятси-онӣ доранд ду раванди ба ҳам муқобил-вайроншавӣ структу-ронӣ ва барқароршавии он ба амал меояд. Ба ҳолати мувозинатӣ омадани ин равандҳо дар чараёни чоришавии часпакии эффек-тӣ муайян карда мешавад. Дар сурати чоришавии паст вай-

роншавии системаи коллоидӣ кам ба амал меояд, чунки вайроншавӣ бо суръати чоришавӣ зич алоқаманд мебошад. Барои ҳамин дар натиҷаи ҳодисаи тиксотропия вайрон шуда аз сабаби сусти будани суръати чоришавӣ аз нав барқарор мешаванд, гуфтан ки дар система ягон ҳодиса руи надода бошад. Яъне ҳодисаи гавакшанда (ползучести) мушоҳида карда мешаванд. Дар суръати чоришавии калон бошад структураи система бисёртар вайрон мешаванд ва структураи система аз сабаби баланд будани суръати чоришавӣ қисман барқарор шуда метавонанд. Ҳангоми дида баромадани чоришавии моеъҳо сохти структуравии чисмҳое, ки сохти пластикӣ доранд, бояд на аз рӯи часпакии эффективӣ, балки аз рӯи ҳосияти пластикии вай маълумот додан мешаванд. Часпакии эффективӣ аз рӯи таъсири шиддати чоришавӣ моеъ дар система вобаста мебошад. Дар шиддатнокии пастии часпакии эффективӣ қимати калон дорад ба часпакӣ (η_0) Нютонӣ баробар аст. Ин нишон медиҳад, ки структураи система тағйир наёфтааст. Аммо ҳангоми шиддатнокии баланд часпакии эффективӣ то ҳудуди (η_m) кам мешаванд ва ин нишон медиҳад дар сурате, ки қараёни чоришавӣ ламинарӣ бошад структураи система пурра вайрон шудааст.



Расми X.7. Графики du/dx ва P аз η - P барои моеъҳои структурарошуда (аз нигоҳи П. А. Ребиндер). θ_r – шиддатнокии du/dx аз P ҷунбонанда, ки ҳолати пурра вайроншавии структураро дар моеъҳо ифода менамояд.

Графики вобастагии часпакии эффективӣ аз тағйирёбии шиддат барои системаҳои структурадошта дар расми X.7. тасвир карда шудааст.

Аз ин гуфтаҳо чунин хулоса бароварда мешавад, ки часпакии системаҳои коллоидии структурадошта аз шароити муайян кардани он хусусан аз суръати градиенте, ки вай чен карда мешавад вобаста аст. Барои мукоиса кардани часпакии ин гуна системаҳо дар ҳамон мавриде, ки онҳо ба ҳамдигар наздик бошанд ба як хел адади Рейнолде дошта бошанд. Ба ғайр аз ин часпакии онҳо на фақат бо як шиддат муайян набудан, балки бояд графич

ки $\frac{du}{dx}$ аз (P) -ро пурра сохтан лозим аст, ки ин пурра хосияти

реологии системаро муайян карда метавонад. Бешубҳа ҳангоми муайян кардани часпакӣ дар шароитҳои якхела ва бо як вискозиметр барои системаҳои муайян қимати часпакиашон фарқ мекушад. Чунки ин системаҳо таърихи ҳосил кардани худро доранд, ки вобаста ба ҳамин часпакиаш тағйир меёбад. Ҳангоми бисёр нигоҳ доштани золҳо часпакии онҳо зиёд мешавад ва ҳангоми кушона шудани зол структураи муайянро ҳосил мекунад. Ҳамин хел тағйирёбии часпакӣ дар золи гидратоксидаи оҳан ё ин ки нишч оксиди ванадий нағз мушоҳида карда мешаванд.

10.6. ХОСИЯТИ МЕХАНИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ДАР МУСТАҲКАМИИ ОНҲО ТАҶАССУМ ЁФТААСТ

Дар фасли пештара мо ба хосиятҳои махсуси системаҳои коллоидӣ, ки дар намуди мосъғӣ қарор доштанд, шинос шуда будем. Бисёр хосиятҳои системаҳои коллоидӣ, ки дар намуди ҷисмҳои саҳт қарор доранд, дар бораи онҳо аз рӯи хосиятҳои ҷисмҳои саҳт, ба монанди хосиятҳои чандирӣ қайишӣ, пластикӣ ва мустаҳкамӣ доштаи онҳо акнун бе шубҳа фаҳмонда мешавад. Роҳи охир фаҳмонидани хосияти мустаҳкамӣ ё ин ки қишӣ доштани онҳо ба мақсад мувофиқ аст, ки вай ҳудуди ҷоришавии онҳоро фаҳмонида метавонад. Лекин пеш аз он ки онд ба хосиятҳои механикии гели саҳтшуда сухан ронем, мо

бояд ба тарики кӯтоҳ барои фаҳмидани хосиятҳои ин система ин таркиби онҳо маълумот дошта бошем. Тағйироти модули ин даври релаксационии онро доништан даркор аст.

Модул чунбонидани ε — ин мустаҳкамии ҳар гуна ҷисмҳои саҳт ё ин ки кобилияти намуди худро нигоҳ доштан ҳангоми

таъсир кардани қувва мебошад, аз рӯи муодилаи Гук $\varepsilon = \frac{P}{E}$

(X.17) муайян карда мешавад. Дар инҷо ε -то чӣ андоза деформатсия шудани ҷисмҳои саҳтро нашон медиҳад, P — шиддати, ки барои тағйир ёфтани структураи он равона карда мешавад. Ин муодила барои деформатсияҳои паст татбиқ карда мешавад. Ҷи хеле, ки маълум аст, шиддати критикӣ ҳолати структураи мод даро нигоҳ медорад. Бузургии (E) ҳангоми якхела таъсир кардан сураъти шиддатнокӣ аз табиати ҷисм ва ҳарорат вобаста аст. Барои ҷисмҳои саҳт қимати (ε) калон шуда метавонад. Барои маҳлулҳои ҳақиқӣ баробари сифр мебошад. Дар ҳолатҳои дигарӣ моеъгӣ таъсири кам ҷоришавии моеъ ба амал меояд. Дар нӯён ба сифати мисол қимати модули чунбонидан (сдвиг) (σ) (кг/см^{-2}) барои як қатор модҳо оварда шудааст.

Желатино маҳлули 0,5 %	$4 \cdot 10^{10}$
Маҳлули 10 %	$5 \cdot 10^2$
Каучук	$1,7 \cdot 10^3$
Қурғошим	$4,8 \cdot 10^4$
Дарахти (дуб)	$8 \cdot 10^4$
Пӯлод	$8 \cdot 10^8$

Даври релаксатсия инчунин хосиятҳои ҷисмҳои саҳт мебошад, ки молекулаҳои онҳо ё ин, ки дигар элементҳои структуравии модда, ки хосияти озодона дар ҷисм нисбат ба якдигар ҷой иваз карда метавонанд ва ҳангоми ба ҷисм таъсир кардани қувваи вазнинӣ деформатсия шуда, ҳангоми қатъ гардидани таъсири қувва бо гузаштани вақт деформатсияи ҷисм нест мешавад, ки ин вақти релаксатсия номида мешавад. Релаксатсия дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ба амал омада, барои ҷисмҳои саҳт хосияти умумии онҳо мебошад.

Як қатор муодилаҳое ҳастанд, ки ҳолати деформатсия шу-
лини системаро нишон медиҳанд. Аз ҳама содатаринаш муоди-
ли Максвелла мебошад, ки дар асоси назарияи чандирии
чспакӣ (упруго-вязкого) ҷисмҳо бароварда шудааст.

$$\frac{dp}{d\tau} = E \frac{dE}{d\tau} - \frac{p}{\tau^*} \quad (X.18)$$

Дар инҷо τ^* – доимии давр ё ин ки вақти релаксатсияро
номида мешавад.

Бо осонӣ мушоҳида карда мешавад, ки муодилаи Максвел-
ли сифатан якхела будани релаксатсия ҳангоми доимӣ будани
ҳарорат конунан нишон медиҳад. Агар деформатсияи ҷисмро

доимӣ нигоҳ дошта тавонем ($\varepsilon = 0$) он гоҳ $\frac{dE}{d\tau} = 0$ дар натиҷа аз

муодилаи Максвелла бар меояд, ки шиддати P аз рӯи конун бо

гузаштани вақт тағйир меёбад. $\frac{dp}{d\tau} + \frac{p}{\tau^*} = 0$ (X.19). Баъди интег-

рал гирифтани $P = P_0 e^{-\frac{\tau}{\tau^*}}$ (X.20) онгоҳ аз ин ҷо маълум мешавад,

ки шиддатнокӣ дар ҷисми деформатсияшуда аз рӯи конуни
экспоненсиалӣ кам шуда меравад. Доимии τ^* суръати релаксат-
сияро ифода менамояд ва ба вақти саршавии шиддатнокии ҷисм
ҳангоми доимӣ будани деформатсия баробар аст ва $L = 2,72$ ма-
ротиба кам мешавад (L – асоси логарифи натуралӣ мебошанд)
даври релаксатсияи шиддатнокӣ моеъҳое, ки часпакиаш бисёр
кӯчкӣ мебошад, барои он, ки молекулаҳояшон тез ҳаракаткунанда
буд, бо зиёдшавии часпакӣ моеъҳо даври релаксатсия зиёд
шуда рафта ба даври релаксатсияи кристаллҳо, ки бисёр ҳам
кӯчкӣ мегузарад баробар мешавад. Дар поён мисолҳои даври ре-
лксатсияи як қатор модҳо оварда шуда аст.

	τ^* , сония
Об	$3 \cdot 10^{-6}$
Рингани касторови	$2 \cdot 10^{-3}$
Чаки копалови	$2 \cdot 10$
Книфол (дар 55°C)	$5 \cdot 10$
Желатина 0,5 %-мах	$8 \cdot 10^2$
Книфол (дар 12°C)	$4 \cdot 10^6$
Ҷисми идеалии саҳт	со

Аз нақша дида мешавад, ки маҳлули 0,5 % желатина дар ин релаксационии бисёр ҳам калон дорад, қариб ба даври релаксациони ҷисмҳои сахт баробар мебошад. Барои он, ки маҳлули 0,5 % желатина аз элементҳои структуравӣ калон иборат буди (желатина моддаи калонмолекула мебошад) барои ҷойивазкунии ин молекулаҳо дар тағйир додани структура вақти бисёр калон лозим меояд. Бисёр вақтҳо ҳангоми деформатсияи ҳақиқӣ ҷисмҳо дар қатори ҳодисаи релаксатсия, оқибмонии чандирӣ мушоҳида карда мешавад. Дар ҳамон вақте ки релаксатсияи ҳақиқӣ деформатсияи чандирро ба пластикӣ табдил медиҳад ва оқибмонии чандирӣ ба амал меояд барои он, ки на ҳамаи деформатсияи чандирӣ яку-якбора ба амал меояд, балки як қисми он оҳиста-оҳиста ба монанди ҷисмҳои сахт ба амал меояд.

Ба хосиятҳои механикии моддаҳои саҳти системаҳои микрогетерогенӣ ва коллоидӣ, ба қатори моддаҳе, ки хосияти чандирӣ ҳақиқӣ доранд, инчунин системаҳои нисфкристаллии металлӣ ва системаҳои гуногуни дисперсӣ, ки соҳти структуравӣ доранд, маҳлулҳои концентрониди гелҳо ва ғайраҳо дохил мешаванд.

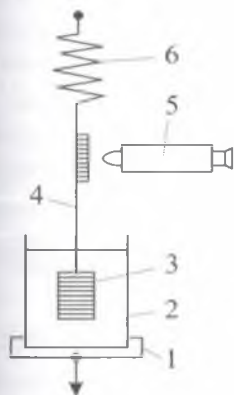
Барои муайян кардани хосияти механикии чандирӣ гелҳо ва дигар системаҳои дисперсӣ, ки структура доранд усулҳои зиёде мавҷуд, мебошанд, ки аз онҳо фақат ду тоашонро дида мебароем.

Усули омехтакунии тангенсалии пластинкаҳо

Принсипҳои ин усулро С. Я. Вейлер ва П. А. Ребиндер пешниҳод намудаанд. Ин усул дар он асос карда шудааст, ки чӣ қадар тақвият қардан барои омехтакунии пластинкае, ки дар система дохил карда шуда зарур мебошад, муайян карда мешавад. Соҳти асбобе, ки бо ёрии он ҷенкуни гузаронида мешавад, дар расми Х.8. нишон дода шудааст.

Пластинкаи ҷиндори росткунҷа (1), ки бо ресмони (4) мустаҳкам овехта шуда, бо пружинаи динамометр (6) пайваст мебошад. Пластинка (3) пурра бо система дохил карда шудааст, то саршавии таҷриба бо кюветаи (2) андохта шудааст. Кювета бо системаи дисперсии таҳқиқшаванда дар мизе, ки пасту баланд карда мешавад гузошта шудааст. Ҳангоми паст кардани

миз бо кюветаи дар боляш гузошташуда пуржинаи динамометр (6) бо суръати доимӣ дароз шуда, ҳангоми чунбонидан дар система шиддат ҳосил мешавад. Шиддати чунбонидан ба дарозшавии пуружинаи динамометр мутаносиби роста буда, бо воситаи микроскоп (5) дида ва чен карда мешавад. Шиддати чунбонидани (P) аз рӯи дарозии пуружинаи динамометр, ки пештар дараҷабандӣ (калибровка) карда шудааст мувофиқи тақвияти (F) аз руи формула ҳисоб карда мешавад.



Расми X.8. Нақшаи асбоби Вейлер ва Ребиндр, ки барои муайян кардани хосияти структураи механикии системаҳои дисперсӣ пешниҳод намудаанд: 1 – миз; 2 – кювета; 3 – пластинкаи ноҳамвор; 4 – ресмони сахт; 5 – микроскоп; 6 – динамометр

$$P = \frac{F}{2S} \quad (X.21)$$

дар ин ҷо S – сатҳи паҳлуии пластинка ҳудуди шиддатнокӣ чунбонидан θ ки ҳолати мустаҳками структураи системаро мефаҳмонад ва ҳудуди мустаҳкамӣ аз рӯи формула

$$\theta = \frac{F \max}{2S} \quad (X.22)$$

ҳисоб карда мешавад. Бо воситаи ин асбоб на танҳо ҳудуди мустаҳкамӣ ва модули чандирӣ, балки часпакӣ, эффективӣ ва равандҳои релаксационӣ таҳқиқ карда мешаванд. Ва ин чунин нақшаи пурраи $\varepsilon = f(p)$ дар суръатҳои гуногуни деформатсия шуда гирифта мешаванд.

10.7. УСУЛИ ЧАРХ ЗАНОНИДАНИ СИЛИНДР

Якумин маротиба усули муайянкунии хосияти чандирӣ-пластикии системаҳое, ки сохти структуравӣ доранд бо чарх занонидани силиндре, ки бо ресмони мустаҳкам ба дохили система овехташудааст, таҳқиқ карда мешавад. Ин усулро дар соли 1889 Ф. Н. Шведов пешниҳод намудааст (дар расми X.9. нақшаи асбоб тасвир ёфтааст).

$$\frac{n}{n_0} - 1 = \frac{n - n_0}{n_0} = \alpha \varphi = \alpha \frac{n\Psi}{V_{\text{сис}}} \quad (\text{X.25})$$

дар ин чо n – адади умумии зарраҳо дар система; Ψ – ҳаҷми як зарраи фазаи дисперсӣ; $V_{\text{сист}}$ – ҳаҷми система дар мл $\frac{n - n_0}{n_0}$ бу-

зургии хос меноманд бо $h_{\text{хос}}$ – ишора карда мешавад. Ин нишон медиҳад, ки ҳангоми илова кардани фазаи дисперсӣ часпакии муҳити дисперсӣ чӣ қадар зиёд шудааст.

$$h_{\text{хос}} = h_{\text{нисб}} - 1 = \alpha \varphi \quad (\text{X.26})$$

Аз ҳамаи ин гуфтаҳои дар боло ва аз рӯи муодилаи Эйнштейн чунин хулоса бароварда мешавад, ки дар байни часпакии система ва миқдори фазаи дисперсӣ, ки дар он бояд аз рӯи хати рост тағйир ёбад ва муҳимтараш он аст, ки часпаки аз рӯи муодилаи Эйнштейн аз дисперснокии суспензия вобастагӣ надорад. Ба роҳи таҷрибавӣ дурустии муодилаи Эйнштейнро дар суспензияҳои Гуммигут Банселен санҷида аст. Оден дар золи сулфур ва пурратар Эйрих дар суспензияҳое, ки андозаи зарраҳои он хурд ва шакли давраро доранд санҷида шудааст. Дар ҳамаи ин корҳои таҳқиқоти аз консентрасияи фазаи дисперсӣ, кам будани ин коэффитсиенти муодила қариб ба 2,5 маротиба баробар будан бароварда шудааст. Аммо ҳангоме ки зарраи коллоидӣ формали давраро надошта бошад ва консентратсияи фазаи дисперсӣ калон бошад, зарраҳо дар байни худ таъсир мекунанд ва дар ин ҳолат ба муодилаи Эйнштейн мувофиқат намекунад.

Таъсири зарраҳои анизодиаметрӣ

Системаҳое, ки аз суспензияҳои зарраҳояш шакли чубчаи монанд ва эллипсоидӣ ё ин ки қабатдор иборат буда, часпакии ҳама вақт нисбат ба он ки аз рӯи муодилаи Эйнштейн ҳисоб карда мешавад зиёд аст. Сабаб дар он аст, ки ҳангоме ки мо ба ҳаҷми зарраи шакли эллипсоид дошта давр мезанам, аз сабаби шакли давраро надоштан зарраҳои дар ҳаракати Броунӣ қарор дашта гӯё ки бо ҳамдигар алоқамандӣ ҳосил мекунинанд. Дар натиҷаи он алоқамандӣ, ҳиссаи ҳаҷми фазаи дисперсӣ дар

система зиёд шуда метавонад, барои ҳамин часпакиаш баланд шудааст. Дар таҷриба исбот карда шудааст, ки часпакии суспензияҳое, ки зарраҳояш бисёр ҳам кам анизодиаметрӣ мебошанд, ҳаракати Броунӣ дар онҳо зиёд буда, мутаносибан ба радиуси эллипсоидҳо часпакии зиёд мешавад. Аз ҳамаи муодилаҳое, ки вобастагии часпакии системаро аз шаклҳои зарраҳои ифода мекунад ин муодилаи Куна мебошад.

$$\hbar_{\text{хос}} = \left[2,5 + \frac{1}{16} \left(\frac{L}{d} \right)^2 \right] \varphi \quad (\text{X.27})$$

Дар инҷо L ва d – тири калон ва майдаи чархзании зарраеро, ки шакли эллипсоидро дорост ифода мекунад. Ба ҳамин монанд ҳангоми чен кардани часпакӣ золи V_2O_5 ки зарраҳояш бисёр анизодиаметрӣ мебошанд, зиёд мешаванд.

Таъсири концентратсияи фазаи дисперсӣ ва солвататсия

Фарқи часпакии системаҳои дисперсии концентронида аз часпаки маҳлулҳои серобкардашуда ба воситаи муодилаи Эйнштейн ҳисобкардашуда дар он мебошанд, ки моеъи чоришаванда дар атрофи зарраҳо, ки ҳамдигарро ҳалалдор месозанд, чоришавии хурд пайдо мегардад, ки ҳаракати системаро душвортар мегардонад. Дебройн ҳисоб мекунад, ки ба ғайр аз таъсири гидродинамикӣ бояд, ки таъсири механикӣ (ба ҳамдигар бар хурдан, ҷуфт шудан ва ғайраҳо) ба ҳисоб гирифта шавад. Ҳангоми кам будани концентратсияи суспензияи сеҳоб дар атрофи як зарра ба амал меояд, ки ин ба равиши он кам таъсир расонида метавонад, аммо ҳангоми зиёд кардани концентратсияи фазаи дисперсӣ таъсири серобӣ ба микдори зарраҳо зиёд шуда рафтани мегирад ва дар натиҷа ба часпакии система таъсири калон расонида, ба муодилаи Эйнштейн итоат намекунад. Сبбаби дигари итоат накардан ба муодилаи Эйнштейн дар солвататсия шудани зарраҳои коллоидӣ мебошад. Фикенчер ва Марк пешниҳод намудаанд, ки барои ба ҳисоб гирифтани таъсири солвататсия ва алоқамандии муҳит бо фазаи дисперсӣ бар муодилаи Эйнштейн тағйиротҳо даровардан даркор аст. Чи-

хеле ки дар муодилаи Ван-дер-Валс ба ҷои ҳаҷми умумии система ҳаҷми баромадро, яъне аз ҳаҷми система тарҳи ҳаҷми зарра ба ҳисоб гирифта мешавад. Ба монанди он зарра дар система дар иҳотаи муҳит мебошад. Яъне солвататсия шуда дар якҷоягӣ ҳаракати Броунӣ ба амал оварда истодааст. Бояд, ки ҳангоми ҳисоб кардан ҳаҷми ҳаҷмиро ба ҳисоб гирифтани даркор аст. Он гоҳ муодилаи (X.25) дар намуди зил нависонида мешавад.

$$\eta_{\text{хос}} = \alpha \frac{n\Psi'}{V_{\text{сис}} - n\Psi'} \quad (\text{X.28})$$

Дар ин ҷо Ψ' – ҳаҷми зарраи солвататсияшуда, дар шакли фазаи дисперсӣ бо муҳит алоқаманд мебошад. Муодилаи Френкелера ва Марк зиёдшавии ҳаспакиро бо зиёд шудани консентратсияи фазаи дисперсӣ дар маҳлул мутаносибан меафзояд. Бузургии (n) – дар сурат ва якбора дар маҳраҷ бо ин бузургии $V_{\text{сис}} - n\Psi'$ кам мешавад. Дар сурат зиёдшавии ҳаспаки бештар нисбат ба консентратсияи фазаи дисперсӣ дар маҳраҷ ба амал меояд.

Таъсири байниҳамдигарии зарраҳо

Татбиқи муодилаи Эйнштейн дар системаҳои дисперсӣ дигар он аст ки дар натиҷаи таъсири қувваҳои ҷозибаи байни зарраҳои коллоидӣ дар система структураи ковоке, ки миқдори зиёди муҳити дисперсиро дорад ҳосил мешавад. Ҳосилшавии ҳаҷми хел структураи ковок иммобилизатсия, яъне суст шудани ҳаракати ҳалқунанда, ки ба зиёдшавии ҳаспакии система нисбат ба он, ки аз рӯи муодилаи Эйнштейн ҳисоб карда мешаванд, ба амал меояд. Ҳаспаки дар ин хел системаҳо ба суръати ҷоришавӣ вобаста аст, барои ҳаҷми ҳаспакии структуравӣ дар системаҳои фазаи ковоки тур (сетка) ҳосил мегардад, ки боиси зиёд шудани ҳаспаки мегардад. Аз тарафи дигар татбиқи намудани муодилаи Эйнштейн дар системаҳои коллоидӣ дар мавҷуд будани қувваҳои дофеа дар байни зарраҳои якхелаи коллоидӣ мебошанд. Аз рӯи ақидаҳои Смолуховски ҳаспаки дар золҳое, ки дорони заряд мебошанд, нисбат ба золҳое, ки заряд надоранд зиёд мебошад.

Ҳамин хел зиёд будани часпакӣ дар золҳои заряднок аз он сабаб аст, ки дар сатҳи зарраи коллоидӣ қабати дучандаи электрикӣ ҳосил мешавад, ки онро эффекти электрочаспакӣ меноманд. Смолуховский муодилаи алоқамандии часпакии ҳосилшуда бо потенциали электрокинетикии (ξ) қабати дучандаи электрикӣ баровардааст.

$$h_{\text{сос}} = 2,5\varphi \left[1 + \frac{1}{\eta_0 \lambda r^2} \left(\frac{\varepsilon \xi}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (\text{X.29})$$

Дар инҷо η_0 — часпакии муҳити дисперсионӣ; λ — қараёнгузаронӣ хос; r — радиуси зарра; ξ — доимии диэлектрик гузаронандагии аъзои дохилкарда ба муодилаи (X.29) бисёр аҳмияти калон дорад. Ҳисобкуниҳо барои золе, ки радиуси заррааш баробари 10^{-6} см ва қараёнгузаронии хоси зол $\lambda = 10^{-4}$ ом $^{-1}$ см $^{-1}$ аст нишон медиҳанд, ки аъзоҳои ислоҳкардашуда мумкин аст 10 маротиба нисбат ба асосиаш зиёд бошад. Аз муодилаи Смолуховский дида мешаванд, ки ҳангоми ҳамроҳ кардани электролит часпакиаш бояд, ки кам шавад, барои он ки қимати ξ -потенциал ким мешавад ва дар натиҷа қараёнгузаронии моеъи дар байни митселаҳо буда зиёд мешавад.

Ҳангоми дар ҳолати изоэлектрикӣ қарор доштани золҳо ($\xi = 0$) муодилаи Смолуховский ба муодилаи Эйнштейн мубадил мешавад.

Чӣ хеле, ки дар муодилаи Смолуховский радиуси зарра дохил мешавад, бешубҳа часпакии золҳое, ки зарраҳояшон қараёнӣ электрикиро мегузаронанд аз золҳое, ки зарраҳояшон қараёнӣ электрикиро намегузаронанд ба дараҷаи дисперснокии он нобаста мебошанд.

Буутс дар соли 1948 муодилаи эффекти электрочаспакиро баровард, ки аз муодилаи Смолуховский фарқи калон дорад. Мувофиқи ақидаи Буутс бузургии эффекти электрочаспакӣ нисбат ба он ки аз рӯи муодилаи Смолуховский ҳисоб карда мешавад, хело кам мебошад ва новобаста аз потенциали электрокинетикии қиматаш кам мешавад, чун ки ғафсии қабати дучандаи электрикӣ нисбат ба радиуси зарра кам мешавад.

СИСТЕМАҲОЕ, КИ МУҲИТИ ДИСПЕРСИОНИАШОН ГАЗӢ МЕБОШАД

Дар фаслҳои гузашта мо ба системаҳое, ки муҳити дисперсионии моеъгӣ ва фазаи дисперсионии саҳт доштанд, шинос шуда будем. Ҳамин ҳел интиҳоб карданд аз он ҷиҳат буд, ки дар он давраҳо объектҳои таҳқиқшавандаи системаҳои коллоидӣ дар муҳити моеъгӣ қарор доштанд. Дар фаслҳои оянда мо бо тариқи кӯтоҳ бо намудҳои дигари системаҳои коллоидиро яъне системаҳои муҳити дисперсионӣ газӣ ва моддаҳои саҳт инчунин системаҳои муҳити дисперсионӣ моеъ ва дараҷаи дисперсионӣ баробари газҳо буда, шинос мешавем.

11.1. ТАВСИФИ УМУМИИ АЭРОЗОЛҲО

Системаҳои коллоидие, ки муҳити дисперсионӣ газҳо мебошанд аэрозолҳо номида мешаванд. Ба он нигоҳ накарда қисми зиёди аэрозолҳое, ки дисперснокиашон аз андозаҳои зарраҳои коллоидӣ хурд мебошанд, онҳоро системаҳои аэродисперсӣ гуфтан дурусттар мебошад. Хусусиятҳои фарқкунандаи аэрозолҳо аз лиозолҳо дар он мебошанд, ки аэрозолҳо тунук буда, часпакии кам доранд. Дар аэрозолҳо ҳаракати Броунӣ бо суръати калон мегузарад ва седиментатсияшавии зарраҳо нисбат ба лиозолҳо дар аэрозолҳо бо суръати калон мегузарад. Хусусияти дигари фарқкунандагии аэрозолҳо аз лиозолҳо дар он мебошад, ки дар муҳити газӣ диссоциатсияи электролитӣ намегузарад ва имконияти ҳосил кардани қабати дучанди электриро надоранд. Аз ҳамин сабаб хусусиятҳои хоси аэрозолҳо ба назар гирифта, ҳадашон мустақилона бо роҳҳои ба ҳадашон хос тараққӣ ва инкишоф меёбанд.

Тавсифи аэрозолҳо

Аэрозолҳо аз рӯи ҳолати агрегатии фазаи дисперсӣ, яъне аз рӯи дисперсионӣ ва усулҳои ҳосил кардани онҳо тасниф (классификатсия) карда мешаванд. Аз рӯи аломати аввала аэрозолҳо

ба системаҳое, ки фазаи дисперсионӣ моеъ мебошанд, тақсим карда мешаванд; ба инҳо туман ва фазаи дисперсии саҳт дудҳо дохил мешаванд, ки андозаи зарраҳояшон аз 10^{-7} то 10^{-3} см мешаванд. Чангҳо бошанд аз рӯи аломати пайдоишашон аз системаҳои коллоидӣ, ки муҳити дисперсияш газӣ буда, фазаи дисперсияш моддаи саҳт мебошанд, бо усули диспергатсионӣ ва конденсатсионӣ ҳосил карда мешаванд. Аэрозолҳо бо усули диспергатсионӣ дар натиҷаи майда кардани ҷисмҳои саҳт ва пош додани моеъҳо ҳосил карда мешавад. Бо ин усул ҳама вақт зарраҳои андозаҳояшон калон ва системаҳои дисперсионии андозаҳояшон хурд ҳосил мешаванд. Аэрозолҳо бо усули конденсатсия аз буғҳои сершуда ва дудҳои аз ҳад сершуда ё ин ки дар натиҷаи реаксияҳои кимиёвӣ зарраҳои дараҷаи дисперснокиашон баланд ҳосил мегардад.

Андоза ва намуди зарра $-1 \cdot 10^{-5}$ см

Дар поён андозаи зарраҳои коллоидии як қатор аэрозолҳои муқаррарӣ дар (см) оварда шудааст.

Об	
Туман	$5 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-5}$
Абрҳои қабат	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
Оби борон	$1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-2}$
H_2SO_4 (туман)	$1 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-3}$
ZnO (дуд)	$5 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-4}$
Дуди табак	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-4}$
Дуди оташ	$1 \cdot 10^{-5} - 1 \cdot 10^{-2}$
P_2O_5 (дуд)	$5 \cdot 10^{-4} - 1 \cdot 10^{-4}$

Нақшаи тақсимшавии зарраҳо дар аэрозол, яъне миқдори зарраҳо аз гуногунии андозаҳои он дар равандохое, ки ба монанди агрегатсия, коалесценсия ва буғронӣ изотермикӣ мегузарад ҳосилшави аэрозолҳо вобаста аст.

Шакли зарраҳои аэрозол аз ҳолати агрегати фазаи дисперсӣ вобастагӣ дорад. Дар туман катраи моеъ доимо дар шакли давра мавҷуд мебошад. Дар дудҳо бошад шаклҳои гуногун сузанмо-

нанд, пластинӣ ва ситорамонанд шуда метавонад. Дар дудҳо зарраҳои аэрозол агрегатҳои мураккабро ҳосил меkunанд. Дар туман бошад зарраҳои аэрозол ҳангоми ба як дигар бархурдан коалесценсия шуда, қатраи андозаи калонро ҳосил меkunанд.

Аз сабаби масомадор будани зарраҳои аэрозол бо роҳи муқаррарӣ зичии онҳо муайян карда шудааст. Дар бисёр мавридҳо зичии зарраҳои аэрозол аз зичии моддаҳое, ки аэрозол ҳосил карда мешаванд чандин маротиба камтар аст. Инро аз рӯи ҷадвали XI.1 ки зичии зарраҳои як қатор дудҳо оварда шудааст дидан мумкин аст.

Ҷадвали XI.1. Зичии зарраҳо дар дудҳо

Мод- даҳо	Зичи г/см ⁻³		Роҳҳои ҳосил кардани дуд
	Ҳақиқӣ	зоҳиран	
Au	19,3	0,2–8,0	Бӯғшавӣ дар камони барқӣ
Ag	10,5	0,64–4,22	Бо ҳамин усул
Hg	13,6	0,07–10,8	Ғарм кардан дар тарелкача
MgO	3,6	0,24–3,48	Сӯзонидани металлӣ магний
HgCl ₂	5,4	0,62–4,3	Ғарм кардан дар торелка
CdO	6,5	0,17–2,7	Бӯғшавӣ дар камони барқӣ

Андоза ва шакли зарраҳои аэрозолро бо усулҳои муқаррарӣ бо ёрдами микроскоп, ултромикроскоп ва микроскопи электронӣ муайян карда мешаванд. Барои муайн кардани аэроҳол микроскопҳоро пай дар ҳам истифода бурдан хело хуб мебошанд.

Барои концентратсияи аэрозолро дар объектҳои душвор бо усулҳои техникӣ, таҳқиқ намудан концентратсияи обро дар қабатҳои абрҳо бо ёрдами радиолокаторҳо муайян намудан мумкин мебошанд. Ба ҷойҳои дастнорас радионурҳоро аз маи баъ дар шакли импульс равон карда, баъди гузаштани якчанд вақти муайян дар экрани осиллография акси нурҳо регистратсия мешавад. Баъди ба қайд гирифтани радионурҳо дар осиллография ба қафо баргашта дар объект паҳн мешаванд. Аз рӯи вақти радионурҳои ба объект равонкардашуда ва баъд ба қафо баргашта дар объект паҳн шудан чен карда, бо воситаи муодил

лае, ки ба муодилаи Релей шабохат дорад, консентратсия фазаи дисперсӣ муайян карда мешавад.

Хосияти оптикӣ

Хосияти оптикии аэрозолҳо ба қонунҳое, ки барои лиозолҳо истифода бурда мешаванд, мувофиқат мекунад. Чунки аэрозолҳо аз рӯи зичиашон аз лиозолҳо фарқи калон доранд. Бинобар ҳамин коэффитсиенти шикасти рӯшноии ҳарду фаза ва хосияти оптикии аэрозолҳо, пеш аз ҳама паҳншавии рӯшноӣ дар аэрозолҳо нисбат ба лиозолҳо равшантар мебошанд. Барои ҳамин хосияташонро ба ҳисоб гирифта, найчаҳои дудбаро сохта мешавад. Бисёр мавридҳо туман ва дудҳо дар назари кас сафед менамоянд. Чунки рӯшноӣ дарозии мавҷҳои гуногун дорад. Ба ин нигоҳ накарда қариб якхела паҳн мешаванд.

Хосияти молекулавӣ-кинетикӣ

Аэрозолҳо системаҳое, ки аз ҳад тунук карда шуда мебошанд, ки коэффитсиенти соиши дохилии муҳити дисперсионӣ кам мебошанд, ки хосияти молекулавӣ-кинетикиро муайян менамояд. Ҳаракати зарраҳои курашакли муаллақ дар моеъҳои (муҳити доими якхела), андозаҳои камтар калон нисбат ба молекулаҳои муҳит, аз рӯи муодилаи ба мо маълум Стокс чушн навишта мешавад.

$$f = 6\pi\eta r u \quad (\text{XI.1})$$

дар ин ҷо: f – қувваи соиши зарра; η – ҳаспакии муҳит; r – радиуси зарра; u – суръати ҳаракати зарра.

Баъди дохил кардани коэффитсиенти муковимати зарра

$$B = \frac{f}{u} \text{ - ро ҳосил мекунем}$$

$$B = 6\pi\eta r \quad (\text{XI.2})$$

Муодилаи гидродинамикӣ барои ҳаракати зарраҳои муаллақ дар муҳити газӣ мувофиқат мекунад, ки агар андозаи зарра аз қимати миёнаи роҳи тайкардаи молекулаҳо зиёдтар бошад. Чунки ҳангоми фишори атмосферӣ баробари як буда, ин қимат

барои молекулаҳои ҳаво тахминан баробари 10^{-5} см мебошад. Бе шубҳа муодилаи Стокс барои системаҳои дисперсии дағал, ки андозаи зарраҳо баробари 10^{-4} см татбиқ карда мешавад. Барои фишорҳои паст ва роҳи зиёда тайкардаи молекулаҳо таъдиқи муодилаи Стоксро ба системаҳое, ки дисперснокии кам доранд истифода бурдан мумкин мебошад. Барои системаҳое, ки дисперснокии баланд доранд, яъне радиуси зарра аз 10^{-6} см кам аст, ҳаракати зарра бо муодилаи дигар нависонида мешавад.

$$f = \frac{6\pi\eta r^2 u}{0,3502 \cdot 4,5\lambda} \quad (\text{XI.3}) \quad \text{ё ин ки} \quad B = \frac{6\pi\eta r^2}{0,3502 \cdot 4,5\lambda} \quad (\text{XI.4})$$

дар инҷо λ – кимати миёнаи роҳи тайкардаи молекулаи газӣ мебошад. Ин муодилаҳо дар асоси муҳокимарониҳо ва монанд ба назария кинетикии газҳо бароварда шудааст. Чи хел, ки барои зарраҳои хурд (ё ин ки барои фишорҳои паст), дар ҳамон ҳолате, ки нисбати $\frac{\lambda}{r} \gg 1$ ҳаракати зарраҳои аэрозолҳо ба монанди ҳаракати молекулаҳои газҳо ба амал меоянд.

Барои аэрозолҳое, ки андозаи миёнаи зарраҳо ($10^{-6} - 10^{-4}$ см) мебошанд, формулаҳои гузаранда (переходнии) истифода бурда мешавад. Яке аз ингуна формулаҳо муодилаи Кеннингем мебошад.

$$f = 6\pi\eta r u \frac{1}{1 + A \frac{\lambda}{r}} \quad (\text{XI.5}) \quad \text{ё ин ки} \quad B = 6\pi\eta r \frac{1}{1 + A \frac{\lambda}{r}} \quad (\text{XI.6})$$

дар инҷо A – коэффитсиенте, ки ба як баробар буда, бо роҳи таҷрибавӣ муайян карда мешавад. Чи хеле, ки дида мешавад барои қиматҳои зиёди $\frac{\lambda}{r}$ (ҳангоми $A \frac{\lambda}{r} \ll 1$ ё $A \frac{\lambda}{r} \gg 1$) дар муодилаи (XI.3) муқовимати часпаки f аз квадрати радиуси зарра муносиби роста аст, барои қиматҳои кам $\frac{\lambda}{r}$ (ҳангоми $A \frac{\lambda}{r} \ll 1$) муодилаи Кеннингем ба муодилаи Стокс табдил меёбад. Қимати ками зарраҳои аэрозол, ки ба суръати нисбатан калон тез оседиментатсия мешаванд ба қонуни Стокс мувофиқат мекунанд.

Инро ҳамин тавр фаҳмонидан мумкин аст, ки дар баъзе ҳолатҳо вобаста ба вақт қисми ками зарраҳо дар байни молекулаҳои муҳит ҷаҳиш намуда, ҳангоми бархӯрдан муковимат хис карда намешавад. Ҳамаи ин муҳокимарониҳо барои зарраҳои шакли даврадошта мебошанд. Агар зарраҳо шакли дигар дошта бошанд ҳаракати онҳо ҳангоми таъсир кардани ягон қувва якчанд маротиба мураккаб мешавад. Акнун хусусияти ҳоси ҳаракати Броуниро дар системаҳои дисперсӣ, ки муҳити газӣ доранд дида мебароем. Ба ҳаракати Броунӣ зарраҳои аэрозол аз сабаби кам будани часпакӣ ва зичии муҳит ба седиментатсияшавӣ таъсири калон мерасонад. Дар таҷрибаҳои пештар гузаронидашуда ин ба назар гирифта нашудааст. Бо ҳам мувофиқат накардани қимати миёнаи ҷойивазкунии зарраҳо ба тарафи горизонталӣ ва вертикалӣ ба амал меомаданд ва ғайр аз кам будани часпакӣ бо осонии ҷараёни конвексияшавӣ ба амал меояд, ки дар ин ҳолат омӯхтани ҳаракати Броуниро душвор мегардонад. Баъдтар дар натиҷаи тасдиқи усулҳои ҳозиразамон ин камбудииҳо паси сар шуда, муайян карда шудааст, ки ҳаракати Броунӣ дар аэрозолҳо ба қонунҳои, ки дар бораи ҳаракати Броунӣ дар лиозолҳо истифода бурда мешаванд барои аэрозолҳо ҳам таъбиқшаванда мебошанд. Дар вақтҳои ҳозира ҳаракати Броуниро дар аэрозолҳо бо усули микроскопӣ мушоҳида намуда, дар бораи зарраҳое, ки дар натиҷаи таъсири зарядҳои электрикӣ сендиментатсияро ба амал меоранд дида мешавад.

Акнун ба тариқи кӯтоҳ ҳодисаҳои термофорез, термопретатсия ва фотофорезҳо, ки ба ҳосиятҳои кинетикӣ системаҳои коллоидӣ, ки муҳити дисперсияш газӣ мебошанд алоқаманд буда. Ҳодисаҳои термофорез ин худ аз худ аз сатҳи ҷисми ғарм баровардани зарраҳои аэрозолро меноманд. Ҳамин тавр дар сатҳи ҷисмҳои хунук тақшоншавии зарраҳои коллоидиро термопретатсия меноманд. Мисоли термопретатсия ҷангро дар деворҳои дар назди оташдон, радиаторҳо, лампаҳо ва инчунин дар кубурҳо ба амал меояд, мефаҳмонад. Термофорез ва термопретатсия дар натиҷаи таъсири қувваҳои радиометриқӣ ва ғайраҳои ҷаҳиш кардани шартӣ зерин $\frac{\lambda}{A} \gg 1$ ба амал оварда мешаванд.

Ин қувваҳо дар натиҷаи он ҳосил мешаванд, ки аз қисми гарми

молекулаҳои газҳо бо суръати калон ба қисме, ки нисбатан на он қадар гарм мешавад зарраҳои дар намуди импульс париди ба тарафи пастшавии ҳарорат ҳаракат менамоянд. Агар $\frac{\lambda}{A} \ll 1$ бошад аз рӯи он қувваҳои радиометрӣ фаҳмидан мураккаб мебошад. Вале нишон додан мушкул аст, ки ҳангоми $\frac{\lambda}{r} \ll 1$ будан ҳаракати зарраҳо дар майдони тағйирёбии ҳарорат бояд, ки ба тарафи пастшавии ҳарорат равона гардад. Фотофорез ин як шакли хоси термофорез буда ҳаракати зарраҳои аэрозолро ҳангоми яктарафа равшанӣ кардан ба амал меояд. Фаҳмонида ни фотофорез нисбат ба термофорез душвортар мебошанд. Аз баски таксимшавии ҳарорат ба зарраҳое, ки равшанӣ дода шудааст вобаста аз андоза ва намуди зарра, шафофият ва коэффитсиенти шикасти рӯшноӣ гуногун шуда метавонад. Барои зарраҳое, ки шафофият надоранд фотофорез мусбат мушоҳида карда мешавад, яъне тағйирёбии ҳарорати зарраҳо ба тарафе, ки нури рӯшноӣ равона карда шудааст ба амал меояд. Аммо барои зарраҳои шафофият дошта, фотофорез манфӣ мушоҳида мешавад. Термофорез ва фотофорез ҳангоми ҳарорат дар атмосфераи аэрозолҳо аҳамияти калон дорад. Мисол ҳангоми пайдо гардидани абрҳо термофорез катраи обе, ки дар ҳаво муаллақ истодааст, ҳангоми бо ҳамдигар бархурдан массаи ҳавои гарм бо массаи ҳавои хунук, конденсатсия шуда дар шикли борон седимнтатсия мешавад. Фотофорез бошад дар натиҷаи равшан кардани абрҳо бо шуълаҳои офтоб ба амал омада ва дар натиҷа устувории аэрозолҳои атмосфера аз ҷиҳати кинетикӣ гуногун мешаванд.

Ҷиҳати хубаш дар он аст, ки андозаи катраи на он қадар калон бо суръати суст ($0,05-0,7$ см. сон⁻¹) тақсоншавиаш ба амал омада дар ҳаво зарраи аэрозолҳо дар ҳолати муаллақ буда ва аз замин дар натиҷаи таъсири ҷараёни гармии ҳаво кифоягӣ мекунад, ки абрҳо ҳарорати худро давом дода ва фақат дар суръате, ки катраҳои абр калон шуда аз андозаи критикӣ калон шуда, коалисентсия ё ин ки конденсатсия шуда дар намуди борон ба замин баргардонида мешавад.

Хосияти электрикӣ

Дар атрофи зарраҳое, ки дар муҳити газӣ қарор доранд қабати дучандаи электрикӣ ҳосил намешавад. Ба ин нигоҳ накарда зарраҳои аэрозолҳо дар шароити муайян заряднок шуда метавонанд, лекин на он қадар зарраҳои калон ҳосил мешаванд. Заряди электрикӣ дар онҳо ҳангоми ҳосилшавӣ ва дар натиҷаи аз ҳамдигар ҷудо шуданашон, ё ин ки дар натиҷаи орендатсияи молекулаҳои кутбӣ фазои дисперсӣ, инчунин ҳангоми адсорбсия шудани ионҳои газӣ дар сатҳи зарраҳои аэрозоли пайдо мегарданд. Аэрозолҳо аз маҳлулҳои коллоидӣ бо он фарқ мекунанд, ки дар маҳлулҳои коллоидӣ адсорбсияи таъсиркунанда мегузарад ва ҳолати мувозинатӣ бо муҳити дисперсионӣ ба имал меояд. Дар аэрозолҳо бошад ҳосилшавии заряд як дараҷа тақрибан буда, аз ҳосилшавӣ андозаи он вобаста мебошад. Барои ҳамин дар байни дисперсионӣ ва бузургии заряди ҳосилшуда вобастагии аниқ вучуд надорад. Аммо ҳаминро гуфтан ҷои аст, ки чи қадаре, ки андозаи зарраи аэрозол калон бошад, заряднокиаш ҳамон қадар зиёд мешавад. Аз таҷрибаҳо муайян карда шудааст, ки зарраҳои аэрозолҳои металлҳо ва оксиди онҳо дорои заряди манфӣ ва баръакси ин зарраҳои аэрозолҳои ғайриметалли ва оксидҳояшон мусбат заряднок мебошанд. Дар поён ба сифати мисол зарраҳои системаҳои дисперсии гуногун, ки муҳити дисперсияшон газӣ мебошанд оварда шудааст.

Аломати заряд	Аломати заряд
$\text{SiO}_2, \dots$ + диоксиди силитсий	$\text{Fe}_2\text{O}_3, \dots$ – оксиди оҳан
$\text{P}_2\text{O}_5, \dots$ + панҷоксиди фосфор	$\text{MgO}, \dots$ – оксиди магний
$\text{NaCl}, \dots$ + хлориди натрий	$\text{Zn}, \dots$ – рӯх
Ангист...	+ $\text{ZnO}, \dots$ – оксиди рӯх
Краҳмал...	+ Орд... –

Заряди зарраи аэрозол ба монанди усулҳое, ки барои омӯхтани ҳаракати Броунӣ дар системаҳои коллоидӣ дигар истифода мешавад муайян карда шудааст. Бо дақиқии дуруст суръати седиментатсияшавӣ зарраи озод муайян карда мешавад. Баъди муайян кардани суръати озод афтидан ё ин ки бардошта-

ни зарраҳо ҳангоми ба система пайваст кардани майдони электрикӣ аз рӯи формулаи додашудаи, заряди зарра (Q) ҳисоб карда мешавад:

$$U = U_e \pm U_z = \frac{1}{B} (mg \pm QH) \quad (XI.17)$$

Дар инҷо U_e – суръати озоди седиментатсияшавии зарра; U_z – суръати ҳаракати зарра дар майдони электрикӣ; m – массаи зарра; g – тезшавии озод афтидан; H – шиддатнокии майдони электрикӣ.

$$mg = QH_0; Q = \frac{mg}{H_0} \quad (XI.18)$$

Устувории агрегатӣ

Заряди электрикӣ дар зарраҳои аэрозол дар натиҷаи дар сатҳи онҳо адсорбсия шудани ионҳои газӣ ба амал меоянд ва дар натиҷаи адсорбсия кабасти адсорбсионӣ ҳосил мешавад. Саволе пайдо мешавад, ки ин кабасти адсорбсионии ҳосилшуда, кобилияти устувор нигоҳ доштани аэрозолҳоро дорад ё не?

Дар гузашта як қатор муҳаққиқон чунин ҳисоб мекарданд, ки ҳангоми дар сатҳи зарраҳои аэрозол адсорбсия шудани молекулаҳои сатҳаш ғайри устувории онҳоро таъмин менамояд. Аммо таҷрибаҳои солҳои охир ин ақидаи инкор менамоянд. Аэрозолҳое, ки дараҷаи дисперсияшон баланд аст, аз нуқтаи назари седиментатсионӣ устувор мебошанд. Лекин аз сабаби он ки доимо раванди коагулятсия гузашта истодааст аз ҷиҳати агрегатӣ ноустувор мебошанд, ки ин сабаби умри кӯтоҳ доштани аэрозолҳо мешавад. Аз ҷама ноустувортарин аэрозолҳо ҳамонҳоеанд, ки андозаи зарраҳояшон бисёр ҳам калон ва ҳам хурд мебошанд. Барои он ки аз ҳад калон будани суръати тақсонивияшон зиёд мебошанд. Дуюмаш барои он ки суръати ҳаракати Броунӣ дар онҳо аз ҳад зиёд буда, дар натиҷа бо ҳамдигар тез-тез бархӯрда, агрегатсия мешаванд. Коагулятсияи аэрозолҳо ба равандҳои, ки суръати коагулятсия тез мебошанд, дохил мешаванд ва суръати тези коагулятсияи аэрозолҳо нисбат ба аэрозолҳо аз сабаби он ки ҳаракати Броунӣ дар аэрозолҳо зиёд аст.

ба амал меояд. Ҳисобкуниҳо нишон медиҳанд, ки суръати коагулятсия бо зиёдшавии концентратсияи ҳиссавӣ зиёд мешавад. Дар поён вобастагии суръати коагулятсияи аэрозолҳо аз тағйирёбии концентратсияи ҳиссавӣ нишон дода шудааст.

Тағйирёбии концентратсияи ҳиссавӣ аз 10^{12} то 10^{10} , аз 10^{10} то 10^8 , аз 10^8 то 10^6 , аз 10^6 то 10^4 — мешавад.

Вакте, ки камшавии адади зарраҳо дар 1 см^3 ба ду дараҷа ким мешавад, ҳиссаи он ба 15–30 сония, 30 дақиқа, якчанд шабонарӯз баробар мешавад. Ба суръати коагулятсияи аэрозолҳо ҷараёни конвексионӣ, омехтакунӣ, механикӣ, лаппишҳои ултрасадогӣ таъсир мерасонанд. Ҳамаи ин омилҳо бо як дигар бархӯрдани зарраҳоро зиёд мекунанд. Дар охир хаминро гуфтан бамаврид аст, ки аэрозолҳо ба монанди лиозолҳо андозаи зарраҳои худро тағйир дода метавонанд. На танҳо аз рӯи ҳодисаҳои коалесенсия ва агрегатсия, балки ҳангоми буғронии изотермикии фазаи дисперсӣ, ки ба калоншавии андозаи зарраҳои хурд оварда мерасонад, дар натиҷа андозаи зарраҳои аэрозолҳо пгйир ёфта метавонад.

Буғшавии катраҳои туман дар шароити мувофиқ аэрозолро ба системаҳои гомогенӣ табдил медиҳад. Ин бо он шабоҳат дорад, ки ҳангоми ҳалшавии фазаи дисперсии лиозолҳо ба маҳлулҳои ҳақиқӣ мубаддал мешаванд.

11.2. УСУЛҲОИ ҲОСИЛ КАРДАНИ АЭРОЗОЛҲО

Аэрозолҳо ба монанди дигар системаҳои коллоидӣ бо усули конденсатсия ва диспергатсия ҳосил карда мешаванд.

Бо усули конденсатсия ҳосил кардани аэрозолҳо

Бо усули конденсатсия ҳосил кардани аэрозолҳо бо буғи аз ҳад сершуда асос карда шудааст. Буғи аз ҳад сершуда дар натиҷаи аз ҳад зиёд хунук кардани система ё ин ки ҳангоми гуштани реаксияи кимиёвӣ ва зиёд шудани буғи аэрозол ҳосил мегардад. Гуногун хунук кардани буғи сершуда ва ҳосил кардани аэрозол бо усули конденсатсия мебошад. Мисол бо усули

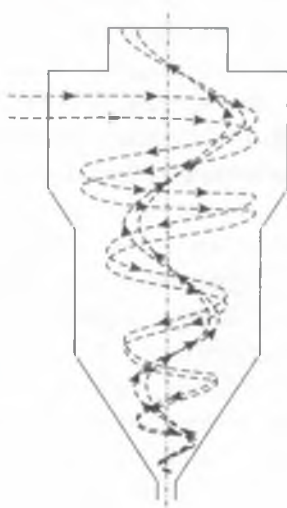
адиабатӣ васеъшавии газҳое, ки ба осонӣ бӯғ мешаванд, массаи ҳавои гази гармшуда ба қабати болоии атмосфера бароварда шуда, абрҳо ҳосил мегарданд ва хунукшавии бӯғҳои сершуда ва дар натиҷаи бархӯрдан ба массаи ҳавои хунук конденсатсияшавӣ ба амал меояд ва дар намуди туман тақсон ҳосил мешавад. Туман бисёртар дар ҳавои тоза, шабона аз сабабе, ки ҳаво хунук мебошад, ҳосил мегардад. Дар асоси реаксияи кимиёвӣ имкониятҳои зиёди ҳосилшавӣ аэрозолҳо мавҷуд аст. Мисол ҳангоми оксидшавии моддаҳои сӯзанда, дар натиҷаи сӯختанашон аэрозол дар шакли дуд ҳосил мегардад. Дуд ҳангоми сӯختани фосфори устувор дар ҳавои кушод зарраи ангидриди сахтро ҳосил мекунад ($4P + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$). Ҳангоми таъсир кардани гази аммиак ба гидрогенхлорид зарраи аэрозоли намаки хлориди аммоний ҳосил мегардад ($NH_3 + HCl \rightarrow NH_4Cl$ – зарраи хлориди аммоний). Дар натиҷаи реаксияи кимиёвӣ ҳангоми ба намаки хлориди аммоний таъсир кардани рӯшноӣ тумани зарраи NH_4Cl ҳосил мегардад. Оксидшавии металлҳо дар ҳаво ҳангоми гузаштани реаксияҳои кимиёвӣ аэрозол дар шакли зарраҳои оксиди металл ҳосил мегардад, аз қабili оксиди руҳ, оксиди мағний ва ғайра. Дар охир ҳаминаро бояд зикр кард, ки дуд дар ҳаво ҳангоми бо ҳамдигар омехта шудани бӯғҳои намаки аммоний бо бӯғҳои об ба реаксияи кимиёвӣ дохил шуда, зарраҳои дисперсионии баланддоштаи гидрооксиди аммоний ҳосил мегардад. Ҳангоми ҳосил кардани аэрозол бо усули конденсатсия аз бӯғҳои аз ҳадсершудаи он ҳатман фазаи нав ҳосил мешавад. Ҳосилшавии фазаи нав ҳангоми ҳосилшавии аэрозол дар системае, ки аз ҷиҳати энергетикӣ баробар аст, дар мавриде, ки моеъҳои зиёд дошта бошанд, ҳис карда мешавад. Барои ҳамина ҳангоми ҳосилшавии аэрозол ба монанди лиозолҳо бояд, ки система аз ҳад сершуда бошад ё ин ки дар система ба кадом роҳе набошад, маркази кристаллизатсия вучуд дошта бошад. Баъд дар атрофи маркази кристаллизатсия зарраҳои аэрозолҳо пайдо шуда, калон шудан мегиранд. Ҳамин ҳел марказҳои ҷанинӣ дар атмосфера танҳо кристаллҳои майдаи намакҳо ва қабатҳои ультрамикроскопӣ шуда метавонанд.

Усули диспергатсионӣ

Аэрозолҳо бо усули диспергатсионӣ, реза кардан, тарошидан, пошдиҳии моеъҳо ва инчунин дар натиҷаи тарконидаи моддаҳо ҳосил карда мешаванд. Аз рӯйи қоида ҳангоми диспергатсия кардани аэрозолҳо дараҷаи гуногуни дисперсноки ё ин ки дар муқоиса бо усули конденсатсионӣ аэрозоли полидисперсӣ ҳосил мешавад. Пошдиҳии моеъҳо бо усули маҳсус, яъне бо воситаи асбобҳои пошдиҳанда (пульверизатор) ва фарсункаҳо ба амал оварда мешавад. Барои яххела рӯйкаш намудани ситғи чисмҳо ва кам масраф кардани материалҳо, бо асбобҳои пошдиҳанда (пульверизатор) рангхоро дар шакли моеъҳо истифода мебаранд. Аэрозолҳо дар табиат дар натиҷаи диспергатсия шудан ба қатраи оби массаи калон дошта тақсим шуда ва дар нямуди борон шаршараҳо ҳосил мешаванд.

11.3. УСУЛҲОИ ВАЙРОН КАРДАНИ АЭРОЗОЛҲО

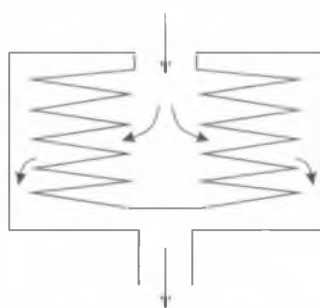
Барои вайрон кардани аэрозол технолог бояд, ки роҳҳои сода ва дурусти технологиро интихоб намояд. Яъне аз аэрозолҳо фазаи дисперсиро ҷудо карда гирад. Мисол, ҳангоми дудҳои аз заводҳо ба атмосфера баромада онҳоро дошта, аз онҳо металлҳои қиматнок ҷудо карда гирифта мешавад. Дар соҳҳои охир усули вайрон кардан аэрозолҳо ба боронҳои сунъӣ, инчунин шӯхн кардани обҳо ба туман табдил додан мешавад. Вайрон кардани аэрозолҳо бо роҳи ҷудо кардани зарраҳои фазои дисперсӣ ба тағйир додани суръат ва равиши ҷараёни зарраҳои коллоидӣ ба амал омада метавонад (нигаред ба расми XI.1).



Расми XI.1. Ҳаракати газ дар сиклон

Бо усули диспергатсия тавассути филтрҳо аз фазаи газӣ зарраҳои хурд ҷудо карда мешавад. Филтрҳо ду намуд, турмонанд ва матоъгӣ мешаванд. Якумаш барои доштани зарраҳои калони дағали аэрозол, ки аз якҷанд қабати матоъҳо ё ин ки турри металлӣ иборат мебошад. Усули филтри дар он асос карди шудааст, ки зарраҳои дағал, ки аз суроҳии филтр намегузаранд дошта мешавад ва инчунин бо инертнокии худашон тақсон мешаванд. Эффе́ктивнокии филтрҳои турӣ бо сабабе, ки зарраҳои фазаи дисперсӣ бо гузаштани вақти зиёд дар сатҳи филтр тақсон мешаванд ва қабати тунуки ҷанг адсорбсия шуда, қутри суроҳиҳои филтрро танг мегардонад, ки гузаштани зарраҳои аэрозолро душвор мегардонад. Ҳангоми зиёд истифода бурдани филтр сатҳи он бо қабати тунуки ҷанг пушонида мешавад. Филтри матоъгӣ доимо аз филтри қоғазӣ, ки он аз картонҳои махсус, ки қобиляти хуби тобоварӣ доранд, ба муковимати гидравликӣ тобовар тайёр карда мешаванд. Ин намуди филтрҳо ҳангоми бо суръати суст ҷоришавии аэрозолҳо истифода бурди мешаванд. Бо мақсади зиёд кардани қобиляти истифода бурдани онҳоро ба шакли печонидшуда (развёрнутый), ки сатҳи зиёд карда шуда аст тайёр карда мешаванд, ки дар расми XI.2 нишон дода шудааст.

Хусусиятҳои ҷоришавии аэрозол дар филтрҳои матоъгӣ бисёр мураккаб мебошад, чунки ҷараёни аэрозол дар қабати филтр бетартибона ҷойгир шуда, он тоб хурда, ҳама вақт равишашро тағйир дода меистад. Ин хосияти филтр ба тариқи



Расми XI.2. Нақшаи филтре, ки сатҳаш васеъ карда шудааст

инертсионӣ зарраҳои аэрозол дар ҷойҳои барояшон мувофиқ тақсон мешаванд. Омилҳои гуногуни ба механизм ҷудо кардани фазаи дисперсӣ ҳангоми филтронидани аэрозол ба таври гуногун таъсир мекунад. Суръати тақсоншавии инертсионӣ ва седиментатсионӣ бо зиёд шудани зарраи аэрозол ва зичии фазаи дисперсионӣ зиёд мешаванд. Сипас тақсоншавии диффузионӣ ва андозаи зарраи хурд ва суръати ҷоришавӣ ме

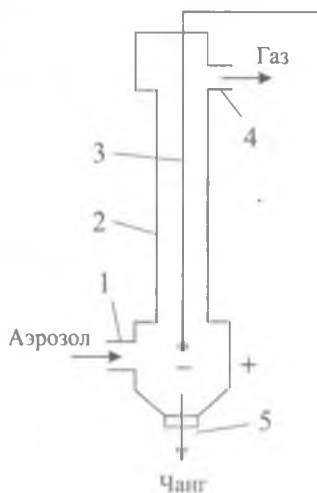
ифзояд. Аммо чоришавии зарра аз зичии он вобастагӣ надорад. Вайронкунии аэрозолҳо бо воситаи ултрасадо аз давраҳои қадим маъмул буд, лекин ба тариқи амалӣ акнун татбиқ карда мешавад. Мувофиқи яке аз назарияҳо ҳамаи системаҳои реалӣ полидисперсӣ буда, туманҳо ва дудҳо, ки зарраҳояшон дар дараҷаҳои гуногун мебошанд бо дигаргунии муҳит мувофиқат мекунанд. Ба ҳамаи ин нигоҳ накарда ултрасадо ба аэрозолҳо таъсир карда метавонанд. Дар натиҷаи дигаргунишавии ҳудуди муҳит, калон шудани зарраҳои хурди аэрозолро гуё, ки шона мекунанд, ки ин ба зарраҳои хурд имконият медиҳад, ки баъдтар ба зарраҳои калоне, ки беҳаракат қарор доранд вохӯрда, якҷоя коагулятсия мешаванд. Аммо бар хилофи ин назария зарраҳои хурди аз ҳад зиёд ҳаракаткунанда дар майдони ултрасадо қарор дошта коагулятсия намешаванд.

Аз нуктаи назарияи дигар коагулятсияи зарраҳои аэрозол дар натиҷаи таъсири қувваҳои ҷозибаи гидродинамикӣ дар майдони ултрасадо дар байни зарраҳо ба амал оварда мешавад. Агар мо ин саволро пурратар таҳлил карда бароем ин дар он мавриде, ки зарраҳои аэрозол бо суръати калон нисбат ба якдигар ба як тараф параллел ҳаракат мекунанд ба амал омаданиаш мумкин аст. Ултрасадоро барои пароканда кардани туманҳое, ки дар истехсолот ҳангоми истехсол кардани кислотаи сулфат пайдо мегардад истифода мебаранд. Дар замони ҳозира дар истехсолот барои тақсон кардани аэрозолҳо асбобҳои махсусе ҳастанд, ки қобилияти истехсолиашон аз 1000 м^3 дақиқ мебошанд. Ба ҳамаи ин нигоҳ накарда истифодабарии ултрасадо дар истехсолот дар он дараҷае мебошад, ки дар майдони ултрасадо зарраҳои бисёр ҳам хурди туман коагулятсия намешаванд. Қимбудиҳои дигари ултрасадо дар он аст, ки дар аэрозолҳои концентратсияи фазаи дисперсӣ бисёр ҳам кам буда, зарраҳояш коагулятсия намешаванд. Як қатор усулҳои пароканда кардани аэрозолҳои атмосферӣ, ба монанди туман ва абрҳо дар асоси коагулятсияи зарраҳои онҳо маълум мебошанд. Аҳамияти амалии ин усулҳо дар хоҷагии кишлоқ бисёр ҳам калон мебошад. Риванди коагулятсия ин ҷудо кардани зарраҳои фазаи дисперсии аэрозоли атмосферӣ дар намуди борон ва барф ба амал меоянд. Усули коагулятсия дар аэрофлот ҳам барои паҳн кардани

абрҳо дар ҳавои аэродромҳо васеъ истифода бурда мешавад. Дар адабиётҳо нишон дода шудааст, ки коагулятсияи аэрозолҳои атмосфериро дар натиҷаи аз самолётҳо пош додани куми дараҷаи дисперснокиаш баланд, ки заряди зарраҳои ба мукобили заряди зарраҳои аэрозол мебошад, ба амал овардан мумкин аст. Усули дигари бо роҳи сунъӣ паҳн кардани абрҳо ин туман дар асоси коагулятсия пош додани маҳлули концентрониди хлориди калсий ба амал оварда мешавад. Қатраи моеъи хлориди калтсий қатраи обро ба ҳудаш ҷаббида, андозаи зарра калон шуда, дар намуди борон коагулятсия мешавад. Барои вайрон кардани аэрозоли атмосферӣ, ки аз ҳад сард карда шудааст, истифода бурдани дуди йодиди нуқра ё ин ки йодиди қурғошим, ки зарраҳои ба сифати чанин (зародыш) дар абрҳо ҳосилшавии кристалликҳои яхро ба амал меорад, истифода бурда мешавад. Аз ҳама усули нағзтарин бо роҳи сунъӣ пароканда намудани абрҳо ва туман дар амалия бо истифодаи кислотаи карбони сахт мебошад. Бо ин усул ҳангоми ҳарорати ҳамобаробари -78°C будан, ба қабати атмосферӣ дохил шуда, ҳарорати ҳавои атмосфериро боз ҳам пасттар намуда, микдори зиёди кристаллҳои калони ях ҳосил мешавад, ки дар оянда ҳамчун маркази кристаллизатсия хизмат мекунад. Кристаллҳои ҳосилшуда бо суръати баланд то андозаи критикӣ калоншуда, аз аэрозол дар намуди барф ҷудо шуда, ба замин меафтанд. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки бо ин усул паҳн кардани абрҳо ин ҳосилшавии барф дар давоми 5–7 дақиқа ва баъди 15–30 дақиқа ҳамон қисме, ки кислотаи карбони сахт дохил карда буданд, пурра аз туман озод мешавад. Дар охир аэрозол бо роҳи таъсир кардани майдони электрикӣ, ки шиддатнокии баланд дорад вайрон карда мешавад. Ин усулро Коттреле кор карда баромедааст ва дар истехсолот барои тоза кардани газҳо аз ҷанг ва вайрон кардани дудҳо пеш аз он ки ба ҳавои атмосферӣ сарб дода шудааст истифода мешаванд. Азбаски зарраҳои аэрозол сусти заряднок буда ё ин ки дар асл электронейтралӣ мебошанд, барои ҳамин дудҳо ё ин ки туманҳоро дар байни электродҳо равона карда, бо шиддатнокии баланд пайваست мекунад, ки қомони барқӣ ҳосил шуда зарраҳои аэрозолро заряднок мекунад. Дар ин гуна шароит, ки катодаш намуди симро дорад ба амал

омадани чунин ҳодисаро қорвони заряднокшавӣ меноманд. Барои он ки заряди ҳосилшуда зичии баланд дошта бошад ва миқдори зиёди электронҳо ҷудо шавад ин равандро ҳангоми баромадани рӯшноӣ мегузаронанд. Электронҳои ҷудошуда газҳои дар таркиби ҳаво бударо ионизатсия мекунанд. Нақшаи сохти яке аз элементҳои батареяи электрофилтри муқаррарӣ дар расми XI.3. нишон дода шудааст.

Майдони электрикӣ дар байни электроди манфӣ (1) заряднок ва бо электроди мусбат, ки аз найчаи металлӣ (2) иборатбуда пайдо мешавад. Бо электродҳо ҷараёни доимии шиддатнокии баланд (700–1000 В) пайваست карда мешавад. Аэрозол бо воситаи даромадгоҳ (3) ба элемент дода мешавад. Дар натиҷаи таъсири ҷараёни электрикӣ шиддатнокӣ баланд, ионҳои ҳосилшуда бо зарраҳои аэрозоле, ки манфӣ заряднок мебошад, дофеа шуда. Дар натиҷаи таъсири бод ба тарафи анод ҳаракат намуда, бо вай бархурда тақсон мешавад. Зарраҳо ҳангоми тақсон шуданашон безаряд шуда дар қисми поёни найча ҷамъ шуда, бо воситаи ҷамъкунанда дул (бункер) (4) ба берун бароварда мешавад. Агар зарраҳои аэрозол дар ҳолати моеъгӣ қарор дошта бошанд, доимо дар деворҳои найча шорида ба воситаи ҷамъкунанда дул (бункери) (4) берун бароварда мешаванд. Гази тозакардашуда бо воситаи найча (патрубкаи) (5) берун карда мешавад. Дар соҳаи охир электрофилтрҳои сохташон нав пайдо шудааст, ки равандҳои зарядҳосилкунӣ ва тақсон шудани зарраҳоро алоҳида ба амал оварда метавонанд. Дар ин гуна электрофилтрҳо оксидшавии ҳаво ва оксидкунонидани маҳсули моддаҳои дигар кам ба амал меояд. Барои ҳамин ин гуна электрофилтрҳоро барои конденсатсия кардани ҳаво истифода бурда мешаванд.



Расми XI.3. Сохт ва элементҳои электрофилтр:
1,4 – патрубкаи; 3 – электрод; 2 – қубур; 5 – ҷамъкунанда

11.4. АҲАМИЯТИ АМАЛИИ АЭРОЗОЛҲО

Аэрозолҳо аз сабаби он ки дар табиат ва техника ба тарики васеъ паҳн шуда мебошанд инсонҳо онро дар ҳаёт ва фаъолияти ҳаррӯзаи худашон ба тарики васеъ истифода мебаранд.

Аэрозолҳои табиӣ абрҳо ва туман дар метрология ва хоҷагии қишлоқ аҳамияти калон доранд. Чунки аз рӯи онҳо ба амал омадани боронгарӣҳо ва боридани барф муайян карда мешавад. Ба ҳама маълум аст, ки аэрозолҳо барои гардолуд кардани дарахтони мевадиханда роли калон мебозанд. Одамон дар қорҳои амалии худашон ба тариқи васеъ аз аэрозолҳо истифода мебаранд. Дар қорхонаҳои саноатӣ ва заводҳои кимиёвӣ ба атмосфера миқдори зиёди дудҳо сар дода мешаванд. Мисол қорхонаи мисобкунӣ ҳангоми қоркард кардани 10000 тонна маъдан миқдори зиёди моддаҳои (дар кг) ба атмосфера хориҷ мекунад.

As ₂ S ₃		26900
Zn		2785
Sb ₂ S		1906
Fe + Al		8100
Cu		1907
Bi		400
Pb		2170
Mn		80

Ба ғайр аз он ки ба воситаи дудҳо металлҳои қиматбаҳо ба ҳавои атмосферӣ сар дода мешаванд, инчунин ҳавои ҳамон минтақаҳо заҳролуд менамоянд. Дар атмосфераи шаҳрҳои саноатӣ миқдори зиёди дудҳо ҳамеша мешаванд, ки агар ҳамо намнок бошад, тумани зиёд ҳосил мекунад. Барои мисол дар шаҳри Лондон рӯзҳои туманӣ дар як сол хело зиёд мебошанд. Дар истеҳсолоти миқдори зиёди аэрозол ҳангоми қор кардан ба машинаҳои гуногун: майдакунак, осибҳо, асбобҳои софмекандагӣ ва ғайра ҳосил карда мешавад. Аз ҳама махсусан қанҷҳоеро, ки дар таркибашон майдачаҳои тозаи кварсӣ доранд, заҳролуд мекунад. Кварс дар намуди кристаллҳои хурде, ки дар зери микроскоп дида мешаванд, агар ба шуш дар намуди

кристаллҳои майдаи микраскопӣ дохил шавад, бофтаҳои шушро вайрон карда, имконияти ба организм дохил шудани микроб ва касалии силро пайдо мекунанд. Дар қонҳои ангиштсанг ҳангоми қор қардан микдори зиёд қанғҳо ҳосил мешавад, ки сабаби таркишҳои зиёд шуда метавонад. Ҳосил шудани қанг дар қорхонаҳое, ки маҳсулоти ҳока истиҳсол мекунанд, ба монанди: орд, шакар, семент ва сулфур зиёдтар дида мешавад. Фазаи дисперсӣ бисёр ҳам баланд буда, сатҳи ҳоси зарраҳо зиёд шуда, дар натиҷа майдони ба ҳамдигар бар хӯрдани зарраҳои аэрозол ва атмосфера пайдо мегардад. Инчунин қам будани гармигузаронии аэрозол, реаксияи оксидшавӣ ва сӯзиш ба энергияи қаллон мегузарад ва сабаби ба амал омадани таркишҳо мегардад. Таркишҳои аэрозоли аз таркишҳои газҳо дида қавфноқтар мебошанд. Чунки ҳаҷми таркишҳои дар аэрозолҳо ба амаломата нисбат ба реаксияҳое, ки дар газҳо мегузаранд, зиёдтар мебошанд. Дар боло мо дар қораи ҳосиятҳои монандии аэрозолҳое, ки дар қорхонаҳои саноатӣ ҳосил мешаванд, гуфта гузашта будем, аммо дар баъзе қавридҳо аэрозолҳо қоидаовар ҳам шуда метавонанд. Қарои ҳубтар сӯхтан ва қош додан, онҳоро маҳсулоти сӯзишвории саҳт ва қоёро ҳам ба қараҷаи аэрозол табдил ода, баъд қарои сӯзонидан дар печҳо истифода мебаранд. Бо усули қиневматикӣ қош додани аэрозолҳоро дар асбобҳое, ки пулвелизатор ном қоранд, ҳосил қарда мешаванд. Сипас, ин асбобҳо қарои қанг ё ин ки лак қардани сатҳи қисмҳо қасеъ истифода бурда мешаванд. Қош додани фунгидсидҳо ва гервитсидҳо дар ҳоҷагии қишлоқ қарои нест қардани ҳашаротҳои зараровар дар намуди аэрозол тайёр қарда мешаванд. Дар тиб бисёр қорувориҳо дар намуди аэрозол ба организми инсонҳо дар шакли ингалятсия қавона қарда мешаванд. Дар қорҳои ҳарбӣ ва тактикӣ аэрозол ба сифати қинҳон доштани қанг истифода бурда мешавад.

СИСТЕМАҲОЕ, КИ МУҲИТИ ДИСПЕРСИАШОН МОДДАҲОИ МОЕЪ ВА САХТ МЕБОШАНД

Дар бобҳои гузашта мо дар бораи системаҳои коллоидӣ, ки фазаи дисперсияш моддаҳои сахт ва муҳиташон об, яъне золҳо хуб шинос шуда будем. Барои ҳамин ба тариқи илова ба системаҳои дисперсионии сахт буда, муҳиташон моеъ, яъне суспензия, ки андозаи зарраҳояш аз андозаи зарраҳои коллоидӣ калонтар аст ва эмулсияе, ки аз рӯи хосиятҳояшон ба суспензия монанд аст, шинос хоҳем шуд.

12.1. СУСПЕНЗИЯ

Суспензия ё ин, ки хокае, ки зарраҳояшон дар ҳолати муайян (взвеси) дар маҳлул мебошанд, дар табиат ва техника аҳамияти калон доранд. Ба суспензияҳо ҳангоми зиёд будани намнокии заминҳо, хокҳо, ҳамираҳое, ки дар кулолгарӣ истифода бурда мешаванд, семент ва маҳлулҳои оҳакоб ва ғайра дохил мешаванд. Суспензияҳо зарраҳои пигментҳои мебошанд, ки дар муҳити органикӣ ва инчунин рангҳои, ки дар муҳити равшанӣ ҳал шуда метавонанд. Дар саноати химия ҳангоми ҳосил кардани намакҳои майдаи кристаллӣ бо суспензияҳо дуҷор мешаванд. Суспензияҳо аз рӯи хосияти оптикиашон рӯшноиро фуру мебаранд ва паҳн менамоянд. Ба он нигоҳ накарда, ки андозаи зарраҳояш аз андозаи зарраҳои коллоидӣ калон мебошанд ва фарқияти суспензия аз золҳои, ки хосияти опалисенсия кардан доранд дар он мебошанд, ки онҳо хосияти хирра ҳосил кардан доранд. Зарраҳои суспензия аз ҷиҳати калон будани андозаашон аз нуқтаи назарияи седиментатсия ноустувортар мебошанд. Аз сабаби он, ки андозаи зарраҳои суспензия нисбат ба зарраҳои системаҳои коллоидӣ калонтар аст, зичии зарраҳои фазаи дисперсӣ на он қадар калон аст ва аз ҳамин сабаб фишори осмосӣ ва ҳаракати броунӣ ва диффузияро дар суспензияҳо мушоҳида карда намешавад. Суспензия ба монанди

системаҳои коллоидӣ дар сатҳи фазаи сахт кабати дучанди электрикӣ ҳосил мекунанд. Бузургии қимати потенциалии электрокинетикӣ ба монанди золҳо мебошад ва бо ҳамин усулҳо муайян карда мешавад. Аз рӯи ҳосиятҳои оптикӣ ва молекулавӣ-кинетикӣ бошад ба лиозолҳо монандии калон доранд. Суспензияҳо аз рӯи ҳосиятҳояшон аз золҳо фарқ мекунанд. Барои суспензияҳо ҳосияти ҳоси ҳудро доранд, ки ин ҳосият ба лизолҳо ҳос намебошанд. Ҳосияти гузаронандагии онҳо ҳам дигар ҳел ба амал меоянд. Мисол, ҳодисаи седиментатсия ва флотатсия, ки мо барои золҳо дида будем. Инчунин раванди флотатсия ва колмататсияи суспензия аз золҳо фарқ мекунад.

12.2. ЭМУЛСИЯ

Шароити ҳосил кардани эмулсия ба монанди лизолҳо мебошад. Фарқи онҳо дар он аст, ки эмулсияи муҳити фазавӣ ва дисперсионӣ дар шакли моеъгӣ мебошанд. Ин ду моеъе, ки эмулсия ҳосил мекунад бояд, ки бо ҳамдигар ҳал нашаванд. Агар ҳал шаванд бояд бо миқдори хурд, яъне камҳалшаванда бошанд ва дар система моддаи махсус мустаҳкамкунанда (стабилизатсия) мавҷуд бошад, ки онро эмулгатор меноманд.

Ҳангоми ба ҳамдигар наздик будани зичии моеъҳо эмулсия аз ҷиҳати седиментатсионӣ устувор мебошад. Ҳосияти асосии фарқкунандагии эмулсия дар он аст, ки зарраҳои он қобилияти формаи давршакл ҳосил кардан доранд, ки ин қобилият агрегати фазаи дисперсионӣ мебошад. Аз рӯи қоида дисперснокии эмулсия нисбат ба дисперснокии фазаи сахти золҳо камтар аст. Эмулсияи критикӣ гуфта, эмулсияи ду моеъро, ки дар якдигар кам ҳал мешаванд меноманд (мисол анилин, спирти изоамил ва об). Дар ҳарорате, ки наздик ба ҳарорати критикӣ аст, омехтаҳо дар ҳудуди моеъҳои кашиши сатҳашон кам мешавад ва ҳаракати гармии молекулҳо зиёд шуда, дар ин ҳолати диспергатсияи як моеъ дар моеъи дигар ба амал меояд.

Дар натиҷаи худ аз худ ба амал омадани диспергатсияи эмулсия зарраҳои хурд ҳосил мешаванд, ки аз ҷиҳати термодинамикӣ устувор мебошанд. Барои устувории он эмулгаторҳоро қамроҳ намекунанд.

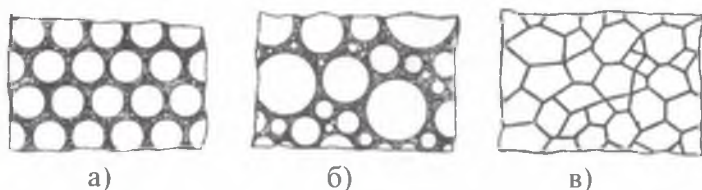
Таснифи (классификатсияи) эмулсия

Дар амалия лиофобии эмулсияро аз рӯи характери фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсӣ ё ин, ки аз рӯи концентратсияи фазаи дисперсии системаи коллоидӣ тасниф (классификатсия) мекунад. Аз рӯи классификатсияи якум эмулсияро аз рӯи кутбноӣ (ва камкутноӣ) дар моеъҳои кутбнок фарқ мекунад. Мисол: раған дар об (P/O) эмулсия дараҷаи якум ё ин, ки эмулсия дигар моддаи кутбнок дар моеъи бекутб (O/P) эмулсияи тартибии дуум мебошад.

Намуди эмулсияҳоро ба осонӣ муайян кардан мумкин аст, барои ин қобилияти таркунии сатҳи гидрофобии материалҳо бо эмулсияҳо ба назар гирифта мешавад. Роҳи дигари серобкунии бо воситаи об, ё ин ки ҳал кардани моддаҳои рангдиҳанда имкон дорад, ки дар муҳити дисперсионӣ ҳал мешаванд. Дар охир бо роҳи муайян намудани қараёнгузаронӣ эмулсия муайян карда мешавад. Агар эмулсияе, ки сатҳи гидрофобиро тар накунад ҳангоми бо об сероб кардан ҳал шавад ва моддаи рангдиҳандае, ки дар об ҳал шавад қараёнгузаронии баланди электрикӣ дошта бошад, ин эмулсия тартиби якум (p/o) мебошад. Агар баръакс он бошад, эмулсия тартиби дуум (o/p) мебошад. Аз рӯи классификатсияи дуум бошад, яъне аз рӯи концентратсияи фазаи дисперсионӣ ба эмулсияи аз ҳад серобкардашуда ва концентрониди тақсим карда мешавад. Ба эмулсияи серобкардашуда ҳамин ҳел эмулсия дохил мешавад, ки концентратсияи фазаи дисперсияш 0,1% бошад ба ин мисол шуда метавонад, рағани мошина, ки андозаи қатраи моеъи он 10^{-5} см мебошад. Эмулсияҳои серобкардашуда бе эмулгатор ҳосил карда мешаванд ва зарраҳои ин намуди эмулсияҳо аз ҷиҳати электрикӣ заряднок буда, ҳосияти электрофорез шудан доранд ва дар ҳуд заряди электрикиро мегузаронанд ва зарраҳои эмулсия заряднок мешаванд. Ин заряд дар натиҷаи адсорбсияи ионҳои ғайриорганикии дар маҳлул мавҷудбуда ба амал меояд, ё ин ки омехтаҳои гуногун, ки дар моеъҳо мавҷуд аст, дар сатҳи зарраи эмулсия адсорбсия шуда, ба зарраи заряднок мубаддал мешавад. Як қатор таҳқиқотчиён пешниҳод намудаанд, ки ҳангоми мавҷуд набудани омехтаҳо ҳуди об диссоциатсия мешавад дар натиҷаи он

ионҳои H^+ ва OH^- ҳосил шуда, дар сатҳи зарраи эмулсия адсорбсия шуда, вайро заряднок мекунанд. Дар охир ҳаминро метавон гуфт, ки эмулсияҳо бо роҳи серобкунӣ ҳосил кард шуда аз бисёр ҳосият ва рафторашон бо золҳои лиофобӣ монандӣ доранд. Корҳои таҳқиқотии худро Повис бо эмулсияҳои серобкардашуда гузаронида, татбиқи қоидаи Шултс-Гардиро исбот намудааст.

Ба эмулсияҳои концентронида эмулсияҳое, ки фазаи дисперсионии 74%-ро ташкил медиҳанд дохил мешаванд (расми XII.1.а).



Расми XII.1. Қабатҳои ҷойгиршавии зарраҳои эмулсия тасвир карда шудааст, ки концентратсияи фазаи дисперсӣ 74 % мебошад: а) эмулсияи монодисперсӣ, ки 74 % фазаи дисперсиро ташкил медиҳад; б) эмулсияи полидисперсӣ; в) эмулсияе, ки структураи желатинаро ҳосил мекунанд

Ба ҳамин тариқ эмулсияи концентронида бо роҳи диспергатсионӣ ҳосил карда мешавад, ки андозаи катраҳои он гуногун (аз 0,1–1 мк) шуда метавонанд. Барои ҳамин андозаҳои зарраҳои (катраҳои)-и эмулсия дар зери микроскоп хеле хуб дида мешавад. Эмулсияи концентронида хеле хуб седиментатсия мешаванд. Седиментатсия дар ҳамин мавриде, ки зичии фазаи дисперсӣ аз зичии фазаи муҳитӣ хеле калон бошад, хубтар ба амал меояд. Агар зичии фазаи дисперсӣ аз зичии муҳит камтар бошад, он гоҳ ҳодисаи седиментатсия ба амал намеояд ва зарраҳои эмулсия дар болои об шино мекунанд.

Ба эмулсияи концентратсияи баланддошта ҳамон эмулсияҳое, ки сатҳи желатинаро ҳосил карда тавонанд, дохил мешаванд, ки концентратсияи фазаи дисперсионияшон аз 74 % зиёд мебошад (расми XII.1.в). Хактери фарқкунандагии ин намуди эмулсияҳо дар он мебошад, ки зарраҳояшон деформатсия шуда, шакли фигураҳои теғаҳои зиёд доштара ҳосил мекунанд. Агар

ин намуди эмулсияхоро дар зери микроскоп мушохида кунем, онҳо ба намуди занбӯрхона менамоянд. Барои он ки ҳангоми зичтар ҷойгиршавии зарраҳо ба вай имконият наmedиханд, ки седиментатсия шавад ва дорои хосияти механикӣ буда, ба хосияти гел монанд мешавад. Эмулсияи концентратсияш баланд бударо эмулсияи сохти желатинадошта меноманд.

Эмулсияи концентратсияи баланддоштаро дар шароитҳои мувофиқ ҳосил кардан мумкин аст. Ҳаҷми фазаи дисперсионӣ аз ҳад зиёд буда, вале ҳаҷми фазаи муҳитӣ бисёр ҳам хурд мебошад. Мисол, ба маҳлули бензол маҳлули 1 %-и олеанати натрийро ҳамчун эмулгатор андохта, эмулсияи фазаи дисперсионӣ аш 99 %-а ҳосил кардан мумкин аст. Дар ин гуна эмулсияи фазаи муҳитӣ бо намуди пардаҳои тунук дар байни зарраҳои эмулсия ҷойгир мешаванд. Эмулсияе, ки 95 % фазаи дисперсионӣ дорад ба монанди гели саҳт вайро бо корд буридан мумкин аст.

Ҳолати агрегатии устувории эмулсия ва табиати эмулгаторҳо

Эмулсия ҳам ба монанди дигар системаҳои коллоидӣ системаи микрогетерогенӣ буда, аз ҷиҳати агрегативӣ ноустувор мебошад. Чунки дар сатҳи зарраҳои эмулсия энергия озоди сатҳӣ мавҷуд мебошад, ки он барои ба вучуд овардани қатра мусоидат мекунад, ё ин ки бо гузаштани вақт моеъҳо аз ҳам дигар ба ду қабати алоҳида ҷудо мешаванд. Қабати эмулсияҳосилкунанда, ки онро фазаи дисперсионӣ меноманд ин муҳити дисперсионии ҳолати устувории агрегати эмулсия аст. Дар вақте, ки ба қабатҳои алоҳидаи фазаи дисперсионӣ ин муҳити дисперсионӣ ҷудо мешавад, ҳисоб карда мешавад. Инчунин аз рӯи вақте, ки қатра вучуд дошта метавонад ҳисоб кардан имкон дорад. Аз рӯи усули якум ҳаҷми эмулсияро муайян менамоянд. Ҳамин ҳел таҷрибаҳои дар вақтҳои гуногун гузарида ва ҳаҷмҳои ҳосилшударо дар тири ордината ва вақтро дар тири абсисса гузошта, нақшаи аз ҷиҳати кинетикӣ устувор будани эмулсияро мекашанд.

Агар зарраи шакли силиндридошта эмулсияро, ки ба қабатҳо ҷудо шудааст андохта, баландии онро чен кунем, он гоҳ

ин баландӣ аз ҳаҷми фазаи дисперсӣ, ки чудо шудааст мутаносиб аст. Устувории эмулсияро аз рӯи вақти чудошавии қабатҳо ва баландии ҳаҷми фазаи дисперсӣ дар цилиндр муайян менамоянд:

$$\tau = \frac{H}{V} \quad (\text{XII.1})$$

Дар инҷо: H – баландии эмулсия дар цилиндр мебошад, ки бо см чен карда мешавад; V – суръати чудошавии фазаҳо, см/сония.

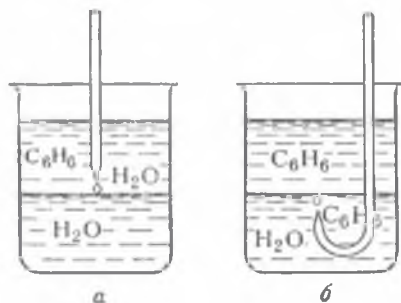
Бо роҳи дуюм бошад аз рӯи вақти вучуд доштани қатра дар сатҳи байни фазаҳо муайян мекунамд. Мисол, барои муайян намудани вақти вучуд доштани қатраи бензол дар сатҳи байни фазаҳо (Р/О) чунин рафтор мекунамд. Бо ёрии пипетка як қатра бензолро дар сатҳи байни фазаҳо ҳангоми андохтани эмулгатори саҳт ба эмулсия мечаконанд, то дар бензол чанд сония вучуд доштани онро чен мекунамд.

Агар вай дар об ҳалшаванда бошад, онгоҳ эмулсияи намуди р/о ҳосил мешавад. Мисол, эмулгатори каолинро ба эмулсия лндозем, намуди (р/о) ҳосил мешавад. Агар баръакс эмулгатори саҳт дар органика ҳал шавад, ба монанди он, ки хокистар дар органика нағз ҳал мешавад ва эмулсияи намуди О/Р ҳосил мекунад. Дар баъзе мавридҳо дар назди технологҳо масъалаи ҳосил кардани эмулсия намеистад, балки пеши роҳи ҳосилшавии эмулсияро гирифтани ва ё ин ки эмулсияи ҳосилшударо бо ёрии гайриэмулгаторҳо вайрон кардан зарур мешавад. Эмулсияи намуди Р/О, ки бо ёрии эмулгаторҳо ҳосил карда шудааст бо воситаи коагулянтҳои электролити металлҳои поливалентӣ вайрон карда мешавад. Ин гуна коагулянтҳо бо ионҳои эмулгаторҳо ба реаксияи кимиёвӣ дохил шуда, пайвастагҳои дар об ҳалнашаванда ҳосил мекунамд. Ҳангоми ҳамин ҳел коагулянтҳоро ба система дохил кардан, ки қимати он ба функцияи эмулгаторҳоро баробар аст вайрон мекунад. Бояд ҳаминро қайд кард, ки эмулгаторҳои эмулсияро, ки ба намуди р/о ҳосил мекунамд, ки бо ҳамроҳ кардани коагулянти поливаленти дар натиҷаи мубодилаи ионҳои ишқорӣ бо ионҳои поливаленти ба намуди эмулсия о/р мубадал мешавад. Эмулсияҳоро бо воситаи МСФ вайрон кардан мумкин аст. МСФ дар сатҳи зарраҳои

эмулсия адсорбсия шуда, аз он ҷо эмулгаторҳо бо воситаи центрифуга, филтратсия, гарм кардан ва электрофорез вайрон карда мешаванд. Ҳангоми филтратсия ва центрифугиронӣ консентратсияи эмулсия баланд мешавад. Эмулсияе, ки консентратсияи фазаи дисперсионӣ баланд аст, коалисенсия шуда, ба ҳамин тариқ система вайрон мешавад.

Вайроншавии эмулсия ҳангоми гарм кардан ва аз сатҳи қатра баромада рафтани эмулгатор ба амал меояд. Яъне эмулгатор десорбсия шуда, ё ин ки дар фазаи дисперсионӣ ҳал шуда меравад ва дар натиҷа эмулсия вайрон мешавад.

Барои муайян кардани вақти мавҷуд будани қатраи бензол дар об бо истироҳати эмулгатор қабати бензоли дар болои қабати об бударо бо пипеткае, ки нӯғаш қач карда шудааст оҳиста як қатра обро дар байни қабатҳо, ки ба қабати бензоӣ наздик аст, мечаконем (ниг. ба расми XII.2 (а)). Боз айнан ҳамин ҳел ба қатраи бензол, ки ба қабати обӣ наздик аст, чихеле, ки дар расми XII.2 (б) нишон дода шудааст, рафтор менамояд.



Расми XII.2. Муайян кардани вақти устувории қатра

Дар ҳарду маврид вақти ҳосилшавии қатра то ҳолати коалисенсияи фазаҳои мувофиқ чен карда мешавад, ки ин вақти ҳолати устувории эмулсияро нишон медиҳад. Табиати эмулгатор на танҳо устувории эмулсияро, балки намуди онро ҳам муайян менамояд. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки эмулгаторҳои гидрофилӣ нисбат ба он ки карбогидридҳо барои ҳамин эмулсияҳо Р/О ҳосил мекунанд, дар об нағзҳалшаванда мебошанд.

Аммо эмулгаторҳои гидрофобӣ бошад, баръакс дар карбогидридҳо нағз ҳал шуда, нисбат ба об барои ҳамин эмулсияҳои намуди О/Р ҳосил мекунанд, ки инро қоидаи Банкрофт меноманд. Ин бараъло маълум аст, ки эмулгатор барои ҳал шудани катра дар вақти эмулгатор дар муҳити дисперсионӣ пурра ҳал шуданд монеа мешавад. Таъсири устувор кардани собун ва моддаҳои ба собун монанд ба эмулсияи намуди Р/О дар шароити ҳозира ду аломати гуногуни устуворкунанда мавҷуд мебошад. Аломати якум ин, ки дар сатҳи катраи адсорбсия шудани собун ва моддаи бо собун монанд зарраи зарядноки қабати дучанди электрикӣ, ба монанди зарраҳои золҳои гидрофобӣ, ҳосил мешавад. Барои ҳамин эмулсия бевосита ба собунҳо ва моддаҳои ба ин монанд устувор (стабилизатсия) ҳосиятҳои золҳои гидрофобиро доранд. Яъне барои онҳо қоидаи Шултс-Гарди пурра иҷро карда мешавад ва бо воситаи ионҳои поливалентӣ заряди зарраҳои эмулсия тағйир дода мешавад. Яъне имконияти ҳодисаи аз нав заряд пуркарданро ба амал овардан мумкин аст. Аломати дуюми устувор будани эмулсияи консентратсионӣ намуди Р/О дар он мебошад, ки дар сатҳи катрае ба структураи гел монанд эмулгатор ҳосил мешавад, ки қобилияти баланди часпакӣ дошта мустаҳкам мешавад ва аз берун бо қабати солвататсияшудаи муҳити дисперсӣ ихота карда шудааст. Ин омилҳо пурра дар қорҳои таҳқиқоти П. А. Ребиндер ва А. Б. Таубман омӯхта шудааст.

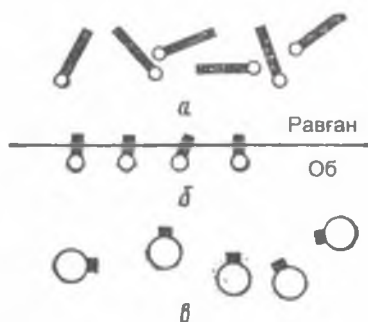
Саволи устувории эмулсия намуди О/Р, ки бо собунҳои намакҳои катионҳои валентнокии гуногундошта устувор гардонид шудааст, мураккаб мебошад. То вақтҳои охир устувории онҳоро дар сатҳи катра ҳосилшавии монеаи сохти структуравӣ механикӣ мебошанд, ки ҳамчун монеа он ба ҳамдигар пайваست шудани зарраҳоро имконият намедихад. Инчунин кам будани гузаронандаи доимии диэлектрикӣ муҳити дисперсии устувории эмулсияи намуди О/Р-ро мефаҳмонад.

Бешубҳа дар солҳои охир исбот намуданд, ки дар муҳити ғайрикутбӣ ҳам ионизатсияшавии онҳо ба амал меояд. Намаки металлҳои валентнокии баланддошат бо кислотаҳои органикӣ дар муҳити органикӣ бисёр кам 10^{-8} бошад ҳам диссошиатсия мешавад дар натиҷаи консентратсияи ионҳои диссошиатсия шу-

дани намакҳо ба 10 ммол/л баробар мешаванд, ки ин ба 10^{-10} н. рост меояд. Дар ин гуна шароит ғафсии кабасти дучандаи электрикӣ бисёр ҳам кам ҳосил мешавад, ки як дараҷа ба устувории эмулсия таъсир расонида метавонад.

Аломати сеюм, ин ба устувории эмулсия тартиби дуум О/Р, ки бо намакҳои кислотаҳои органикӣ бо металлҳои валентнокии гуногундошта устувор гардонида шудааст, таъсир расонида метавонад. Адсорбисии об дар сатҳи катра ва гурӯҳи радикали карбогидридӣ ба тарафи берун равона карда шудааст, ки имконияти ҳаракати сусти беруниро таъмин карда метавонад ва устувории эмулсияи намуди О/Р дар натиҷаи ҳаракати гармӣ ба амал меояд. Гурӯҳҳои радикали калоне, ки як тарафа мавҷсдоранд, якдигарро тела медиҳанд ва тарафи дигараш бо катраи эмулсия пайваست мебошад ва ин аломат (фактор) ҳарактери энтропиягӣ мегирад.

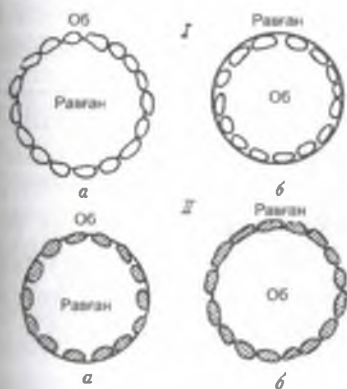
Эмулгаторҳо ҳамчун ионҳо ва ғайриионҳо таъсир карда метавонанд. Барои ҳамин МСФ, ки ба сифати эмулгаторҳо гирифта мешаванд, бояд ки таъсири ҳарду гурӯҳ, яъне кутбӣ ва ғайрикутбӣ онҳо дар занҷири карбогидриди МСФ якҷела бошад аз 12 то 18 атоми карбон иборат мебошад. Инчунин дар МСФ таъсири кутбноки ва ғайрикутбӣ баробар мебошад. Яъне ҳангоми ба сифати эмулгаторҳо истифода бурдани онҳо қариб дар ҳарду фазаҳо якҷела ҳал мешаванд. Рафтори ингуна эмулгаторҳо дар расми XII.3 нишон дода шудааст.



Расми XII.3. Рафтори молекулаҳои дифилнии эмулгаторҳо, ки зарраҳои кутбӣ ва ғайрикутбӣ баробар мебошад: а) молекулаҳо, ки зарраҳои ғайрикутбӣ зиёдтар мебошад; б) молекулаҳо, ки зарраҳои нағз мувофиқа карда шудааст; в) молекулаҳо, ки зарраҳои кутбӣ зиёдтар мебошад

Таъсири эмулгатори пайвастагҳои калонмолекула, ба монанди желатина, казеин, кислотаи полметилакрилат, метилселлюлоза, спирти поливинилӣ ва ғайраро, ки ба сифати муҳофиз-

заткунандаҳои зарраҳои коллоидӣ истифода мешаванд, аз рӯи нуқтаи назарияи энтропия фаҳмонидан мумкин аст. Чи хеле, ки дар солҳои охир олимони Симха, Эйриха ва Фрилие дар қорҳои хотиррасон менамоянд, молекулаҳои карбогидрогидҳо, аз сабаби хосияти чандирии доштанишон, дар сатҳи қатра дар як нуқта, ё ин ки қойҳои гуногуни карбогидриде, ки радикали карбогидридаш дароз мебошад, адсорбсия шуда, қисми дигараш дар муҳити дисперсионӣ ҳаракати сусти Броунӣ мекунад, ки ин сабаби устувории эмулсияи намуди О/Р шуда метавонад.



Расми XII.4. Қойгиршавии зарраҳои эмулгатори саҳт дар ҳудуди сатҳи фазаҳои ҳангоми ҳосилшавии қатраи эмулсия: 1) эмулгатори гидрофилӣ (каолин); 2) эмулгатори гидрофобӣ (хокистар)

Дар охир мо эмулгаторҳои саҳтро ва таъсири онҳо ба устувории эмулсияҳоро дида мебароем. Эмулгаторҳои саҳт модаҳоеанд, ки дараҷаи дисперсионии баланд ва хосияти таъсиркунанди таркунии моеъҳои қутбнок ва бекутбро, ки эмулсия ҳосил мекунад дошта бошанд. Ба ин гуна хоҳаҳо: хок, гипс, гидраоксиди оҳан, хокистар ва ғайраҳо мисол шуда метавонад. Ҳангоми афшонидани моеъҳои қутбнок ва бекутб дар иштироки эмулгатори саҳт донаҳои майдаи он дар ҳудуди сатҳи байни фазаҳо мечаспад, лекин қисми бисёри зарраҳои эмулгатор ба он моеъ, ки нағз тар мешавад, менишинад. Ба ҳамин тариқ дар қатраи эмулсия «Брония» ҳосил мешавад, ки ба қоллестсенсия монанд мешавад. Яъне агар эмулгатори саҳт бо об нағз тар шавад, (милос, каолин), ҳамин ҳел «Брония» ҳосил мешавад ва дар тарафи об бошад дар натиҷа эмулсияи намуди Р/О ҳосил мегардад. Агар эмулгатори саҳт аз моеъи ғайриқутбӣ нағз

тар шавад, он ғоҳ «Броня» дар тарафи ғайрикутбӣ ҳосил мегардад, ки ин сабаби ҳосилшавии навъи эмулсияи намуди О/Р мегардад (мисли дуда). Ҳамин гуфтаҳо дар намуди нақша дар расми XII. 4. нишон дода шудааст. Дар ҳолати 1 (а) ва 2 (б) зарраи эмулгаторҳо дар қисми берунии катраи эмулсия мебошад.

Барои ҳамин ин намуди эмулсияҳо устувор мебошанд. Дар ҳолати 1 (б) ва 2 (а) зарраҳои эмулгатори саҳт дар байни фазаҳо ва дар дохили катраи эмулсия ҷойгир шудааст. Аз ин лиҳоз ҳосилшавии ин гуна эмулсияҳо мумкин нест. Устувор гардонидани эмулсияҳо бо воситаи эмулгаторҳои саҳт фақат дар ҳамон ҳолати андозаи зарраҳои ҳокаи эмулгатор аз андозаи катраи чанд маротиба хурд будан, ҳосил мешавад. Боз ҳаминро хотиррасон кардан даркор аст, ки аз ҳад бисёр хурд будани андозаи зарраҳои ҳокаи эмулгатор бо суръати тез ҳаракати Броуниро ба амал меорад. Дар натиҷа имконияти ба сатҳи катра часпидан пайдо намегардад ва қабати муҳофизатӣ ҳосил карда наметавонад. Ибтидои ин гуна амалҳои ҳосилшавии эмулсияи намуди Р/О фақат бо ёрии золи As_2S_3 , андозаи зарраҳояш хеле калон мебошад мумкин аст. Золи As_2S_3 , ки дараҷаи дисперснокии баланд буда, ё ин ки дар намуди такшони As_2S_3 умуман эмулсия ҳосил намешавад.

Усулҳои ҳосил ва вайрон кардани эмулсияҳо

Дар амалия эмулсияҳоро бо роҳи механикӣ майда кардани фазаи дисперсӣ бо иштироки эмулгаторҳо ҳосил мекунанд. Барои диспергатсияи моеъҳое, ки эмулгатор доранд, бо усули омехтакунӣ саҳт, афшонидан ва ларзонидан истифода бурдан мешавад. Барои ҳосил намудани эмулсия аз омехтакунакҳои махсус ва осебҳои коллоидӣ истифода мебаранд. Дар соҳҳои охир барои ҳосил кардани эмулсияҳо усули ултрасадоҳо истифода бурда мешавад. Дар бисёр мавридҳо бо роҳҳои гуногун эмулсия ҳосил карда шуда, ки онҳо дағал (грубый) мебошанд. Дар ин ҳолат ба тариқи иловагӣ бо асбобҳои махсусе, ки сохтишон гуногун мебошанд, яхела кардан (гомогенизатсия) гуногун ронида мешавад. Дар ин гуна (гомогенизаторҳо) коркард кардан мешаванд. Мисол: андозаи катраҳои рағани шир аз 3 то 0,2 мкм хурдтар мешаванд. Дар натиҷа устувории седиментационии

зиёд мешавад ва ин гуна ширҳо ҳангоми ба қабатҳо чудо шудан (буридан) бисёр кам ба амал меоянд. Аз тарафи дигар якумин маротиба П. Р. Ребиндер нишон додааст, ки ҳангоми ҳосил кардани эмулсия дар иштироки эмулгатор ҳама вақт ду намуди эмулсия, яъне Р/О ва О/Р ҳосил мешавад. Фақат дар натиҷаи бисёр устувор будани намудҳои эмулсия бо эмулгатори гирифташуда ҳамонаш мемонад ва намуди дигари эмулсия пурра вайрон мешавад. Дар натиҷа на танҳо эмулгаторҳо ва табиати эмулгаторҳо, балки таъсири гуногуни механикӣ ва инчунин дигар омилҳо, ба монанди ҳарорат ва нисбати фазаҳо ва ғайра таъсир карда метавонанд. Ҳангоми шароитҳои якхела-эмулсияҳое, ки дар натиҷаи диспергатсияи моеъҳои аз ҳаҷми хурд ҳосил карда шудааст биёртар устувортар мебошанд. Чунки концентратсия фазаи дисперсӣ камтар буда ва ба ҳамдигар бархурдани зарраҳои эмулсия камтар мешавад. Ба ҳамин тариқа раванди эмулсия мураккаб буда, барои эмулсияи устувор ҳосил кардан аз технолог дониши мукамал ва таҷрибаи қорӣ талаб карда мешавад. Ба ғайр аз усули диспергатсияи механикӣ, барои ҳосил кардани эмулсияҳо усули худ аз худ диспергатсия шудан ҳам васеъ истифода бурда мешавад. Мисол як намуди собунҳое, ки дар об дар иштироки 10-40% собунҳои натригӣ эмулгатсия шуда метавонанд. Ин гуна системаҳо дар техника бо номҳои равғаниҳои ҳалшаванда, ё ин ки эмулсияи намакҳо машҳур буда, ба сифати равғаниҳои молиданӣ ва моеъҳои хушккунанда ҳангоми коркарди металлҳо истифода бурда мешаванд. Аммо ҳангоми бо усули худ аз худ диспергатсия шудан эмулсияҳои дараҷаи дисперснокии баланд ҳосил мешавад, ки аз ҷиҳати устуворӣ аз нуктаи назарияи термодинамика нисбат ба эмулсияҳое, ки дар шароити муқаррарӣ ҳосил мекунанд устувортар мешаванд ва бо гузаштани вақт тағйир меёбанд. Моддаҳои сатҳаш ғайрӣ, ки ба сифати эмулгаторҳо истифода бурда мешаванд, аз эмулгаторҳои муқаррарӣ фарқ мекунанд. Чунки миқдорашон зиёд гирифта мешавад, ки ин ба тағйир додани ҳаҷми фаза ва ҳосияти он оварда мерасонад. Худ аз худ эмулсия шудан дар қараёни ҳазм кардани хӯрок дар меъдаи ҳайвонҳо ва инкишофи организм нақши калон мебозад. Мисол: қарбҳо ҳангоми дохил шудан ба меъда аввал диспергатсия шуда, равғанҳо дар натиҷаи таъсири моддаҳои сатҳаш ғайрӣ яъне кислотаҳои

органикӣ, ки дар таркибашон талха доранд ба амал омада, сипас эмулсияи дараҷаи дисперснокии баланд дошта ҳосил шуда ба де-ворҳои меда ҷабида шуда ба тамоми организм паҳн мегардад. Дар назди технолог ҳолатҳое пайдо мегардад, ки эмулсияро ҳосил кардан даркор нест, балки вайрон кардани он лозим меояд. Эмулсияҳои намуди P/O ба воситаи эмулгаторҳои ионӣ ҳосил карда шудааст. Ба усули коагулятсия бо ёрии электролити металлҳои поливалентӣ таъсир мекунад, то ки вайрон шаванд. Чунки бо гурӯҳи иони эмулгаторҳо таъсир карда пайвастиҳои дар об ҳалнашавандаро ҳосил мекунад. Дохил кардани ин гуна электролитҳо таъсири эмулгаторҳоро қатъ мегардонад. Вайрон кардани ҳамаи намудҳои эмулсия ба воситаи таъсир кардани моддаҳои сатҳаш ғайбӣ ба амал оварда мешавад. Эмулсияҳо бо роҳи дигар, яъне центрифуга филтр кардан, электрофорез ва гарм кардан вайрон карда мешаванд. Ҳангоми центрифуга ва филтр кардан эмулсия дар шакли тақшони консентрониди ҳосил мешавад. Вале дар эмулсияе, ки концентратсияи фазаи дисперсия баланд аст, ба кам будани эмулгатор аз рӯи қонун коалисенсияи катра би амал меояд ва дар натиҷа эмулсия вайрон мешавад.

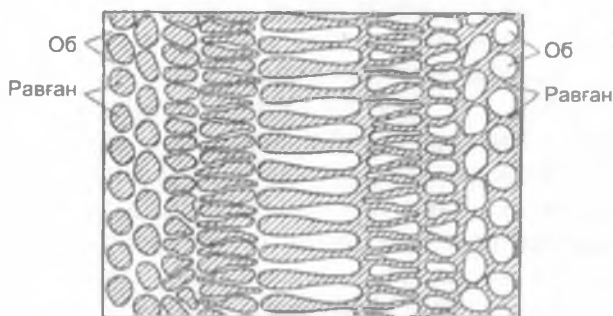
С. С. Вюский усули доимии вайрон кардани эмулсияҳоро кор карда баромадаст, ки ин усул яъне доимо вайрон кардани эмулсия O/P-ро ҳангоми аз филтри махсус гузаронидани эмулсияи катраи фазаи дисперсӣ (об) дар материали филтр адсорбсия шуда дар сатҳи филтр коалисенсия мешавад ва сипас, аз филтр ҷорӣ шуда мерезад.

12.3. МУБАДДАЛШАВИИ ФАЗАҲОИ ЭМУЛСИЯ

Акнун дида мебароем, ки чӣ гуна фазаҳои эмулсия биҷаи дигар мубаддал мешаванд. Дар шароити ба шиддати баланд омехта кардани эмулсия ва моддаҳои сатҳаш ғайбӣ дар эмулсия ба сифати эмулгатор андохта шуда, бо тариқи изофа менамояд ва барои эмулсия намуди дигараш ҳамчун эмулгатор шуда метавонад.

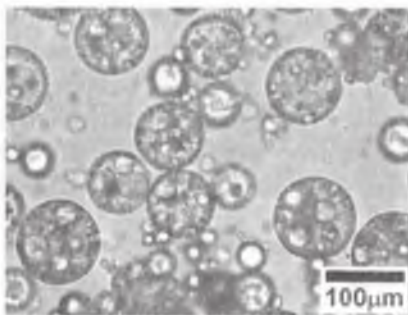
Яъне имконияти ба намуди дигар гузаштани эмулсия пайдо мегардад. Яъне фазаи дисперсӣ ба фазаи муҳитӣ ва фазаи муҳитӣ ба фазаи дисперсӣ мубаддал мешавад. Мисли эмулсияи намуди P/O, ки бо олиати натрий устувор гардонида шудааст,

мумкин, ки хангоми илова кардани олеати калсий ба намуди эмулсияи О/Р мубаддал гардонида мешавад. Олениати калсий ҳамин хел ҳодиса хангоми илова кардани олеати натрий ба эмулсияи О/Р дар амалия мушоҳида карда мешавад. Хангоми ҳамроҳ кардани модда табиати эмулгатор тағйир меёбад. Мисол: хангоми таъсир кардани хлориди калсий ба эмулсия тартиби якум, ки бо олениати натрий устувор гардонида шудааст. Ачибаш инаст ки ба якдигар мубодилашавии эмулсияҳо дар шароити муайян ва дар натиҷаи таъсири механикӣ ба амал оварда мешавад. Чи хеле, ки аз ҷурғот ба воситаи таъсир кардан раванганаи роҷудо карда гирифта мешавад, эмулсияи намуди Р/О буда, низ ба эмулсияи намуди О/Р мубадал мешавад.



Расми XII.5. Нақшаи ба якдигар мубаддалшавии эмулсияи намуди Р/О ба эмулсияи О/Р: О – об; Р – раванг

Хангоми дар зери микроскоп мушоҳида кардани эмулсия дар аввал қатраи фазаи дисперсӣ дароз шуда, ба пардаи тунук мубаддал мешавад. Баъд пардаи ҳосилшудаи муҳити дисперсии эмулсияи авваларо дар ҳудуд гирифта, ба фазаи дисперсии мубаддал шуда, фазаи дисперсии аввала ба муҳити дисперсӣ мубаддал мегардад (расми XII.5).



Расми XII.6. Зиёд ҳосилшуда

дисперсии сахт ва фазаи дисперсияш сахт C/C васеъ истифода бурда мешавад. Ба ин гуна системаҳои коллоидӣ рангдор, шишаҳои рангдор, эмалҳо, минералҳои гуногун, чинсҳои кӯҳи ва бисёр хулаҳо дохил мешаванд.

Яке аз намудҳои алоҳидаи системаҳои коллоидӣ, ки дар табиат вомехӯранд ин намаксанги кабуд мебошад. Сабаби кабуд будани ин намаксанг дар он аст, ки дар таркиби намаки (NaCl) кристалли дар намуди зарраҳои коллоидӣ мавҷуд будани микдори бисёр ҳам хурди (0,0001 %) металли калий мебошад. Ҳангоми об кардани намаки кристаллӣ NaCl дар иштироки бӯғҳои натрий дар аввал ранги зард ҳосил мешавад. Боз зиёдтар гарм кардан ва ҳунук намудани он намаксанги кабуд ҳосил мешавад.

Сабаби дар табиат ҳосилшавиаш намаксанги кабуд дар он аст, ки дар таркиби намаки NaCl омехтаи пайвастагиҳои элементи калийдор мавҷуд аст. Пайвастагиҳои калий дар табиат буда аз ҳудаш нури радиативӣ мебарорад ва дар натиҷаи он диспергация мешаванд. Бе иштироки кафкҳосилкунандаҳо дар моеъҳои кафкҳои устувор ҳосил карда намешавад. Мустаҳками ва устувории кафкҳо аз консентратсияи кафк ҳосилкунанда вобаста аст. Ба моддаҳои кафк ҳосилкунанда моддаҳои сатҳаш фазол ба монанди спиртҳо кислотаҳои органикӣ, собунҳо ва пайвастагиҳои ба собунҳо монанд ва ғайраҳо дохилшуда метавонанд.

Аз ҷиҳати агрегатӣ устувор будани кафкҳо ва омилҳое, ки ба вай таъсир мекунанд

Аз ҷиҳати агрегатӣ устувор будани кафкҳо аз консентратсияи кафкҳосилкунандаҳо ва табиати онҳо вобаста аст. Бо гузаштани вақт моеъ, ки ҳосилтатӣ ҷоришавӣ дорад ва хубобчаҳои дар моеъ буда тоқат накарда мекӯчанд, кафкҳо вайрон мешаванд ва дар охир як фазаи моеъгӣ боқӣ мемонад, ки дар вай кафкҳо ҳал шуда аст ва ҳолати устувории кафкҳоро ҳосилкунандаро ҳамин тавр нигоҳ дошта метавонад. Яъне ҳосил шудани кафкҳо ва вақти нестшавии онҳоро ба назар гирифта, дар бораи устувории онҳо ҳулоса бароварда мешавад. Албатта дар шароитҳои махсус, яъне ҳодисаи бӯғшавии муҳит ба амал намеояд ва ҳолатҳои дигари механикӣ моеъро ором нигоҳ дошта, кафкҳои ҳосилшуда вақтҳои зиёд устувор нигоҳ дошта

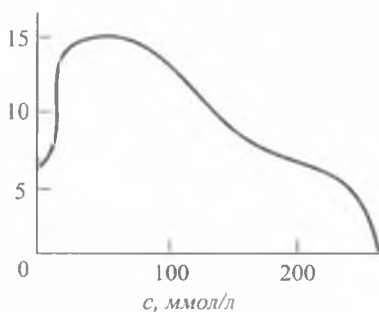
мешаванд. Дюар ҳамин ҳолатхоро ба назар гирифта, имконият пайдо кардааст, ки кафкҳои ҳосилшудаи собунро 3-сол нигоҳ дошта, ҳубобчаҳои он вайрон нашудааст. Собун нисбат ба спиртҳо ва кислотаҳои органикӣ кафкҳои устувортар медиҳанд. Аз ҳама устувортар ҳамонаш ҳоҳ собун, ҳоҳ спиртҳо ва кислотаҳои органикӣ, ки дараҷаи миёна радикали карбогидриди дошта бошад ҳосил мекунад.

Дар расми XII.7 вобастагии вақти зиёд вучуд доштани кафкҳо аз консентратсияи спирти изоамилий дар иштироки кафкҳосилкунанда пайвастагии калонмолекула дигар ҳел рафтор мекунад. Якум ин ки вақти вучуд доштани кафкҳо бисёр ҳам дароз буда, дар шароити муқарарӣ 100-сония, 1000-сонияро ташкил медиҳад. Дуюм вақти вучуд доштани кафкҳо аз консентратсия зиёд мешаванд. Чи қадаре, ки консентратсия зиёд шавад, ҳамон қадар вақти вучуд доштани кафкҳо зиёд мешаванд. Ба ғайр аз табиат ва консентратсияи кафкҳосилкунанда ба устувории кафкҳо ҳарорат, часпакӣ, иштироки электролитҳо ва РН-и фазаи моеъгӣ таъсир мерасонад. Зиёдшавии ҳарорат ба камшавии устувории кафкҳо оварда мерасонад.

Зиёдшавии ҳарорат ва десорбсияи кафк ҳосилкунанда ва камшавии часпакӣ ба ҷоришавии моеъ оварда мерасонад, ки ин ба ноустувории кафкҳо таъсир мерасонад.

Ҳамроҳ кардани электролитҳо ба камшавии устувории кафкҳо оварда мерасонад.

Аз рӯи таҷрибаҳо маълум аст ки ҳангоми нигоҳ доштани кафкҳо натанҳо вайроншавии ҳубобчаҳо ба амал меоянд, балки тағйирёбии андозаи онҳо мушоҳида карда мешавад. Дар натиҷаи он андозаи ҳубобчаҳои хурд боз хурдтар ва ҳубобчаҳои калонаш бошад калонтар, мешаванд. Сабаби ин ҳодиса дар он аст, ки аз рӯи қонуни капилларҳо газе, ки дар онҳо андозаи хурдтарини ҳубобчаҳо ҷойгир шуда, фишори зиёдере нисбат ба ҳубоб-



Расми XII.7. Вобастагии вақти вучуд доштани ҳубобча аз консентратсияи спирти изо-амилий

чаҳое, ки андозаашон калонтар буда ҳис мекунамд ва камтар ҳаракат мекунамд, ки ҳолати мувозинатӣ пайдо кунамд. Дар натиҷаи ҳодисаи диффузия дар қабати тунуки моеъгӣ ҳолати мувозинатӣ ба амал омада, дар натиҷа ҳубобчаҳои хурд хурдтар ва калонаш калонтар мешаванд.

Ҷадвали XII. 1. Консентратсияи оптималии маҳлулҳои оби кафк-ҳосилкунанда ва вақти вучуд доштани кафкҳо бо маҳлулҳои спиртҳо ва кислотаҳои устуворкунанда гузаронида шудааст

Кафк – ҳосил- кунандаҳо	Консентратсияи оптималӣ, ммол/л	Вақти аз ҳама зиёд- тар вучуд доштани кафкҳо, с	Кафк – ҳосил- кунандаҳо	Консентратсияи оптималӣ, ммол/л	Вақти аз ҳама зиёд- тар вучуд доштани кафкҳо, с
Спиртҳо			Кислотаҳо		
Этилий	–280	–5	Формият	450	4
Пропилӣ	340	11	Атсетат	200	8
Изо-бутилий	90	12	Пропониат	250	11
Изо-амилий	36	17	Равганин	1000	18
Амили сеюмин	34	10	Валериани	15	9
Гептилий	0,7	8	Капронат	7,5	13
Октили	0,3	5	Гептилат	1,5	16
			Каприлат	0,25	12
			Нонилови	0,07	5

Усулҳои ҳосил ва вайрон кардани кафкҳо. Аҳамияти амалии онҳо

Кафкҳо ҳангоми аз байни маҳлулҳои кафкҳосилкунанда гузаронидани ҳубобчаҳои газҳои муайян (ҳавои мукаррарӣ) ҳосил карда мешаванд ё ин ки бо усули механикӣ бо шиддати баланд омехтакунӣ маҳлул кафк ҳосилкунанда бо газҳо ҳосил карда мешаванд. Ҳубобчаҳои газро дар моеъ қабати адсорбсионии кафкҳосилкунанда пушонида, дар сатҳи моеъ шино карда, ба қабати дигари кафкҳосилкунанда бархурда шаклашон дароз шуда, дар натиҷа сатҳи дуқабата ҳосил мешавад. Агар қабати ҳосилшуда

устувор бошад, ҳубобчаҳои ҳосилшуда кафкҳоро ҳосил меку-
нанд. Дар бисёр ҳолатҳо технологҳо кафкҳои ҳосилшударо вай-
рон мекунанд ё ин ки усулҳои ҳосил намудани кафкҳоро исти-
фода мебаранд. Барои ба ин мақсад ноил шудан ба ҳамин ҳел си-
стемаҳо моддаҳои илова мекунанд, ки фаъолияти баланди
сатҳи дошта бошанд ва имконияти кафкҳоро устувор ҳосил кар-
дан надошта бошанд. Ин моддаҳо кафкҳосилкунандаҳоро аз
сатҳи моеъ дур намуда, ба ҳамин восита вучуд доштани каф-
кҳоро имконопазир менамоянд. Ба ҳамин гуна моддаҳо, яъне ба
мукобили кафкҳо ё ин ки кафкҳоро ҳомуш менамоянд спиртҳо
шуда метавонанд. Спиртҳои мураккаби гуногун ва ғайраро ис-
тифода мебаранд. Аз спиртҳо бисёртар барои ҳомуш кардани
кафкҳо спирти сиклогексанол, спиртҳои аминӣ ва актили ва ин-
чунин омехтаҳои спиртҳои калон, ки ҳангоми ҳосил кардани
спирти метанол ҳамчун маҳсули иловагӣ мебарояд истифода
бурда мешаванд. Усули дигари ҳомуш кардани кафкҳо ин сӯзо-
нидани қабати кафкҳо бо роҳи гарм кардан дар ҳароратиҳои ба-
ланд мебошад. Дар шароитҳои маълум дар натиҷаи таъсири ме-
ханикӣ устувориҳои кафкҳо вайрон карда мешавад. Кафкҳосилку-
нандаҳо ва ҳуди кафкҳо дар бисёр мавридҳо аҳамияти калони
амалӣ доранд. Мо ҳангоми шиносӣ пайдо намудан бо усули
флотатсия дар бораи аҳамияти кафкҳо гуфта будем. Ҳосилшавии
кафкҳо ҳангоми чомашӯӣ кардан аҳамияти калон доранд. Аз
ҳама аҳамияти яқумдараҷаи истифодабарии кафкҳо ҳангоми хо-
муш кардани сӯхторҳо мебошад. Чунки қабати ғафси кафкҳои
дуоксиди карбон имконият намедиханд, ки оксиген ба гази сух-
таистода расида тавонад. Дар натиҷа шӯълаи аланга ҳомуш ме-
шавад. Дар як қатор ҳодисаҳо ҳосил шудани кафкҳо таъсири
манфи мерасонанд. Мисол, бо осонӣ ҳосилшавии кафкҳо ҳанго-
ми омехтакунии баъзе маҳлулҳо дар асбоби омехтакунии ҳалал
мерасонад. Ба миқдори зиёд ҳосилшавии кафкҳо ҳангоми бугро-
нӣ кардани баъзе маҳлулҳо ҳалал мерасонад. Дар ин ҳолат тех-
нолог усулҳои ҳосил намудани кафкҳоро истифода мебарад.

12.6. СИСТЕМАҲОЕ, КИ МУҲИТИ ДИСПЕРСИАШОН МОДДАҲОИ САХТ МЕБОШАНД С/С Г/С М/С

Системаҳои коллоидие, ки муҳити дисперсияш моддаи сахт мебошад (ингуна системаҳоро золҳои сахт ҳам меноманд), аҳамияти калони амалӣ доранд. Ин системаҳо камтар омӯхта шудаанд. Сабабаш дар он аст, ки аз рӯи хосиятҳояшон аз золҳои омӯхтамон фарқи калон доранд. Он равандро ё ин ки хосиятҳое, ки ба золҳои моеъгӣ хос аст, ба монанди ҳодисаи диффузия ҳаракати молекулавӣ-кинетикӣ, седиментатсия, осмос ва ғайра дар инҳо мушоида карда намешавад. Барои ҳамин ба ин гуна системаҳои коллоидӣ кам аҳамият медиҳанд.

Системаҳое, ки муҳити дисперсионияшон сахт буд, Г/С ин-норо кафкҳои сахт ҳам меноманд. Кафкҳои сахт, ба монанди кафкҳои моеъгӣ системаҳои микрогетерогенӣ номида мешаванд. Мисол кафки сахт дар табиат ин пемза мебошад. Пемза-чинси кӯҳӣ буда, аз ҷиҳати вазнинии сабук ва сохташ ба намуди занбурхона суроҳӣ дорад дар табиат во меҳӯранд. Дар натиҷаи ба амал омадани вулконҳо ҳосил мешаванд. Вай барои ҳамвор кардани сатҳи хонаҳои бисёрқабата истифода бурда мешаванд ва дар сохтумон барои тайёр кардани бетонҳо аз пемза истифода мебаранд. Бо системаҳои С/С бисёр ҷинсҳои кӯҳӣ, минералҳоро, ки бо роҳи сунъӣ ҳосил карда мешаванд, металлҳо ва ғайраҳо дохил шуда метавонанд. Ҳамаи инҳо системаҳои коллоидии, дар намуди сахт мебошанд ва хосияти коллоидӣ зоҳир менамоянд. Яъне хосияти пароканда кардани рӯшноиро доранд. Ба монанди минерали опалӣ, ки қобилияти хуби пароканда кардани рӯшноиро дорад ва ҳодисаи опалисентсия ҳам аз ҳамин калима пайдо шудааст.

НИСФКОЛЛОИДҲО

Ҳама системаҳое, ки муҳити дисперсионияшон моеъгӣ буда, дар шароити муқаррарӣ ба коллоидҳо ва системаҳои дигаре, ки ҳосиятҳояшон ба системаҳои микрогетерогенӣ монанд аст ба мо маълум мебошанд. Ин ҳамонро нишон медиҳад, ки дар ҳудуди концентратсияи муқаррарӣ ҳарорат ва фишори ин гуна системаҳо ҳосияти дуфазагии ҳудро нигоҳ дошта, аз нуқтаи назарияи термодинамикӣ ноустувор ва ғайримувозинатӣ мебошанд. Аммо системаҳое мавҷуд мебошанд, ки дар як шароит маҳлулҳои ҳақиқӣ буда, дар шароити дигар золҳо ё ин ки системаҳое, ки дисперсионияшон дағал буда, доимо ба якдигар мубаддал шуда метавонанд. Барои инро ба амал овардан зарурати тағйир додани ягон омил, яъне концентратсияи фазаи дисперсӣ, ҳарорат, рН ё ин ки ба система дохил кардани электролит лозим меояд. Барои ин гуна системаҳо ҳолати мувозина-ти термодинамикӣ хос мебошад.

Маҳлулҳои ҳақиқӣ $\rightleftharpoons$ золҳо $\rightleftharpoons$ гел

Ҳангоми тағйир додани шароити система системаи гомогенӣ, ки фақат аз молекула иборат мебошад ё ин ки системаи гетерогенӣ, ки якчанд молекула пайваست шудааст, зарра ҳосил мекунад. Ин гуна зарраҳо ассосиатсия шуда, митселларо ташкил медиҳанд. Ба ғайр аз ин ҳаминро қайд кардан зарур мебошад, ки ҳосилшавии митселла аз молекулаҳо дар ин гуна системаҳо дар шароитҳои мувофиқ ба амал омада, лекин ҳамаи молекулаҳо ба митселла мубаддал намешаванд. Дар қатори митселла як қисми молекулаҳо дар ҳолати аввал боқӣ мемонад. Ба системаҳое, ки ин гуна гузариш хос мебошад, инҳо дохил шуда метавонанд: маҳлули обии собунҳо, танидҳо (моддаҳои даббоғӣ) ва як қатор рангҳо. Ба ҳамин гуна системаҳо монанд нисфколлоидҳо номида мешаванд. Ба ҳосиятҳои ин гуна системаҳо, ки аҳамияти калони амалӣ доранд, дар мисоли маҳлулҳои

обии собунҳо шинос мешавем. Чунки собунҳо аз ҳама тараф дар хоҷагии халқ ва техника васеъ истифода мешаванд.

Хулоса мо ба тариқи кӯтоҳ бо як қатор хосиятҳои хоси маҳлулҳои танитҳо ва рангҳо шинос мешавем

13.1. СОБУНҲО ВА ХОСИЯТИ ОНҲО

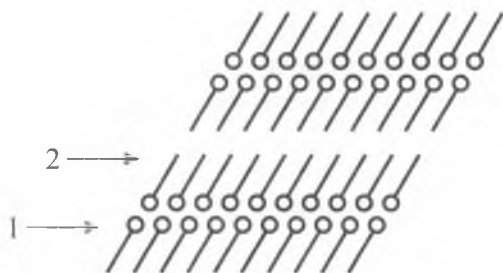
Дар зери ибораи собунҳо мо намакҳои кислотаҳои яқасосаи калонмолекулаи органикӣ (равғаниро), ки хосияти моддаҳои сатҳаш ғаёл ва дар асоси ҳамин хосияти шуяндагиро доранд, дида метавонем. Аммо дар бисёр мавридҳо пайвастагиҳо аз рӯи сохт ва хосиятҳои физикию кимиёвиашон ва технологияи ҳосил карданишон монанд буда, бо як ном моддаҳои шуянда ё ин ки детергентӣ ҳонда мешаванд, ки дар оянда мо фақат калимаи собунро истифода мебарем ва ҳамаи намакҳои кислотаҳои яқасосаи калонмолекулаҳоро собун меноманд. Собунҳоро аз рӯи сохти структуравиашон ба гурӯҳҳо тақсим мекунанд.

Собунҳои муқаррарӣ намакҳои кислотаҳои ҳаднок ва беҳади карбогидридҳоро меноманд. Хосияти махсуси собунҳо ин тар кардани материалҳо ва дар маҷмӯъ равонидани ҳар гуна ифлосиҳо аз предметҳо мебошад. Ҳамин ҳел хосиятро фақат ҳамон кислотаҳое дошта метавонанд, ки атомҳои карбон дар занҷири карбогидрид аз 10 то 22 атомро ташкил медиҳад. Аз сабаби он ки кислотаҳои карбон то 10-атом карбон дорад, дар об нағз ҳал мешаванд ва кислотаҳое, ки зиёда аз 22 атомҳои карбон доранд дар об тамоман ҳал намешаванд. Барои зарурияти техникӣ доштан собунҳоро аз кислотаи палмитат, стеарат ва олеат бо ишқори натрийи коркардашуда ҳосил мекунанд.

Палмитати натрий	$C_{15}H_{31}COONa$
Стеариати натрий	$C_{17}H_{35}COONa$
Олеати натрий	$C_{17}H_{33}COONa$

Собунҳои калийӣ ва аммоний, ки дар шароити муқаррарӣ моеъ мебошанд, кам истифода бурда мешаванд. Собунҳои бо катионҳои дувалента ва севалента (калсий, магний, оҳан ва ғайра собунҳо) дар об ҳал намешаванд ва дар ҳалқунандаҳои

органикӣ нисфколлоидҳо ҳосил мекунамд. Ба сифати равғанҳои молидани дар техника ва барои тайёр кардани эмулсияи намуди О/Р истифода бурда мешаванд. Собуни тоза аз маҳлул дар намуди кристаллӣ ҳосил карда мешавад. Кристаллҳои собун аз рӯи таҳлили рентгенография сохташ аз қабатҳо иборат мебошанд. Илова бар ин молекулаҳо дар қабатҳои бимолекулярӣ нисбат ба якдигар ҷузъи охирашон ба ҳамдигар равон карда шудааст, ки инро дар расми XIII.1 метавон дид.



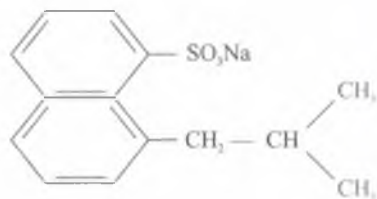
Расми XIII.1. Нақшаи сохти кристаллӣ олеати натрий: 1 – ҳамвориҳои гурӯҳи COONa ; 2 – ҳамвориҳои гурӯҳи CH_3

Ҳосияти шӯяндагиро на танҳо намакҳои кислотаҳои равғанӣ, балки намакҳои кислотаи нафтенҳо ҳам, ки пайвастагӣҳои асиклианд, доро мебошанд. Ин маҳсулотҳо ҳангоми коркарди нафт, тоза кардани керосин ва солярка ҳосил карда мешаванд.

Намакҳои сулфокислотаҳо

Ба моддаҳои шӯянда, ки дар таркибаш ба сифати гурӯҳи ғаёл сулфогурӯҳҳо мавҷуд буда, ба синфҳои намакҳои пайвастагӣҳои калонмолекула дохил мешуда, бо сулфокислотаҳо дар намуди умумӣ чунин навишта мешаванд. $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{SO}_3\text{Me}$ – алкилсулфокислотаҳо ё ин ки $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{Me}$ – алкиларилсулфонатҳо номида мешаванд. Дар ин ҷо Me – катиони яқвалентаро ифода менамоянд, ба ин гурӯҳ натрий, калий, аммоний дохил мешаванд. Намакҳои алкилаш иваз шудааст, нафталинсулфокислота номида мешаванд. Мисол намаки натрий изобутилнафталинсулфокислотаҳо хонда мешаванд.

Пайвастагиҳои намудҳои охирин дар техника некалей хонда мешаванд. Ба сифати моддаҳои шӯянда дар вақтҳои охир ба тариқи васеъ эфирҳои мураккаби кислотаи сулфат бо спиртҳои моддаҳои калонмолекула ва инчунин намакҳои он истифода бурда мешаванд $C_nH_{2n+1}-O-SO_3Me$. Модоме ки сулфокислотаҳои кислотаҳои пурқувват мебошанд, намакҳояш на танҳо бо катионҳои яквалента, балки бо катионҳои бисёрвалента ҳам дар об нағз ҳалшаванда буда, маҳлулҳое ҳосил мешаванд, ки аз рӯи хосиятҳояш ба маҳлулҳои собун яхела мебошанд ва дар обҳои дурушт ҳамчун моддаҳои шӯянда хизмат карда метавонанд. Ин афзалияти хуб нисбат ба собунҳои мукаммал буда, ба тариқи васеъ истифода бурда мешаванд.



Собунҳое, ки катионҳояш фаъол мебошад

Дар намакҳои кислотаҳои карбон ва инчунин сулфокислотаҳои қобиляти сатҳи фаъол дар собунҳои анионҳои он шуда метавонанд. Чунки молекулаҳои он бисёр ҳам кам мебошад. Ин намуди собунҳо аз маҳлул дар сатҳи ягон намуди анион адсорбсия шуда, дар натиҷа сатҳи зарра манфӣ заряднок мешаванд. Ин гуна собунҳоро нисбат ба анионҳои фаъол меноманд. Аммо дар солҳои охир ба тариқи васеъ собунҳое, ки нисбат ба катионҳои фаъол мебошанд, истифода бурда мешаванд. Дар ин намуди собунҳои катионҳояш фаъол буда, дар сатҳи ҳудашон катионҳои адсорбсия мекунад ва дар натиҷа сатҳи онҳо мусбат заряднок мешавад. Дар бисёр мавридҳои онҳо аҳамияти калони амалӣ доранд. Мисол зарраи фазаи дисперсии мусбат заряднок ва собуни стерилизатсиякардашуда таъсиркунонда буда дар ҳудаш аз ванаҳои ки бо нахҳои пахта пур карда шудааст, ионҳои манфиро ҷаббида мегирад. Аз ҳамин сабаб собунҳои аз катионҳои тайёркардашуда заряди мусбат дошта, нисбат ба собунҳое, ки сатҳашон манфӣ заряднок аст, хело хуб мебошанд. Мисол собунҳое, ки нисбат ба катионҳои фаъол мебошанд, хлориди ок-

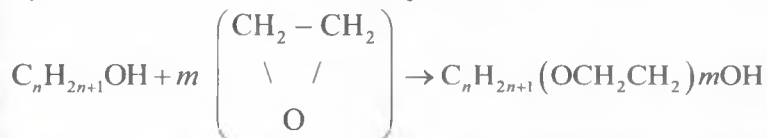
тадесиламмоний $C_{18}H_{37}NH_2 \cdot HCl$ мебошад, ба ин намуд собунҳо дохил мешаванд.

Сетилтриметиламмонийхлорид $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N \cdot Cl$ мисоли дигари собунҳо буда, дар асоси пиридин сетилпиридинхлорид $C_{16}H_{33}N$ ҳосил мешавад.

Ҳамаи ин намуди собунҳо дар об ҳал шуда, ба ионҳои хлор ва катион аз рӯи нақшаи зерин ҷудо мешаванд. $[C_{18}H_{37}NH_3]^+$, $[C_{16}H_{33}(CH_3)_3N]^+$ ё ин ки $[C_{16}H_{33}N]$. Чуноне, ки маълум аст, дар як вақт яку якбора дар маҳлулҳои обӣ мавҷуд будани анион ва катиони намудҳои собунҳо мумкин нест, чунки аз катиони калон ва аниони калон пайвастиҳои калонмолекула ҳосил мешаванд, ки дар об тамоман ҳал намешавад ва ҳосияти шӯяндагӣ надорад.

Собунҳои ғайриионӣ

Ба ғайр аз собунҳои, ки дар об молекулаҳои ба ионҳо ҷудо мешаванд, боз собунҳои ҳастанд, ки дар об молекулаҳои ба ионҳо ҷудо намешаванд, ки ин гуна собунҳоро собунҳои ғайриионӣ меноманд. Дар ин гуна собунҳо молекулаҳои дифилиашон аз занҷири дарози карбогидридҳо ва якчанд гурӯҳҳои кутбӣ ва дар охири занҷир гурӯҳи ғайриионӣ иборат буда, ҳалшавии онро дар об ифода менамояд, ки ҳамин ҳел гурӯҳҳоро гидрооксил ё ин ки гурӯҳи эфирӣ ташкил медиҳад. Мисоли собуни ғайрииониро дар натиҷаи таъсири молекулаҳои пайвастиҳои калонмолекулаи спиртҳо (ё ин ки алкин фенол) бо якчанд молекулаи оксиди этилен ҳосил карда мешаванд:



Адади гурӯҳи эфирӣ этиленӣ ҳалшавии собунҳои ғайрииониро дар об вобаста аз вазни молекулавӣ ва сохти гидрофобии қисми молекула ба амал меорад. Эмулгиронӣ ва устуворкунии таъсири собуни ғайриионӣ дар он асос карда шудааст, ки молекулаи собун ҳангоми адсорбсия шудани гурӯҳи кутбӣ он ба бе-

рун, ба тарфи об ориентатсия шуда, дар атрофи катраи ҳосилшуда қабати ғафси гидрататсионӣ ҳосил мекунад. Дар охир сабаби устувор кардани таъсири собунҳои ғайриинӣ дар натиҷаи микроҳаҷраҳои Броунӣ буда, ва ҳамдигарро дофеа додани қисми дарози занҷире, ки дар муҳити дисперсионӣ қарор дорад, ба амал меояд. Мо танҳо дар ин ҷо намояндаҳои асосии истеҳсоли собунҳо ва моддаҳои ба собунҳо монандро, ки дар зарфи 40–50 соли охир истеҳсол карда мешаванд, дида баромадем. Бояд гуфт, ки технологияи ҳосил кардани собунҳо бо суръати баланд таракқӣ карда истодааст. Дар замони ҳозира садҳо намуни моддаҳои синтетикӣ, ки ҳосияти собунҳоро доранд, истеҳсол карда мешаванд.

13.2. ҲОЛАТҲОИ СОБУНҲО ДАР МАҲЛУЛҲОИ ОБӢ

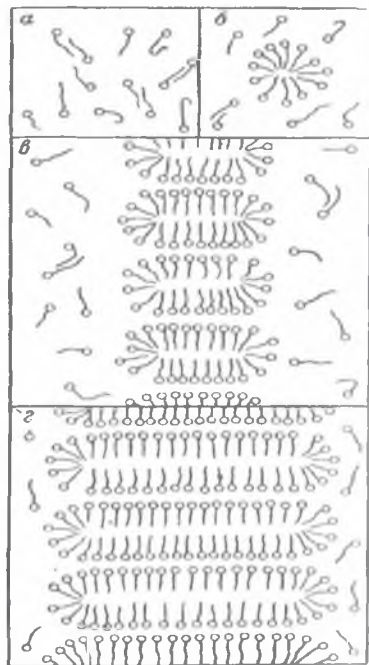
Ҳосиятҳои собунро дар маҳлулҳои обӣ ва ҳолатҳои онҳоро дар маҳлул дар мисоли намакҳои ишқорӣ, кислотаҳои рағаний муқаррарӣ ва намудҳои дигари собунҳо, ки ба ин монандӣ доранд, дида мебароем. Муҳаққиқон ин масъаларо омӯхта бо усулҳои ҷен кардани фишори осмосӣ, ҷараёнгузаронӣ, pH-и маҳлулҳо, рентгенографӣ ва дигар усулҳо ба чунин хулоса омаданд, ки собунҳо дар маҳлул дар шакли молекулаҳои бутун (RCOOMe) ионҳо (RCOO^-Me^+) маҳсули гидролиз дар намуни кислотаҳои (RCOOH) ва дар охир дар шакли агрегатҳои ба ионҳо ҷудошуда ва ҷудонашуда ($x\text{RCOOMe} \cdot y\text{RCOOH} \cdot z\text{RCOO}^- \cdot z\text{Me}^+$) воমেҳӯранд. Инҳо дар молекулаи собунҳо дар натиҷаи таъсири омилҳое, ки барои ионнок шудани электролитҳо мусоидат мекунанд, ин кам кардани консентрасияи маҳлул, баланд кардани ҳарорат ва ғайра, ки боиси баланд шудани суръати гидролиз мешаванд, ба амал меоянд. Дар аввалҳо, чунин тасаввур мекарданд, ки дар натиҷаи гидролиз молекулаҳои кислотаҳои органикӣ калонмолекула, ки дар об кам ҳалшаванда мебошанд, агрегатҳо ҳосил гардида, ба зарраҳои коллоидӣ мубаддал мешаванд. Аммо тадқиқотҳои баъдина нишон доданд, ки масъала ин тавр нест. Гидролиз дар собунҳои муқаррарӣ ниҳоят паст мегузарад. Дар намакҳои сулфокислотаҳо бошад ба ғайр аз гидролиз ҳангоми кам будани консентратсия ва баланд

кардани ҳарорат бо суръати баланд ҳосиятҳои ҳосилшавии зар-
раҳои коллоидӣ паст мешаванд. Ба ин нигоҳ, накарда маҳсули
гидролиз кислотаҳои рағганини алоҳида дар таркиби маҳлули
собун мавҷуд аст ва дар таркиби агрегатҳои, ки аз молекулаҳои
алоҳидаи собун ҳосил шуда дохил мешаванд.

Ҳам молекулаҳои собунҳои ба ионҳо ҷудонашуда ва кисло-
таҳои рағганин ва ионҳои, ки мавҷуд аст дар занҷири карбогид-
ридҳои имконият медиҳанд, ки дар маҳлул аз ҳолати чандирӣ дар
ҳолати хатҳои рост ва қатъ бошанд. Аз рӯи назария ҳисоб карда
шудааст, ки масофаи байни охириҳои собунҳо дар маҳлул ба
нисфи хатҳои росте, ки структураи карбогидридҳои ташкил
медиҳад, баробар аст. Аммо ҳосияти чандирӣ доштани занҷири
карбогидридҳои имконият медиҳад, ки ҳангоми паҳн шудани он-
ҳо дар сатҳ ё ин ки ҳосилшавии агрегатии молекулаҳои собунҳо
бо осонӣ ба хати рост мубаддал мешаванд.

Соҳти молекулаҳо ва агрегатҳои, ки дар маҳлулҳои аз ҳад
концентридаи собунҳо меистад, хеле мураккаб аст. Аз рӯи
ақидаҳои ҳозира дар бораи зиёд кардани концентратсияи собунҳо
маълум аст, ки митселлаҳо ҳангоми миқдори муайяни концен-
тратсияи собунҳо ҳосил мешаванд, ки бо ККМ ва дар система аз
молекулаҳои алоҳидаи собун агрегатҳои калоне, ки митселлаи
Гартли меноманд, ҳосил мешаванд. Митселлаҳо дар худ агрега-
ти соҳти кӯрадоштаро, ки молекулаҳо дар натиҷаи ба ҳамдигар
бо воситаи охири занҷири карбогидрид пайваст шуда, қисми
қутби карбогидрид ба тарафи об равона карда шудааст, иборат
мебошад, таҷассум ёфтааст. Адади молекулаи собун дар ин гу-
на агрегатҳо тахминан баробари 50 молекула буда, қутри ҳамин
гуна агрегати кӯрашакл аз рӯи ҳисобҳои Гартли ба ду маротиба
аз молекулаҳои собунҳои, ки вайро ташкил мекунанд, калон ме-
бошад. Аз ин ҷо вазни миёнаи молекулави митселлаи вобаста аз
вазни молекулаҳои собунҳо дар ҳудуди 12.000–22.000 шуда ме-
тавонад. Бо осонӣ соҳти агрегатҳои мукаррарии коллоидиро
фаҳмидан мумкин аст. Дар ҳақиқат занҷири карбогидридҳои, ки
бо якдигар дар митселлаи собунҳо пайваст шуда, нақши агре-
гатҳои дар митселлаҳои мукаррарибударо иҷро намуда, дар
маҳлул қисман ба ионҳо диссоцииатсия мешаванд ва дар об
қабати дучандаи электрикиро ҳосил мекунанд. Сабаби ҳосил-

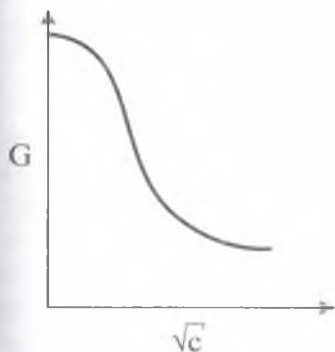
шавии агрегатҳо ба монанди сохташон дар натиҷаи ба якдигар таъсир кардани қувваҳои Ван-дер-Валс кашидани қисми занҷири карбогидридӣ ва дар натиҷаи таъсири қувваҳои дофеаи зарраҳои якхела заряднок ва гидрататсияи ионҳои чудошуда мебошад. Ҳосилшавии агрегатҳоро Гартли дигар хел таъриф медиҳанд. Сабаби асосии ҳосилшавии ассотсиатсияи молекулаҳои собун на дар натиҷаи таъсири байни ҳамдигарии карбогидридҳо, балки дар натиҷаи кашиши молекулаҳои об, ки гӯё занҷири карбогидридҳоро аз маҳлул фишурда, дар натиҷа ба ҳамдигар пайваست мешаванд, мебошад. Дар концентратсияҳои баланди маҳлули собунҳо митселлаҳое, ки сохти дигар доранд, ҳосил мешаванд. Чунки бо зиёд кардани концентратсияи собун дар маҳлулҳо митселлаҳои андозаашон калон ҳосил мешаванд ва карбогидридҳо дар митселла нисбат ба якдигар параллел ҷойгир мешаванд. Дар натиҷа митселлаҳои пластикӣ ҳосил мешавад, ки аз ду қабати молекулаи собунҳо, занҷири карбогидридӣ нисбат ба якдигар равона кардашуда ва гурӯҳи иониашон ба тарафи берун равонабуда иборат мебошад. Митселлаҳои пластикӣ аз ҷиҳати заряднокӣ нисбат ба митселлаҳои сохти даврадошта заряднокӣ кам мебошанд, чунки митселлаҳои пластикӣ дар концентратсияҳои баланди собун на ионҳои кам диссоциатсия мешаванд. Аз ҳамин сабаб митсел-



Расми XIII.2. Нақшаи вобастагии ҳосилшавии митселла дар маҳлул аз зиёдшавии концентратсияи собунҳо: а) маҳлули серобкардашуда, ки молекулаҳои алоҳидаи собун ва ионҳои он; б) маҳлули концентрониди собуне, ки аз митселлаҳои кӯрашакл иборат мебошанд; в-г) маҳлули концентрониди баланд, ки аз митселлаҳои пластинӣ иборат мебошанд

лаҳои пластикӣ дар маҳлул нисбатан ба якдигар параллелӣ ҷойгир мешаванд, ки барои ба гел табдил ёфтани онҳо мусоидат мекунанд. Ҳангоми дар микроскоп нигоҳ кардан онҳо дар намуди тасма ва қабат дида мешаванд. Дар маҳлулҳои консентрониди собунҳо мавҷуд будани митселлаҳои пластиниро Мак-Бен якумин маротиба пешниҳод намудааст. Барои ҳамин онҳоро митселлаҳои Мак-Бен ҳам меноманд. Баъдтар митселлаҳои пластиниро дар маҳлули собунҳо бо усули рентгенографӣ исбот намуда буданд. Ҳосилшавии митселлаҳои гуногун дар маҳлулҳои консентрониди собунҳо дар расми XIII.2 тасвир карда шудааст.

Ҳосилшавии митселлаҳо бо зиёдшавии консентратсияи собунҳо бо роҳҳои гуногун муайян карда мешаванд. Консентратсияи критикӣ ҳосилшавии митселла, яъне аз рӯи ҳосил шудани маҳлулҳои гетерогенӣ, ки рӯшноиро хеле хуб паҳн мекунанд, муайян карда мешаванд. Ҳангоми

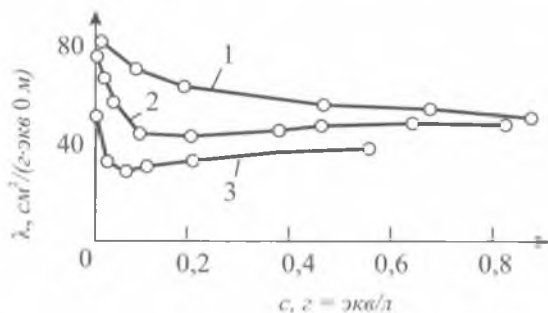


Расми XIII.3. Вобастагии коэффитсиенти фишори осмосӣ G аз консентратсияи маҳлули собун

дар зери микроскоп нигоҳ кардан зарраҳои зиёди ултрамикроскопӣ дида мешаванд. Маҳлулҳои собунҳо бо усули диализ тоза карда намешаванд, чунки молекулаҳои собун аз девори нимгузаронанда мегузарад. ККМ бо усулҳои гуногун, аз он, ҷумла аз рӯи тағйир ёфтани фишори осмосӣ ё ин ки аз рӯи тағйирёбии ҷараёнгузаронии маҳлули собун муайян карда мешаванд. Мак-Бен вобастагии зиёд шудани коэффитсиенти фишори осмосиро аз консентратсияи собун дар расми XIII.3 нишон додаст.

Фарқи хати қачи дар расми XIII.3 аз нақшаҳое, ки ба тариқи монотонии маҳлулҳои камқувват дар он аст, ки нақша аз се қисм иборат мебошад. Қисми аввал ба тариқи монотонӣ тағйир меёбад. Қисми дуюмаш бошад тез ба поён мефарояд. Қисми сеюмаш бошад тағйир наёфта, ба тири консентратсия параллелӣ мешавад. Саршавии қисми дуюм ин ҳосилшавии митселлаҳои

кӯрашаклро нишон медиҳад, ки инро консентратсия критикии ҳосилшавии митселла (ККМ) меноманд. Сохти нақшаи он ба расми XIII.3 монанд аст. Тағйирёбии чараёнгузаронии эквиваленти маҳлул аз консентратсияи собун дар расми XIII.4 тасвир карда шудааст.



Расми XIII.4. Вобастагии чараёнгузаронии эквивалентии маҳлули собунҳо (λ) аз консентратсияи собунҳо (C) дар ҳарорати 18°C тасвир карда шудааст ва аз се қисм иборат мебошад: 1 – каприлати калия; 2 – лаурати калия; 3 – олеати калия

Аммо аз рӯи намуди қисмҳои дуюм ва сеюм дида мешаванд, ки чараёнгузаронии эквивалентии собунҳои занҷири карбогидридашон аз 12 атомҳои карбон зиёдтар дорад дар муҳити серобкардашуда тез кам мешаванд. Баъд аз нуқтаи ККМ каме зиёд мешаванд. Бо зиёд шудани вазни молекулавии собун дар ҳудуди консентратсияи критикӣ кам будан, минимум нағз ҳосил мегардад, ки ин нишонаи ҳосилшавии ККМ мебошад. Дар охир ККМ аз рӯи тағйир ёфтани кашиши сатҳи маҳлули собун муайян карда мешаванд. Бо зиёд кардани консентратсияи собун кашиши сатҳи маҳлул кам мешавад ва рафта дар нуқтаи ҳосилшавии ККМ тағйир намеёбад. Як нуктаро кайд кардан лозим аст, ки қиматҳои ККМ, ки бо усулҳои гуногун муайян карда шудааст якхела намебошад ва фарқи калон доранд, ки он дар ҷадвали XIII.1 бо роҳҳои гуногун муайян карда шудааст, дида мешаванд.

Ба ҳамдигар мувофиқат накардани қиматҳои **ККМ** маълум аст. Чунки бо воситаи ду усули аввала муайян кардани **ККМ** ба митселлаҳос, ки сохти давраро доранд, маълум мебошад. Аммо

бо усули рентгенографӣ бошад, мумкин аст митселлаҳои сохти пластинӣ дошта бошанд, ки ҷойгиршавии молекулаҳои собун тамоили муайяни худро дорад, ки ба тамоили молекулаҳо дар собунҳои кристалли монанд аст.

Ҷадвали XIII.1. Ҷамати ККМ, ки бо усули осмосӣ, кондуктометрӣ ва рентгенографӣ муайян карда шудааст

Собунҳо	Ҳарорат °C	Концентрасияи критикӣ	Концентрасияи критикӣ
		(Скр%) бо усули осмосӣ	(Скр%) бо усули кондуктометрӣ
Валериати натрий	20	-	20-27
Капронати натрий	20	10	20-22
Лаурати натрий	20	0,8	-
-//-	75	0,65	4,5-5,6
Палмитати натрий	70	0,084	7
Олеати натрий	20	0,003	4-5

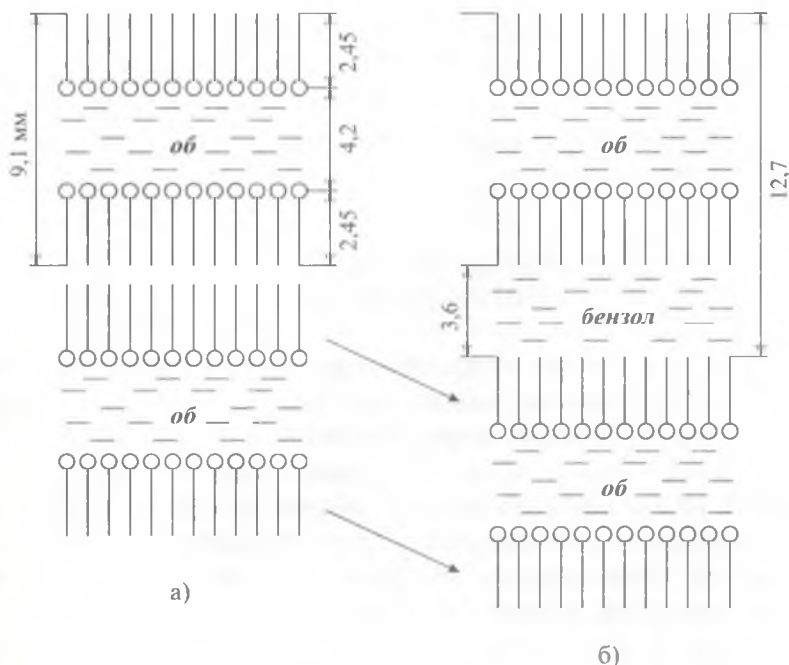
Ба **ККМ** маҳлули собунҳо омилҳои зиёд, аз он ҷумла зиёдшавии вазни молекулавии собунҳо таъсир расонида метавонад, чунки зиёдшавии вазни молекулаи онҳо, ҳалшавандагии онҳо дар об кам мешаванд ва ба ассосиатсия молекулаҳои собунҳо мусоидат мекунанд. Пастшавии ҳарорат ҳам барои ҳосилшавии митселла мусоидат менамояд, чунки бо паст шудани ҳарорат ҳаракати гармии молекулаҳо ва **ККМ** кам мешаванд. Дар охир ба ҳосил шудани митселлаҳо дар маҳлулҳои собун ҳамроҳ кардани электролитҳо ёрдам мерасонад. Дар ҳулоса ҳаминро хотиррасон мекунем, ки митселлаҳо на танҳо дар маҳлули обии собунҳо, балки дар маҳлули ҳалқунандаҳои органикӣ низ ҳосил карда мешаванд. Аз тарафи дигар ҳаминро бояд зикр кард, ки собунҳо дар спиртҳо пурра ҳал мешаванд, аммо митселла ҳосил намешавад, чунки ҳуди спиртҳо аз ҷиҳати қутбнокӣ дар байни об ва карбогидридҳо қарор доранд. Дар натиҷа ҳамчун ҳалқунандаи умумӣ, об яъне барои ҳал кардани молекулаҳои қутбӣ собунҳо ва инчунин барои ҳал кардани қисми занҷири карбогидрид, ки ғайриқутбӣ мебошанд, ҳал шуда метавонанд.

13.3. АҲАМИЯТИ АМАЛӢ ДОШТАНИ МАҲЛУЛҲОИ СОБУНҲО

Чӣ хеле, ки дар аввали ҳамин фасл хосияти амалӣ доштани маҳлулҳои собунро хотиррасон карда будем, ҳамин хел соҳаҳои хоҷагии халқ мавҷуд нест, ки ин хосиятҳои техникии собунҳо ё ин ки модаҳои, ки ба собунҳо монанд, ки дар маҳлулҳояшон митселлаҳои сатҳи фаъол мавҷуд аст, яъне қобилияти дар сатҳашон ҳосил кардани қабати адсорбсиониро доранд, истифода набаранд. Ҳангоми ҳамроҳ кардани моддаҳои органикӣ (ба монанди карбогидридҳои алифатикӣ ва ароматӣ) ба маҳлулҳои концентронидаи собунҳо, ки дар об ҳалнашаванда мебошанд, хусусияти ҳалшавндагӣ пайдо мекунанд, яъне солюбилизатсия мешаванд, ки маънояш пурра ҳал шуда, ба маҳлулҳои муқаррарӣ табдил меёбанд ва аз ҷиҳати термодинамикӣ ба ҳолати мувозинатӣ меоянд. Аз нуқтаи назарияи миқдоран ҳалшавии коллоидҳо қобилияти солюбилизатсияшавии собунҳо гуногун мебошанд. Ҳангоми дохил кардани моддаҳои органикӣ аз рӯи қоида бо зиёд шудани вазни молекулавии собунҳо меафзоянд. Миқдори солюбилизатсияшавии моддаҳо аз концентратсияи маҳлули собунҳо вобаста мебошад. Мувофиқи назарияи ҳозира солюбилизатсия ҳалшавии қисми карбогидриди митселлаҳо дар моддаҳои органикӣ дар маҳлулҳои концентронидаи собунҳо ба амал меояд. Моддаҳои органикӣ ҳангоми солюбилизатсия ба даруни митселла, дар байни қабатҳои карбогидрид дохил шуда, онҳоро аз ҳамдигар дур мекунанд. Дурустии ин ақида бо усули рентгенографӣ исбот гардида, дар расми XIII.5 нишон дода шудааст.

Баръакси солюбилизатсия маҳлулҳои коллоидӣ бо иштироки моддаҳои сатҳаш фаъол дар равандҳои ҳалшаванда дар саноати хурукворӣ ва хусусан дар саноати пӯхтани панир аҳамияти калон доранд. Ба мо маълум аст, ки ба воситаи оби хунук тоза кардани ифлосӣ дар намуди саҳт ё ин ки моеъгӣ, ки дар сатҳи матоъҳо адсорбсия шудааст, душвор мебошад. Бинобар ҳамин сабаб матоъҳоро аввал дар ҳарорати баланд тар намуда баъд бо осонӣ тоза карда мешаванд. Агар мо маҳлули собунро истифода барем, бо хосияти шӯяндагӣ доштани худ метавонад матоъҳоро

аз ин ифлосиҳо тоза намояд. Моддаҳои бо ин синф тааллуқдошта аз омилҳои гуногун вобаста мебошанд.



Расми XIII.5. Солюбилизатсияи бензол дар митселлаи собун:
а) митселла то саршавии солюбилизатсия; б) митселла баъди гузаштани солюбилизатсия

1. Ҳангоми мавҷуд будани собунҳои сатҳаш фаъол дар об, кашиши сатҳии обро кам мекунанд ва қобилияти тар кардани матоъҳо хуб мешаванд.

2. Молекулаҳои собун дар сатҳи ифлосӣ адсорбсия шуда, қобилияти ифлосихоро кам намуда, дар натиҷа зарраҳои ифлоси он аз сатҳи матоъ ҷудо шуда, ба маҳлули моддаи шӯянда ҳамроҳ мешаванд.

3. Дар зарраҳои ифлосӣ қабати адсорбсионӣ пайдо шуда, имконият намерасад, ки вай бо зарраҳои дигари матоъ алоқа пайдо намояд.

4. Дар иштироки собунҳо ва дигар моддаҳои шӯянда хубобчаҳо пайдо мешаванд, ки ифлосихоро аз сатҳи матоъ бар-
тараф мекунанд.

5. Хосияти шӯяндагии собунҳо як дараҷа аз кобилияти ифлосӣ вобаста мебошад. Агар вай доғи равғанин бошад ва хатман дар маҳлули собунҳо солюбилизатсия мешаванд. Бисёр вақтҳо таъсири шӯяндагии собунҳо аз ККМ баландтар му-
шоҳида карда мешаванд.

13.4. ТАНИДҲО ВА РАНГҲО ҲАМЧУН НИСФКОПЛОИДҲО

Хосиятҳои нисфколлоидҳоро қариб ҳамаи моддаҳои нарм-
кунада доро мебошанд ва маълум аст, ки ин моддаҳо хоси-
ятҳои фенолҳои бисёраторо доро буда, аз ионҳои гурӯҳи фе-
нолӣ ва карбоксилӣ иборат мебошанд. Ҳамин ҳел ақидаҳои
ҳастанд, ки ба ҳамдигар пайваست шудани онҳо аз рӯи қисмҳои
гидрофобии он ва инчунин аз ҳисоби ҳосилшавии бандҳои гид-
рогенӣ ҳам ба амал меоянд. Аз рӯи ҳулосаҳои А. И. Михайлова
вазни митселлаҳо ҳангоми ҳосилшавии ассотсиатсия моддаҳои
оксиддиханда дар маҳлули обӣ тақрибан ба 20. 000 баробар аст.
Ин дар сурате рӯй медиҳад, ки вазни молекулавии танидҳо дар
худуди ҳазор ва духазор баробар машаванд. Ба ҳамин тариқа
митселлаи танидҳо аз 10–20 молекула иборат мебошад. Рангҳо
дар маҳлул хосияти маҳлулҳои нисфколлоидиро зоҳир менамо-
янд. Як қатор рангҳои синтетикӣ аз он ҷумла бензопурпуринӣ
ва кабудӣ шабонагӣ ва ғайра мебошад. Ба гурӯҳи ионии рангҳо
дар маҳлул гурӯҳҳои карбоксилӣ, фенолӣ, сулфургурӯҳӣ ва
аминоргурӯҳӣ дохил мешаванд. Маҳлули рангҳо, ба маҳлули
моддаҳои калонмолекула монандӣ доранд ва аз ҷиҳати усту-
ворӣ, устувортар буда, ҳангоми ҳамроҳ кардани электролитҳо
тақсон ҳосил мекунад ва дар обҳои тоза диспергатсия карда
мешаванд. Маҳлули рангҳо, ба монанди маҳлули собунҳо ва
танидҳо хосияти аномалии гузаронандагии электрикӣ ва осмосӣ
доранд. Бисёр рангҳо, ба монанди собунҳо дар об маҳлулҳои
нисфколлоидӣ ҳосил карда, дар спиртҳо ба маҳлулҳои ҳақиқӣ
мубаддал мешаванд.

ТАБИАТ ВА БАЪЗЕ ХОСИЯТҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула, ба монанди маҳлулҳои ҳақиқӣ буда, аз нуқтаи назарияи термодинамика устувор ва баргарданда мебошанд ва ба моддаҳои устуворкунанда вобастагӣ надоранд. Маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула, ба монанди маҳлулҳои коллоидӣ аз зарраҳои гуногун иборат нестанд, онҳо аз як намуди молекулаҳо иборат буда, андозаашон нисбат ба андозаи зарраҳои коллоидӣ калонтар мебошанд, ки ин хусусияти фарқкунандагии маҳлулҳои калонмолекула аз маҳлулҳои хурдмолекула мебошад. Ба ҳамаи ин нигоҳ накарда, як зумра олимон (Кройт, Бунгербунг, Де Йонг, И. И. Жуков, Эделман ва ғайра) маҳлулҳои калонмолекуларо ба маҳлулҳои коллоидӣ нисбат медиҳанд. Лекин аз нигоҳи андозаи зарраҳо маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула дар ҳақиқат ба маҳлулҳои коллоидӣ монанд мебошанд. Дар бисёр ҳолатҳо андозаи молекулаҳои маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула аз андозаи зарраҳои коллоидӣ калонтар мешаванд. Аз рӯи баъзе хосиятҳои маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула ба маҳлулҳои коллоидӣ шабоҳат доранд. Ба монанди он, ки маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула дар баъзе ҳалкунандаҳо, молекулаҳо на он қадар хуб ё ин ки агрегати онҳоро дар шаклҳои алоҳида, пароканда мекунанд, гӯё ки аз фазаҳои алоҳида ва зараҳои гуногун иборат мебошад, нигоҳ медорад, ки ин ба хосияти маҳлулҳои коллоидӣ мансуб мебошад. Аз ин рӯ, ҳангоми омӯзиши хосиятҳои маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула ба маҳлулҳои коллоидӣ ва пайвастигиҳои моддаҳои калонмолекула гузаронида мешаванд. Ҳамаи ин моро водор месозад, ки гарчанде аз рӯи андозаи зараҳои маҳлулҳои пайвастигиҳои калонмолекула ҳамаи онҳо ба хосиятҳои маҳлулҳои коллоидӣ монанд бошанд.

14.1. МАЪЛУМОТИ УМУМӢ ДАР БОРАИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Ба моддаҳои калонмолекула моддаҳое дохил мешаванд, ки аз молекулаҳои калон таркиб ёфта, вазни молекулавиашон аз 10000–15000 воҳиди оксигени кам набошанд. Аммо вазни молекулави пайвастагиҳои калонмолекулаи табиӣ аз миллион зиёдтар мебошад ва андозаи молекулаҳояшон бисёр ҳам калон мешаванд. Мисол, дар мукоиса дарозии занҷири молекулаи этан аз якчанд ангстрем иборат бошад. Он гоҳ дарозии занҷири хатти молекулаи каучук ва селюлоза 4000–8000 Å-ро ташкил медиҳад. Аз сабаби он, ки моддаҳои калонмолекула аз молекулаҳо калон таркиб ёфтаанд, хосияти буг шуданро надоранд ва бугронӣ карда ҳам намешаванд. Аз ҳамин сабаб аз таъсири омилҳои беруна кам тағйир ёфта меистанд. Молекулаҳои калон дар натиҷаи таъсири миқдори ками оксиген ва оксидкунандаҳои дигар тезтар вайрон мешаванд. Аммо моддаҳои хурдмолекула бошанд нисбат ба оксиген ва оксидкунандаҳои дигар устувор мебошанд. Инро мо бо мисол чунин фаҳмонида метавонем. Пайвастагиҳои хурдмолекула, ки вазни молекулавиашон бо 100 воҳиди оксигени баробар аст, барои вайрон кардани он 32 % аз массаи умумии он оксиген лозим меояд. Аммо барои массаи моддаҳое, ки ба 100000 воҳиди оксигени рост меояд, барои вайрон кардани он 0,032 % аз массаи умумии он рост меояд, яъне агар барои як грамм бошад, ҳамагӣ $3,2 \cdot 10^{-5}$ г оксиген рост меояд, ки ин миқдор бо воситаи тарозуҳои сахеҳи таҳлилӣ чен карда мешаванд. Ҳамаи моддаҳои калонмолекула ҳарорати аниқи обшавӣ надоранд ва бо зиёд кардани ҳарорат дар аввал мулоим шуда, баъд деструксия мешаванд. Ҳарорати деструксия шудани моддаҳои калонмолекула аз ҳарорати ҷӯшишашон пасттар мебошад. Хосиятҳои моддаҳои калонмолекула нафақат аз андозаи молекулаҳояшон, балки ба намуди молекула ҳам вобаста мебошанд. Пайвастагиҳои калонмолекула бо молекулаҳои изодио-метрикий (мисол гемоглобин, крахмали чигар – гликоген) дар шароити муқаррарӣ дар шакли моддаи хокамонанд шуда метавонанд ва ҳангоми ҳал кардан дар ягон ҳалкунанда варам наме-кунанд ва маҳлули ин моддаҳо ҳатто ҳангоми концентратсияи

баланд доштан ҳам часпакии зиёд надоранд. Ба конуни часпакӣ Туазилей, конуни диффузияи Эйнштейн ва фишори остмосии Вант – Гофф итоат мекунанд. Пайвастагиҳои калонмолекулаи, ки симметрияи молекулаашон вайроншуда ба монанди (желатина, селлюлоза ва каучуки табиӣ ва сунӣ) ҳангоми дар ҳалкунандаҳо ҳал кардан бисёр ҳам варам мекунанд ва маҳлули часпакиаш калон ҳосил гадида, ба қонунҳои барои моддаҳои хурдмолекула буда, итоат намекунанд. Яке аз ҳосиятҳои ҳоси моддаҳои калонмолекула ин аст, ки молекулаи хатӣ дошта, структураи матоъгӣ (волокнистый) доро буда, ҳосияти анизотропӣ дорад ва аз ҷиҳати механикӣ бисёр мустаҳкам мебошанд. Як қисми дигари пайвастагиҳои калонмолекула ҳосияти ҳуби чандирӣ, қайишӣ ва эластикиро доро мебошанд.

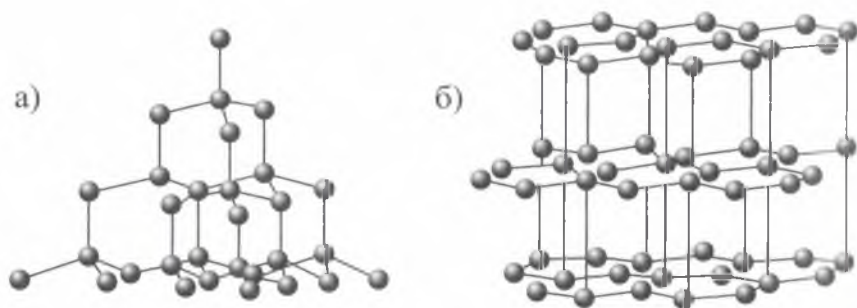
Полимерҳои синтетикӣ

Ба полимерҳои синтетикӣ, ки дар шароити муқаррарӣ ҳосияти баланди эластикӣ надоранд, полиэтилен, поливинилхлорид, поливинилиденхлорид, поливинилатсетат, полиметилакрилат, полиметилметакрилат, полистирол ва ғайра дохил шуда, барои тайёр кардани пардаҳо, асбобҳои пластмасса ва ғайра истифода бурда мешаванд. Ба ғайр аз инҳо барои тайёр кардани маҳсулоти пластмасса ва плёнкаҳои полиэтиленӣ ва инчунин полимерҳои синтетикӣ гудронҳои термикӣ дохил мешаванд. Дар ҳолати аввал ҷоришаванда буда ва ҳангоми гарм кардан ва дар натиҷаи реаксияҳои кимиёвӣ имконияти саҳт шудан доранд. Ба ин гуна гудронҳо, гудронҳои фенолформалдегид ва мочевиноформалдегид, ки чандид даҳсолаҳо онҳоро дар техника истифода мебаранд, дохил мешаванд.

Моддаҳои калонмолекулаи ғайриорганикӣ

Ба ғайр аз моддаҳои калонмолекулаи органикӣ, ки нағз омӯхта шудаанд, дар табиат моддаҳои калонмолекулаи ғайриорганикӣ мавҷуд мебошанд. Ҳосиятҳои ин моддаҳо ба ҳосиятҳои маҳлулҳои онҳо монанд буда, аммо пурра омӯхта нашудаанд. Ба моддаҳои калонмолекула, ки соҳти занҷирӣ до-

шта, яке аз аллотропия сулфур, ки сохти пластикӣ доранд хангоми дар ҳарорати $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ гарм кардан ва бо суръати баланд сард кардани он ҳосил мегардад, сохти занҷирӣ доштани сулфур ва ба пайвастагиҳои калонмолекула монанд буда, ҳосияти эластикии каучукро дорад, ҳосил мешавад. Ҳамин ҳел моддаи калонмолекула ғайриорганикӣ пайвастаи полифосфонитрилхлорид шуда метавонад. Мисоли дигар моддаи калонмолекулаи слюдаи муқаррарии молекулаҳои дар намуди пластинка шуда метавонад. Алюмосиликатҳо, ки таркиби ҳокро ташкил медиҳанд ва бо инҳо графит, ки кристаллҳои он аз атомҳои карбони сохти бензол дошта, ки бо якдигар дар ҳамвориҳои параллел ҷойгир шуданд мисол шуда метавонанд. Аз сабаби он ки ҳамвориҳо аз якдигар дар қабатҳои алоҳида ҷойгир шудаанд, бо ҳамдигар пайвастагии зич надоранд, модда нарм мебошад. Мисоли моддаи калонмолекулаи сеченакаи алмаз, ки аз атомҳои карбон иборат мебошад. Дар кристаллҳои алмаз ҳар кадом атоми карбон бо чор атоми карбон пайваست шуда, молекулаи калонро ҳосил мекунад, ки ҳосияти молекулаи муқаррариро дорад. Аз ҳамин сабаб алмаз ҳосияти дар ҳалкунандаҳо варам кардан ва ҳалшуданро надорад. Алмаз аз ҷиҳати мустақамӣ моддан саҳт мебошад. Сохти графит ва алмаз дар расми XIV.1 нишон дода шудааст.



Расми XIV.1. а) Структураи сеченакаи алмаз; б) Панҷараи ҳамвориҳои графит

Пайвастагиҳои калонмолекулаи табиӣ

Ба моддаҳои калонмолекулаи табиӣ, ки аҳамияти калони биологӣ ва техникӣ доранд, моддаҳои органикӣ, сафедаҳо, полисахаридҳо ва каучуки табиӣ дохил мешаванд.

Сафедаҳо (протеинҳо) пайвастаҳои калонмолекулаи мураккаб буда, моддаҳои асосии таркиби протоплазма, ҳуҷайраҳои мушакҳо, пӯст ва дигар бофтаҳои организми ҳайвонот ва одамонро ташкил медиҳанд. Инчунин дар таркиби абрешим, шир ва рустаниҳо, махсусан дар шираи гандум ва рустаниҳои лубиёгӣ микдори зиёди сафедаҳо мавҷуд аст. Ба моддаҳои сафедадоре, ки дар техника истифода бурда мешаванд, желатина, казеин ва алгумини тухми дохил мешаванд. Молекулаи сафедаҳо аз аминокислотаҳо, ки гурӯҳи функционалӣ ($-\text{COOH}$, $-\text{NH}_3\text{OH}$) ва ҳосияти амфотерӣ доранд, иборат мебошанд. Сафедаҳо дар маҳлулҳои ишқорӣ ва як намуди дигараш дар об ҳалшаванда мебошанд. Маҳлули сафедаҳо ноустувор буда, хангоми гарм кардан денатуратсия мешаванд. Сафедаҳоро дар маҳлул ба воситаи спирт ва атсетон тақсон мекунанд. То ҳозир аз сабаби мураккаб будани сохти сафедаҳо, бисёрии онҳоро бо роҳи сунъӣ ҳосил кардан ғайриимкон аст.

Полисахаридҳои калонмолекула. Ба ин гуна моддаҳо крахмал ва селлюлоза дохил мешаванд. Крахмал моддаи калонмолекула буда, аз звеноҳои алоҳидаи глюкоза иборат мебошад. Онҳо моддаҳои индивидуалӣ набуда, балки омехтаҳои полусахаридҳо мебошанд, ки на танҳо аз андозаҳои молекулаҳояш, инчунин аз сохти молекулаҳояшон фарқ мекунанд. Крахмал яке аз маҳсулоти асосии фотосинтез буда, дар баргҳои сабзи рустаниҳо ҳосил мешавад ва яке аз ҳӯроквории ширадор буда, дар таркиби маҳсулоти нонӣ, картошка ва крупа мавҷуд мебошад. Дар об дар ҳарорати муайян варам карда, ба клейстер мубаддал мегардад ва дар техника ба сифати ширеш дар шлихтовании матоъгӣ ва саноати полиграфӣ васеъ истифода бурда мешавад.

Селлюлоза ин як қисми асосии рустаниҳо буда, мустаҳкамӣ ва ҳосияти қайишии онҳоро таъмин менамояд. Селлюлоза аз занҷирҳои дарози боқимондаҳои глюкоза ташкил ёфтааст, ки бо ҳамдигар на ба монанди крахмал, балки дигар хел пайванд ме-

бошанд. Селлюлоза бо роҳи сунъӣ ҳосил карда намешавад, вайро аз чӯбҳо, аррамайдаи чӯбҳо ва рустаниҳо ҳосил мекунад. Селлюлоза дар саноати полиграфӣ васеъ истифода бурда мешавад. Аз пахта ва дигар рустаниҳое, ки аз онҳо наҳ ҳосил мешавад, селлюлозаи тоза истеҳсол карда мешавад. Истеҳсоли селлюлоза; нитрати селлюлоза, атсетати селлюлоза ва дигар пайвастагиҳои сода ва эфирҳои мураккаби селлюлоза барои истеҳсоли плёнкахои сабти кино ва нахҳои сунъӣ васеъ истифода бурда мешаванд.

Каучуки табиӣ – ин бисёр маҳсулоти муҳими техникӣ буда, аз шираи рустаниҳо (латекси) истеҳсол карда мешавад. Каучуки табиӣ аз рӯи табиаташ ин пайвастагиҳои карбогидридӣ буда, аз боқимондаҳои изопрен иборат мебошад. Каучуки табиӣ дар ҳалкунандаҳои органикӣ дар аввал варам карда, баъд ҳал мешавад. Каучуки табиӣ ҳосияти эластикӣ дорад ва хусусан ҳангоми гарм кардан бараъло маълум мегардад. Ҳангоми бо миқдори ками сулфур гарм кардан каучук вулканизатсия шуда, яъне молекулаҳои он бо сулфур пайваست шуда, ҳосияти ҳал шудани онро дар ҳалкунандаҳо нест мекунад. Яъне дар ҳалкунандаҳо ҳал намешавад ва ҳангоми гарм кардан мулоим ҳам намешавад, лекин ҳосияти эластикӣ худро нигоҳ медорад. Ҳангоми бо миқдори зиёди сулфур гарм кардан, алоқамандии боқимондаи изопрен бо сулфур дар пахлухояш ба амал омада, структураи турмонанд ҳосил мекунад ва ҳосияти эластикӣ каучук нест шуда, ба эбонит мубаддал мегардад.

Моддаҳои калонмолекулаи сунъӣ

Дар катори пайвастагиҳои калонмолекулаи табиӣ дар замони ҳозира дар техника ва рӯзгор ба тариқи васеъ пайвастагиҳои калонмолекулае, ки бо роҳи сунъӣ истеҳсол карда мешаванд, мавриди истифода қарор мегиранд. Ба ин гуна полимерҳо каучуки синтетикӣ ва дигар маҳсулоти полимерие, ки истеҳсол карда мешаванд, дохил мешаванд. Ин маҳсулоти ғавқулода аз ҷиҳати сохт ва хусусиятҳояшон гуногун буда, дар ҳар гуна ҳолатҳо моддаҳои калонмолекулаи табииро пурра иваз карда метавонанд. Барои ҳамин онҳо дар истеҳсоли моддаҳои калонмо-

лекулаи дигар, ба монанди пластмасса, шишаҳои органикӣ ба сифати моддаҳои мубодилашаванда (ионитҳо) барои тоза кардани обҳо ҷудо кардани моддаҳои индивидуалӣ аз омехтаҳо, барои тайёр кардани қисмҳои алоҳидаи тайёраҳо ва дар саноати мошинсозӣ, киштисозӣ истифода бурда мешаванд. Яке аз хосиятҳои хуби полимерҳои синтетикӣ дар он аст, ки онҳоро мувофиқи дархости, хосиятҳои додашуда, мустаҳкамӣ, қайишӣ ва аз ҷиҳати кимиёвӣ устуворӣ, гузаронандагӣ доимии диэлектрикӣ доштан ва ғайра ҳосил кардан мумкин аст. Яъне дигар карда гуем, технологияи ҳосилкунии полимерҳои сунъиро вобаста ба маъсалаи гузошташуда идора кардан мумкин мебошад. Ба тариқи васеъ истифода бурдани онҳо дар он аст, ки ашёи хоми истеҳсолӣ барои онҳоро ҳосил кардан дар табиат зиёд мебошад. Барои ҳосил кардани моддаҳои калонмолекула ашёи хоми сода, ин коркарди нафт, ангишт, газҳои табиӣ ва инчунин партовҳои як қатор соҳаҳои гуногуни саноати мебошанд.

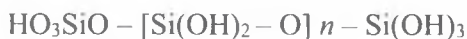
Каучуки синтетикӣ. Каучуки синтетикӣ аз полибутадиен полихлорпрен, бутадиен-стирол ва бутадиен-нитрил, ки бо роҳи саноати истеҳсол карда мешаванд, иборат мебошад. Сохти молекулаи ин пайвастагиро дар ҳамаи курсҳои кимиёи органикӣ пурра дода шудааст. Дар таркиби молекулаи каучуки синтетикӣ мавҷуд будани бандҳои дучанда, ба монанди каучуки табиӣ қобилияти вулканизатсия намуданро доранд. Аммо бисёр полимерҳо ҳосил карда мешаванд, ки молекулаҳои онҳо ин хосиятро доро нестанд. Аммо каучуки синтетикӣ хосияти баланди эластикиро доро мебошад. Ба ин гуна полимерҳо, ки дар ҳарорати паст ба реаксияи полимеризатсия дохил шудаанд, плёнкаҳое, ки аз полиизобутилен истеҳсол карда мешаванд, дохиланд. Яъне натиҷаи реаксияи сополимеризатсияи изобутилен бо миқдори ками (2–3 %) изопрена дар молекулаи маҳсули ҳосилшуда як миқдор бандҳои дучанда ҳосил мекунад, ки ин маҳсули имконияти вулканизатсия шуданро пайдо карда, каучуки бутилен ҳосил карда мешавад.

Полисилоксанҳо. Моддаҳои калонмолекулавие, ки дар ҳароратҳои баланд тобовар буда, ба сифати материалҳои муҳофизаткунандаи электрикӣ истифода бурда мешаванд. Полисилоксанҳо ба монанди каучук қобилияти баланди эластикӣ до-

ранд ва занчири полимери полисилоксанҳо асосан аз атоми силитсий ва оксиген таркиб ёфта ба ҳароратҳои бисёр ҳам баланд тобовар мебошанд.

14.2. СИСТЕМАҲОИ ДАР МИЁНАБУДА

Махсусан моддаҳои дар миёна бударо ба қайд гирифтани лозим меояд, чунки маҳлулҳо вобаста ба шароити ҳосил карданишон, метавонанд дар шакли золҳои асосӣ ва маҳлулҳои пайвастагҳои калонмолекула ҳосил шаванд. Ба ин гуна моддаҳо оксид ва гидроксиди металлҳо, гидроксиди силитсии ҳосилшуда мисол шуда метавонанд. Маҳлулҳои нав тайёркардаи оксидҳо ва гидроксидҳо бо бисёр аломатҳои ба маҳлулҳои пайвастаҳои калонмолекулавӣ монандӣ доранд. Ин гуна моддаҳо дар маҳлул бо воситаи электролитҳо тақсон карда шуда, ҳангоми аз маҳлул берун кардани коагулянтҳо худ аз худ тақсонҳои маҳлулҳои коллоидӣ ба амал меояд. Таъсири электролитҳо ба маҳлулҳои мукаррарӣ, ба монанди маҳлулҳои коллоидӣ ҳис карда намешавад. Ҳангоми таъсири электролитҳо ба маҳлулҳои коллоидӣ камшавии қимати ζ -потенциал ба амал омада, сабаби коагулятсия шудани маҳлулҳои коллоидӣ мегардад. Инчунин часпакии маҳлулҳои коллоидиро зиёд карда, дар охир бо таъсири электролитҳо ба маҳлулҳои коллоидии онро суюк (оталамонанд), ки ин ҳосият ба моддаҳои калонмолекула ҳос мебошад, мубаддал мешаванд. Ҳамаи ин мисолҳое, ки дар боло оварда шуданд, ба монанди кислотаи ортосиликат имконияти ҳосил кардан маҳлулҳои моддаҳои калонмолекуларо доранд.



Эҳтимол бо ҳамин монанд сохти гидратоксидҳои оҳан ва алюминийро ҳам, ки ҳосияти коллоидӣ зоҳир мекунанд, тасвир кардан мумкин бошад.

Аммо маълум аст, ки ҳамин гуна маҳлулҳо ҳангоми вақтҳои зиёд истодан ё ин ки ҳамроҳ кардани электролитҳо албатта ҳосиятҳои ба ҳосиятҳои маҳлулҳои коллоидӣ мукаррарӣ монанд мешаванд.

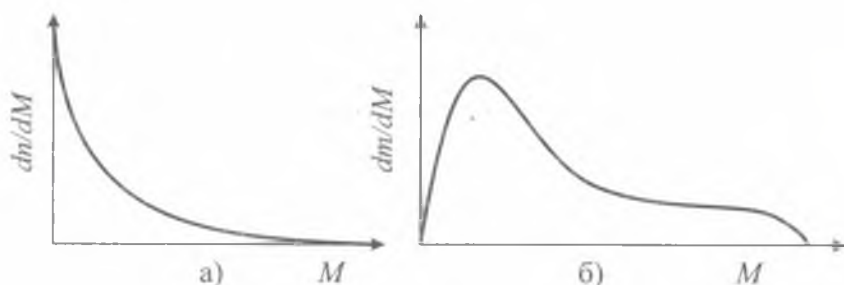
Барои маҳлули шишаи моеъ ҳамин ҳодисаро чунин шарҳ додан мумкин аст, ки дар молекулаи кислотаи ортосиликат мавҷуд будани гурӯҳи гидроксилӣ ҳангоми ҳамроҳ кардани кислота имконияти бо ҳамдигар духташудани молекулаҳои паҳлугиро пайдо мекунанд.

Агар маҳлул аз ҳад сероб карда шуда бошад, дар ҷойҳое, ки ба ҳамдигар духта шуда буданд, канда шуда, ба митселлаҳои алоҳида мубаддал мешавад. Аммо ҳуди кислотаи силитсий ба сифати маҳлули мустаҳкамкунанда боқӣ мемонад.

Агар маҳлули нисбатан консентронида бошад, ҳангоми ҳосил шудан бо гурӯҳҳои молекулаҳои паҳлӯӣ дӯхта шуда, бо маҳлулҳои моддаҳои калонмолекулаи сохти турмонанди сеченакаи барнагарданда табдил меёбанд. Ҳасилшавии маҳлули оталамонанд ба раванди сахтшавӣ ба реаксияи полуконденсатсияи фенол-формалдегид монандӣ дорад. Танҳо фарқаш дар он аст, ки маҳлули оталамонанди кислотаи силитсий ҳангоми хунук кардан ва тафсонидан ба моддаи кристаллӣ табдил меёбад. Системаҳое, ки дар байни маҳлулҳои коллоидӣ ва пайвастагиҳои калонмолекула қарор доранд, қобилияти аз як намуди маҳлул ба намуди дигари маҳлул гузаштанро доранд ва дар ягон мавриди дигар онҳоро ба моддаҳои коллоидии сатҳаш ғайр омехта кардан мумкин нест. Чунки моддаҳои сатҳаш ғайр дар як ҳолат ҳосияти маҳлулҳои ҳақиқиро доранд ва дар дигар ҳолат золҳои муқаррарӣ шуда метавонанд.

14.3. ПОЛИДИСПЕРСӢ ВА ВАЗНИ МОЛЕКУЛАВИИ МОДДАӢИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Механизми реаксияи поликонденсатсия аз ҷиҳати технология ба моддаҳои калонмолекула як хела набуда, андозаи молекулаҳояшон гуногун, яъне қатори гомологии полимерӣ ҳосил мекунанд. Барои ҳамин онҳо моддаҳои калонмолекулаи полидисперсӣ хонда мешаванд ва ба тариқи графикӣ тақсимшавӣ онҳо ба графикҳои тақсимшавии зарраҳои коллоидӣ, ки дар боби III шинос шуда будем, монанд мебошанд.



Расми XIV.2. Нақшаи ба (фраксияҳо) шохаҳо тақсимшавии пайвастагиҳои калонмолекула а) аз миқдори зарраҳо, б) аз рӯи массаи зарраҳо

Нақшаи тақсимшавии фраксияи пайвастагиҳои калонмолекула (расми XIV.2: а) аз рӯи адади зарраҳо, б) аз рӯи массаи зарра), дар гуногун будани намуди графикаи онҳо мебошанд. Миқдори моддаҳои калонмолекула, ки андозаи молекулаҳои хурд буда, нисбат ба массаи умумӣ дар маҳсули реаксия кам аст, ба амал меоянд.

Дар натиҷа хосиятҳои варам кардан ва ҳалшавандагӣ пайвастагиҳои калонмолекула дар маҳлул, инчунин хосиятҳои физикӣ-механикӣ пайвастагиҳои калонмолекула аз полидисперсии онҳо вобастагии калон дорад. Барои ҳамин ба тартиб даровардани дараҷаи дисперснокии пайвастаҳои калонмолекула дар техника аҳамияти калон дорад. Барои ҳосил кардани як хела дараҷаи дисперсионӣ ва як хела вазни молекулавии пайвастагиҳои калонмолекула бисёртар ҳал кардан ё ин ки тақсон кардани маҳсули реаксия бо усули фраксионӣ гузаронида мешавад.

Ҳалшавандагии фраксионӣ дар асоси қатори гомологии полимерӣ муофига карда шудааст. Чӣ қадаре ки андозаи молекула хурд бошад, ҳамон қадар ҳалшавандагии он зиёд мешавад. Дар амалия бо усули фраксионӣ дар аввал ҳамон моеъе, ки моддаҳои хурдмолекулааш нағз ҳал мешавад, интиҳоб карда мешаванд. Сипас дигар моеъе, ки аз қатори гомологӣ хубтар ҳал мекунанд ва бо ҳамин васила тадриҷан бо дигар ҳалкунандаҳо қатори гомологиро бо фраксияҳои алоҳида ҷудо карда мегиранд. Дар бисёр мавридҳо барои экстраксия кардан омехтаи ду моеъро истифода мебаранд, ки дар якум моеъаш маҳсули асо-

сии реаксия ҳал шуда дар дуҷумаш бошад моддаҳои андозаи молекулаҳои хурд ҳал мешаванд. Ҳамин тариқ раванди пай дар пай то пурра ба фраксияҳои алоҳида ҷудо кардани полимерҳо давом дода мешавад. Мисол, барои фраксия кардани нитрати селлюлоза омехтаи об бо атсетон ва барои каучук омехтаи спирти этил бо бензол истифода бурда мешавад. Усули такшонкунии фраксионӣ дар маҳлули пайвастиҳои калонмолекула, барои пурра такшоншавии ҳамаи фраксияҳо гузаронида мешавад. Ба маҳлули пайвастиҳои калонмолекула тадриҷан миқдори ҳалкунандаеро, ки ҳамаи фраксияҳо ҳал шуда наметавонанд, зиёд намуда, аз такшон пай дар пай фраксияҳои алоҳидаро ба маҳлул гузаронида, баъд фраксияҳоро тадриҷан аз якдигар дар такшон ҷудо карда мегиранд. Бисёр вақтҳо ҳангоми ҳосил кардани моддаҳои калонмолекула дар таркибашон моддаҳои органикӣ, ки барои синтез гирифта шуда буданд, пурра ба реаксия дохил нашуда, ҳамчун омехта дар таркибашон боқӣ мемонад. Барои тоза кардани пайвастиҳои калонмолекула аз ин омехтаҳо усули диализ ва электродиализро истифода мебаранд.

Усулҳои муайян намудани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула

Аз вазни молекулавӣ ва инчунин аз полидисперсноӣ пайвастиҳои калонмолекула хосиятҳои зерин, ба монанди муштаҳамӣ ва қайшӣ будан инчунин хосияти варам кардан ва ҳалшавандагии онҳо вобастагии калон дорад. Барои ҳамин кимёшиносоне, ки ба пайвастиҳои калонмолекула сару кордоранд, роҳҳои муайян кардани вазни молекулавии онҳоро пайдо карда, ҳатман онро муайян менамоянд. Одатан усулҳои муайян намудани вазни молекулавии моддаҳои органикӣ, барои муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула дуруст намеояд. Барои ҳамин усулҳои тамоман нави муайян кардани вазни молекулаи моддаҳои калонмолекула кор карда бароварда мешаванд. Як намунаи ин усулҳо, ки барои муайян намудани консентратсияи ҳиссаҳои зарраҳои коллоидӣ истифода бурда мешаванд, монанд мебошанд. Дар ин ҷо ба тариқи ҷӯтоҳ усулҳое, ки барои муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои

калонмолекула дар чӣ асос карда шудаанд, истифода бурда мешавад. Ҳамаи ин усулҳои муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула ба чор гурӯҳи асосӣ тақсим карда мешаванд:

1. Усули кимиёвӣ. Агар дар молекулаи пайвастагии моддаҳои калонмолекула адади гурӯҳҳои функционалии аниқ муайян бошад (мисол, гурӯҳи функционалӣ дар охири молекула ҷой дошта бошад), онгоҳ микдоран муайян кардани гурӯҳи функционалӣ имконият медиҳад, ки вазни молекулаи пайвастагии калонмолекула муайян карда шавад. Аммо аз сабаби дар таҷрибаҳо бисёр ҳам душвориҳо пайдо шудан дар амалия ин усул кам истифода бурда мешаванд.

2. Усули термодинамикӣ. Муайян кардани вазни молекулавии пайвастагии калонмолекула бо қонуниятҳои, ки барои маҳлулҳои серобкардашуда асос карда шудааст, яъне имконияти ҳиссаи молии онро дар маҳлул муайян кардан мебошад. Дар ин ҳолат вазни молекулаи пайвастагии калонмолекула аз рӯи фишори осмосӣ, ҳарорати яхшавии молекулаҳо (криоскопия) ва баландшавии ҳарорати маҳлул (Эмбулиоскопӣ) муайян карда мешавад.

3. Усули молекулавӣ-кинетикӣ бо ҷойивазкунии молекулаҳои калон дар муҳити дисперсионӣ асос карда шудааст ва бо воситаи ултрасентрифигиронӣ муайян намудани коэффитсиенти диффузия ва ҳаспакии маҳлул ба амал оварда мешавад.

4. Усулҳои оптикӣ ки дар солҳои охир ба тариқи васеъ истифода бурда мешаванд. Усулҳои оптикӣ бо ҷен кардани интесивнокии нурҳои рӯшноӣ, ки молекулаи пайвастагии калонмолекула пароканда мекунад, асос карда шудааст. Таҷрибаҳо нишон медиҳанд, ки усули термодинамикӣ бисёртар бо роҳи ҷен кардани фишори осмосӣ барои пайвастагии калонмолекула мувофиқ мебошад. Чунки бо ин усул муайян кардани он душвориҳо, ки барои аниқ кардани консентратсияи ҳиссаи зарраҳои коллоидӣ мушоҳида карда мешуд, дар пайвастагии калонмолекула дида намешавад, зеро ки пайвастагии калонмолекула аз омехтаҳои бегона нағзтар тоза карда мешаванд.

5. Усули криоскопия ва эмбулиоскопия барои муайян кардани вазни молекулавии пайвастагии калонмолекула, ки

вазни молекулавиашон хурдтар мебошад, истифода бурда мешавад. Аммо пайвастагиҳои калонмолекулае, ки вазни молекулави калон доран ҳангоми дар маҳлулҳои серобкардашуда ҳал кардан ҳосил кардан ғайриимкон аст. Аз ин сабаб имконияти кимати муайяни фарқкунандаи ҳарорати яхкунӣ ё ҷӯшиши маҳлулро гирифтани муяссар намегардад.

14.4. СОХТ ВА СТРУКТУРАИ МОЛЕКУЛАҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

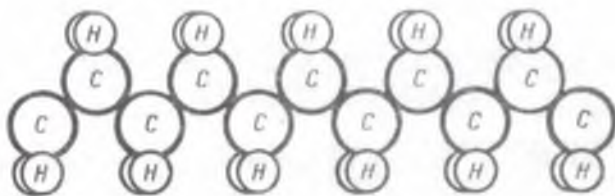
Молекулаи моддаҳои калонмолекула аз рӯи сохташон ҳаттӣ ва шохавӣ шуда метавонанд. Илова бар ин дарозии занҷири молекулави моддаҳои аз ҳад калон аз 1 мкм зиёдтар шуда метавонад ва инчунин намуди ҳаттӣ доштаи молекулаи моддаи калонмолекула, ҳосияти муқаррарии полимерро ифода менамояд. Ба монанди каучук сохти онҳо қайиш ва дорои қабатҳои муштақкам ва риштаҳо буда, инчунин ҳосияти варам кардан доранд ва ҳангоми ҳал кардан маҳлулҳои часпаки калонро ҳосил карда метавонанд. Ба ғайр аз молекулаҳои, ки сохти ҳаттӣ доранд, дар шароити махсуси техникӣ ва дар натиҷаи бо роҳҳои махсус кор кардани полимерҳо, ки сохти фазоӣ доранд, ҳосил карда мешаванд. Мисоли муқаррарӣ ин раванди вулканизатсия кардани каучук бо сулфур мебошад, ки молекулаҳои каучукро бо якдигар медӯзад ва дар натиҷа структураи фазоӣ ҳосил мешавад. То вақтҳои наздик як қатор олимони чунин ҳисоб мекарданд, ки макромолекулаҳои, ки сохти ҳаттӣ доранд, бисёр саҳт мешаанд. Аммо таҷрибаҳои даҳсолаи охир нишон медиҳанд, ки дар бисёр мавридҳо макромолекулаҳои, ки сохти ҳаттӣ доранд, чандири мебошанд. Барои фаҳмидани, он ки чаро онҳо чандири мешаванд, сохти молекулаи этанро дида мебароем. Вай ҳамчун ду гурӯҳи CH_3 буда, бо алоқаҳои якхела бо ҳамдигар пайваست мебошанд. Аз кимиёи органикӣ ба мо маълум аст, ки гурӯҳи CH_3 -и ҳар молекулаи этан дар бандҳои якхела $\text{C}-\text{C}$ қобилияти ҷарх задан доранд. Исботи ин гурӯҳҳо дар молекулаи дихлорэтан ки изомерияи надорад маълум мебошад. Дар молекулаи дихлорэтан ин имконият мавҷуд нест, чунки ду атоми гидроген бо хлор иваз шудааст ва инчунин ҳамаи ҳолатҳои ҷойгиршавии

атомҳои гидроген дар дихлорэтан аз ҷиҳати энергетика дар гурӯҳи CH_3 яхела намешавад. Аммо дар ҳароратҳои паст озодона ҷарх задани атомҳои гидроген дар атрофи $-\text{C}-\text{C}$ душвор мебошад. Чунки ҳамаи ҳолатҳои ҷойгиршавии атомҳои гидроген аз ҷиҳати энергетикӣ дар гурӯҳи CH_3 яхела намебошад. Ҳамин ҳел нобаробар ҷойгиршавии атомҳои гидроген ҳангоми ҷарх задани як гурӯҳ нисбат ба дигараш масофаи ҷойгиршавии атомҳои гидроген гуногун мешаванд, ки ин ба тағйирёбии энергия ва таъсири байниҳамдигарии гурӯҳҳо таъсир мерасонад. Фақат дар ҳароратҳои баланд, ки энергияи кинетикии атомҳо зиёд мешаванд, монетаи энергетикӣ аз байн меравад ва дар ин ҳолат гурӯҳҳои CH_3 дар тири молекулаҳо, ки ҳамдигарро пайванд мекунанд, озодона ҷарх зада метавонанд.

Чандири будани занҷир карбогидридҳо ҷӣ ҳеле ки Кун, Марк ва Гут нишон доданд, дар натиҷаи он ба амал меояд, ки як қисми занҷир нисбат ба қисми дигараш дар атрофи бандҳои валентӣ атомҳои карбонро бо ҳамдигар пайванд мекунанд озодона ҷарх зада метавонанд. Кун, Марк ва Гут дар пешниҳодҳои аввали ба ҳақиқат наздик будан хушанд дар бораи ҷархзании озоди молекула дар қисмҳои алоҳида ба чунин ҳулоса омаданд, ки занҷири макромолекула ба ҳосияти чандирии он таъсири калон расонида метавонад ва дар натиҷаи тағйир ёфтани кунҷи валентӣ карбонӣ занҷир шаклҳои гуногунро гирифта метавонад. Бешубҳа Я. Н. Френкел ва С. Я. Бреслер дар ин ҳолат нишон доданд, ки барои молекулаи этан бояд, ки як миқдори энергияи фаъол мавҷуд бошад. Нест кардани монетаи энергетикӣ, аз табиати атомҳое, ки занҷири карбогидридро ташкил медиҳанд вобаста аст. Яъне дигар карда ғӯем, ҷарх задани гурӯҳҳо дар атрофи банди кимиёвии $\text{C}-\text{C}$ дар ҳароратҳои баланд ба амал оварда мешавад. Ҳамин гуна вобастагии ҷархзании гурӯҳҳо дар ҳати молекула аз ҳарорат ва муҳокимарониҳо баъдтар маълум мегардад. Бо зиёд шудани ҳарорат энергияи зарраҳо ба ҳосили зарби КТ (дар ин ҷо К – доимии Болтсман; Т – қимати мутлақии ҳарорат) баробар аст. Дар ҳолати ҳосили зарби КТ аз энергияи монета камтар будан гурӯҳи атомҳо дар тири молекула ҳаракати лаппанда мекунад. Бо зиёд шудани ҳарорат амплитудайи ҳаракат зиёд шуда, қимати (КТ) аз қимати энергияи монетаи зиёд меша-

вад ва атомҳо дар тири молекула озодона чарх зада метавонанд, ки ин ба мулоимии занҷир таъсир мерасонад.

Табиатан ҳангоми паст шудани ҳарорат акси ин ҳодиса мушоҳида карда мешавад. Чунки озодона чарх задани атомҳо дар тири молекула ба амал омада наметавонанд. Аз ҳамин сабаб занҷири молекула чандирии худро гум мекунад. Ҳангоми чарх задани атомҳо дар атрофи бандҳои валентӣ на танҳо як ҳолати занҷир, балки якчанд ҳолатҳое, ки ба ҳамдигар мувозинат ҳастанд, иштирок карда метавонанд, ки ин ҳолатҳо ҳамчун изомерияҳои алоҳида ҳонда мешаванд ва ин гуна изомерияҳоро М. В. Волкейнштейн изомерияҳои гардишӣ меномад. Бешубҳа полимерҳои муқаррарӣ ин омехтаҳои изомерияҳои гардишӣ мебошанд. Изомерияҳои гардишӣ аз *сис* ва *транс* изомерҳо бо он фарқ мекунанд, ки энергияи монсабӣ дар онҳо кам буда, ҳама вақт ба якдигар мубаддал шуда меистанд. Молекулаи хаттиро ҳамчун занҷири хати мунқасир дида метавонем, ки ин гуна шакли занҷири молекула дорои камтарин энергияи потенциалӣ буда, дар ҳароратҳои пасттарин макромолекулаи он ҳаракат мекунад, ки ҳамин шаклро қабул карда, тавонад (расми XIV.3).



Расми XIV.3. Занҷири карбогидридҳо, ки структураи хати ростро доранд.

Ҳангоми занҷири макромолекуларо кашида дароз кардан имконияти хело хуби ҷобачошавии молекулаҳо ба амал омада, кристаллизатсия мешаванд. Бо зиёд кардани ҳарорат ҳаракати гармии қисмҳои алоҳидаи занҷир зиёд шуда, ба ҳамдигар бархурдани молекулаҳо меафзояд ва молекулаи хаттӣ ба макромолекулаи лундашавӣ мубаддал мешавад. Дар натиҷа энтропияи макромолекула дар система қимати максималӣ мегирад ва аз

ҳамин сабаб ҳолати лундашакли занчири полимерӣ дар ҳарорати баланди энергияи озоди система кам шудан гирифта, имконияти мустаҳкамшавии полимер пайдо мегардад. Акнун мулоимии полимерҳоро аз ҳосияти кимиёвии онҳо дида мебароем. Аз ҳама полимерҳои мулоимтар, ки аз карбогидридҳое, ки молекулаҳои хаттӣ дошта фақат аз CH_2 ё ин ки аз CH_3 гурӯҳ иборат буда, ин гурӯҳҳо бо ҳамдигар сусти таъсир мекунад ва аз сабаби дар байни онҳо мавҷуд будани монеаи энергетикӣ чархзании онҳо дар тири молекула сусти мебошад. Ба ин гуна пайвастагиҳои калонмолекула карбогидридҳои сохти каучуки табиидошта, ба монанди полибутadiен, каучуки сунъӣ, бутadiен ва полиизобутadiен мисол шуда метавонанд. Дар макромолекулаҳо мавҷуд будани ивазшавандаҳои кутбӣ, ба монанди $-\text{Cl}$, $-\text{OH}$, $-\text{CN}$, $-\text{COOH}$ молекулаҳои полимер сахт мешавад, чунки дар байни ин ивазшавандаҳои кутбӣ, ба ҳамдигар таъсир намуда, монеаи энергетикиро зиёд менамоянд. Ба ғайр аз ин ивазшавандаҳои кутбӣ дар молекулаҳои моддаҳои калонмолекула ба ҳамдигар таъсир карда, мулоимии полимерро кам меунанд. Ба ин гуна полимерҳо целлюлоза, поливинилхлорид, полиакрилонитрил ва ғайраҳо мисол шуда метавонанд.

14.5. НАЗАРИЯҲОИ МАҲЛУЛҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Ҳануз 20–40 сол пеш ду назарияи маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула арзи вучуд дошт, ки мувофиқи яке аз онҳо назарияи микромитселлярӣ, ки аз тарафи олимони Майёр ва Марк пешниҳод шудааст маҳлулҳои полимерии макромолекула аз митселлаҳо иборат мебошанд. Мувофиқи назарияи дуюм дар маҳлулҳои серобкардашуда моддаҳои калонмолекула аз молекулаҳои алоҳидае, ки ба ҳамдигар алоқаманд нестанд иборат мебошанд, ки ин назарияро назарияи молекулавӣ меноманд. Мувофиқи назарияи митселлярӣ воҳиди кинетикӣ маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула аз қуллаҳои макромолекулаҳо, ки ба ҳамдигар дар натиҷаи таъсири қувваҳои ҷозибаи байни ҳамдигарӣ арзи вучуд доранд, иборат мебошанд. Асоси назарияи митселлярӣ маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула, ин сох-

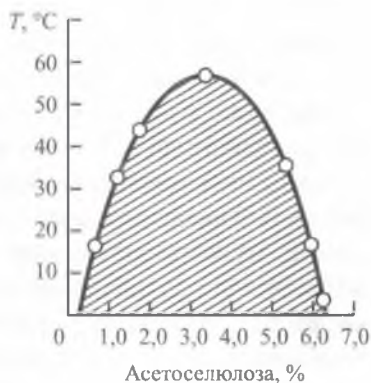
ти кристалӣ доштани онҳо мебошад, ки тахминан аз 40–60 бандчаи макромолекулаҳо ташкил ёфтааст. Чунки ҳангоми ҳал кардани пайвастагиҳои калонмолекула дар маҳлул ба намуди кристаллҳои алоҳида тақсим нашуда, дар намуди кристалли яклухт боқӣ мемонад. Фаҳмишҳои асосии ҳолатҳои назарияи митселиярий дар моддаҳои калонмолекула аз нигоҳи табиаташон ба системаҳои коллоидӣ монанд буда, ҳарду системаи гетрогенӣ мебошанд. Аз нуқтаи назарияи термодинамикӣ системаҳои ғайримувозинатӣ ва ноустувор мебошанд, вале хусусияти фарқкунандагии онҳо дар он ифода ёфтааст, ки барои устувор кардани система дар системаҳои коллоидӣ моддаи мустаҳкамкунанда мавҷуд мебошад. Дар пайвастагиҳои калонмолекула бошад, аз сабаби қаробати зиёд доштани фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсии моддаи мустаҳкамкунандаро нигоҳ дошта наметавонанд. Дар замони ҳозира бошад назарияи митселиярий кимати ҳудро гум кардааст. Таҳқиқотҳои пай дар пайи муҳаққиқон нишон доданд, ки пайвастагиҳои калонмолекула дар ҳалкунандаҳои мувофиқи моддаҳои калонмолекула худ аз худ диспергатсия шуда, ба молекулаҳои алоҳида тақсим мешаванд.

Монандии золҳои муқаррарӣ ва молекулаҳои полимерҳо на дар он мебошад, ки маҳлулҳои онҳо аз зарраҳои нисбатан калон таркиб ёфтаанд ва дар мавриди 2-юм аз макро молекулаҳо иборат мебошанд. Гуфтан мумкин аст, ки яку якбора бо назарияи митселияр назарияи молекулярӣ пайдо шудааст. Яке аз муаллифони назарияи молекулавӣ Штаудингер мебошад ва ӯ пешниҳод намудааст, ки макромолекулаҳо дар маҳлул дар намуди чубчаҳои сахт пайдо мешаванд. Аммо натиҷаҳои корҳои таҳқиқотии баъдина нишон додаанд, ки рафтори ин молекулаҳо дар маҳлул ба рафтори молекулаҳои дар намуди ресмони лундашуда монанд мебошанд. Дар натиҷаи ҳаракати гармӣ макромолекулаҳо дар маҳлул дар намуди ресмони лундашуда ҳама вақт дигар шуда меистанд ва дар маҷмӯъ намуди лундашакли эллипсоидро мегиранд. Албата макромолекула дар маҳлул дар ҳолати солвататсия қарор дошта метавонанд, аммо аз сабабе, ки макромолекула бо муҳит доимо ба реаксия дохил шуда метавонад, аз ҳамин лиҳоз ҳалкунанда дар атрофи он солвататсияро ба амал оварда наметавонад. Назарияи

молекулавӣ ҳосилшавии маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекуларо як қатор мушоҳидаҳо ва омилҳо тасдиқ карда метавонанд. Якум, ҳангоми муайян кардани вазни молекулавии пайвастагиҳои калонмолекула дар маҳлулҳои серобкардашуда бо усули парокандашавии рӯшноӣ ҳамавақт мавҷуд набудани митселияро дар маҳлули пайвастагиҳои онҳо нишон дода мешуд ва зараҳо ҳамавақт дорои молекулаҳо мебошанд. Дуюм ин ки ҳангоми ҳал кардани пайвастагиҳои калонмолекула, ба монанди пайвастагиҳои хурдмолекула худ аз худ ҳал шуда, як миқдор гармӣ ҳориҷ мешавад. Мисол, ҳангоми желатинро бо об ва каучуко дар бензол андохтан баъди гузаштани як вақти муайян бе даҳолат аз берун онҳо худ аз худ ҳал шуда, ба маҳлул табдил меёбанд. Аммо мо медонем, ки ҳангоми ягон моддаро ба коллоид мубаддал кардан, яъне диспергатсия кардан, барои қувваи байни молекулавиро нест кардан энергия сарф кардан лозим меояд. Сеюм ин ки маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула аз нуктаи назари термодинамикӣ устувор мебошанд. Агар мо ба вай таъсир нарасонем вақтҳои дароз устувории худро нигоҳ дошта метавонанд. Маҳлулҳои коллоидӣ баръакс, аз нуктаи назари термодинамика ноустувор буда, ҳамавақт тағйир ёфта меистад. Чорум, ҳангоми ҳал кардани маҳлули пайвастагиҳои калонмолекула дар система моддаи маҳсус, ки маҳлулро мустақкам мекунад лозим намешавад. Аммо золҳои лиофобӣ бе моддаи маҳсус, ки мустақкамкунанда ном дорад, ҳосил карда намешаванд.

Нишондодҳои алоҳидаи татбики кондаи фазаро дар маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула ҳанӯз дар аввалҳои асри XX В. А. Каргин бо шогирдонаш пурра омӯхта буд. Аз ҳама муҳимтаринаш дар ин соҳа корҳои тадқиқотии В. А. Каргин, З. А. Роговина ва С. П. Папкина бо маҳлули атсетати селлюлоза дар ҳалкунандаҳои гуногуни хлороформ, дихлорэтан, спирти метил, нитробензол, метилэтилкетон, бензол, толуол ва ғайра мебошанд. Раванди ҳалкардани атсетати селлюлоза дар хлороформа аниқ баргарданда буда ва система дар ҳолати мувозинати термодинамики қарор дошта ва дар Харорати додашуда бо роҳи гарм, ё ин ки сард кардан, тағйир додани ҳарорати маҳлул концентратсияи он дар қабатҳои болоӣ ва поёни система як хела мемонад. Дар расми XIV.4 ба сифати мисол диаграммаи ҳолати

маҳлули атсетати целлюлоза дар хлороформ оварда шудааст, ки ба диаграммаи ду моеъи дар якдигар маҳдуд ҳалшаванда фавкулдда монанд мебошанд. Дар асоси ҳамин ва киматҳои гирифта шуда муаллифони ба хулосае омаданд, ки ҳал кардани атсетати целлюлоза дар хлороформ ба қоидаи фаза итоат мекунад ва система баргарданда мебошад. Дар охир маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула дар ҳолати мувозинати термодинамикӣ қарор дошта, системаи баргарданда мебошад ва ба қоидаи фаза татбиқ карда мешавад.



Расми XIV.4. Диаграммаи ҳолати системаи атсетил-селлюлоза – хлороформ

14.6. ТЕРМОДИНАМИКАИ ҲАЛШАВИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Ҳалшавии моддаҳои калонмолекула ҳамчун раванди омехташавии ду моеъ қабул карда мешавад, чунки аз ин нуқтаи назар таъсири энергияи байниҳамдигарии молекулаҳои моддаҳои ҳалшаванда ва ҳалкунанда, инчунин якхела паҳн шудани молекулаҳои моддаҳои ҳалшаванда дар сатҳи ҳалкунанда дар натиҷаи таъсири фактори энтропиягӣ ба амал меояд. Қоидаи расман ҳалшавии моддаҳои калонмолекула ба омехташавии ду моеъ монанд набуда, лекин ин ҳодиса дар ҳақиқат дар амалия ҳамин тавр ба амал омада метавонад. Ҳамин тавр ҳодисаи варам кардани моддаҳои калонмолекула, ба монанди омехташавии ду моеъи ҳудудҳои муайяне дошта метавонанд. Худ аз худ ҳалшавии пайвастагиҳои калонмолекула ҳангоми доимӣ будани фишор ба монанди дигар моддаҳо ҳам вақт ба камшавии потенциали изобарӣ-изотермикӣ ба амал меояд. Мувофиқи қонуни 2-юми термодинамика тағйирёбии потенциали изобарӣ-изотермикии система чунин навишта мешавад: $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (XIV.1), дар ин ҷо H – энтопия; T – ҳарорати мутлақ; S – энтро-

пия мебошад. Ҳангоми ҳалшавии пайвастагиҳои калонмолекула ҳаҷми система тағйир намеёбад, онҳо муодилаи (XIV.1)-ро чунин навишта метавонем $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ (XIV.2), дар ин ҷо F – потенциали изохорӣ-изотермикии (энергияи озод)-и система. U – энергияи дохилӣ система мебошад. Бешубҳа ҳангоми худ аз худ ҳал шудани пайвастагиҳои калонмолекула ҳатман бояд, ки ΔG ва ΔF қимати манфӣ гиранд. Ин дар ду ҳолат ба амал омадана мумкин аст. Якум дар шароите, ки $\Delta H < 0$ (ё ин ки $\Delta U < 0$) хурд аз сифр будан ин дар ҳама мавриде ба амал меояд, ки дар раванди ҳалшавӣ гармӣ ҳориҷ шавад. Чунки тағйирёбии энталпия (ё ин ки энергияи дохилӣ) ба аломати баръакси гармӣ ҳалшавии интегралӣ баробар аст. Лекин, ҳамаин ҳел шароит дар амалия бисёр вақтҳо ҳангоми ҳалшавии полимерҳои кутбӣ дар ҳалкунандаҳои кутбӣ мушоҳида карда мешавад. Эффементи гармӣ дар ҳалшавии полимерҳо мусбат мебошад, чунки гармии солвататсия шудани моддаҳои калонмолекула нисбат ба гармии ҳалшавии ҳуди полимерҳо зиёдтар аст. Инчунин ба мо маълум аст, ки эффементи гармии умумии ҳалшавии полимерҳо ба суммаи алгебравии гармии солвататсия ва ҳалшавии ҳуди полимер баробар мешавад. Дуюм дар шароите, ки ҳангоми ҳалшавӣ $\Delta S > 0$ бошад, дар амалия энтропияи омехтакунии ҳама вақт мусбат мешавад. Энтропия омехташавии моддаҳои калонмолекула дар ҳалкунандаҳо, бо роҳи ҳисобкунии ҳиссаи молӣ ҳама вақт дар байни пайвастагиҳои хурдмолекула ва коллоидӣ ҷойгир мебошанд. Дар пайвастагиҳои калонмолекула ҳангоми ҳалшавиашон дар ҳалкунандаҳо таъсири фактори энтропия нисбат ба пайвастагиҳои хурдмолекула камтар мебошад ва аз нигоҳи энергетикӣ эффементи гармии солвататсионӣ нисбат ба энтропиягӣ зиёдтар аст. Полимерҳое ҳастанд, ки ҳангоми ҳалшавӣ гармиро фуру мебаранд. Яъне $\Delta H > 0$ (ё ин ки $\Delta U > 0$). Ин ба он шарте ба амал меояд, ки $T\Delta S > \Delta H$ бошад (ё ин ки $T\Delta S > \Delta U$), қимати ΔG (ё ин ки ΔF) бошад, аз сифр кам мешаванд. Он гоҳ аз ин ҷо чунин хулоса баровардан мумкин аст, ки бо зиёд шудани вазни молекулавии полимерҳо қимати энтропиягӣ аз $T\Delta S$ дар муодилаҳои (XIV.1 ва XIV.2) беҳудуд кам шудан мегирад. Дар натиҷа фактори таъсиркунанда бузургҳои энергетикӣ ΔH ё ин ки ΔU шуда метавонад.

Аммо ҳангоми гузаронидани корҳои таҳқиқотӣ бо маҳдуд-ҳои моддаҳои калонмолекула, ки сохти занҷири дағал доранд, ҳамин гуна вобастагӣ, яъне камшавии таъсири фактори энтропиягӣ то як дараҷа мушоҳида карда мешавад. Вале барои полимерҳое, ки сохти занҷири чандири доранд, ҳангоми ҳал кардан дар ҳалқунандаҳои кутбӣ баръакси он мушоҳида карда мешавад. Яъне энтропияи омехташавӣ онҳо зиёд мешаванд. Баръакс чӣ қадаре, ки вазни молекулави полимер афзоиш ёбад, ҳамон қадар таъсири фактори энтропиягӣ зиёд мешавад. Ин хосияти аномалии зиёдшавии энтропия сад ҳазор маротиба нисбат ба системаҳои иделӣ имконияти ҳаракатнокии қисмҳои алоҳидае-ро медиҳад, ки сигментҳо меноманд ва дар занҷири чандири молекулаҳои полимерӣ пайдо мешавад. Барои шинос шудан ба сабаби ҳалшавии як қатор полимерҳо дар якҷанд мисолҳои муқаррарӣ инчунин истифодаи онҳо дар ҷадвали XIV.1, аз ҷониби А. Г. Пасинский омӯхта шудааст, ёрдам мерасонад.

Ҷадвали XIV.1. Таносуби ҷанде аз бузургҳои термодинамикӣ дар байни худ ҳангоми ҳал шудани пайвастиҳои калонмолекула

Система	Табиати ҳалшавӣ	ΔH	ΔS	ΔG
Нитрати селлюлоза дар сиклогексанон	Экзотермӣ	< 0	≥ 0	< 0
Сафедии тухум дар об	»	< 0	< 0	< 0
Поли-изо-бутилен дар изо-октан	Изотермӣ	0	> 0	$(\Delta H > T\Delta S) < 0$
Каучук дар толуол	Эндотермӣ	> 0	> 0	$(\Delta H < T\Delta S)$

Аз қиматҳои дар ҷадвал овардашуда дида мешавад, ки ҳалшавии нитрати селлюлозаи кутбӣ дар сиклогексани кутбӣ бо камшавии эффекти гармӣ ($\Delta H < 0$) ва зиёдшавии энтропия ($\Delta S > 0$) меғузарад. Дар ин мисол ҳангоми омехташавии полимер ҳар ду омил (фактор) таъсир мекунанд, чунки сиклогексанон барои нитрати селлюлоза ҳалқунандаи хуб мебошад.

14.7. ВАРАМКУНИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Фарқи ҳалшавии моддаҳои калонмолекула, ки сохти ҷандири доранд, аз ҳалшавии моддаҳои хурдмолекула дар он мебошад, ки ҳангоми ҳал кардан варам мекунад, ки инро марҳилаи аввали ҳалшавии моддаҳои калонмолекула меноманд. Пайвастагиҳои калонмолекула ҳалкунандаро, ки аз пайвастагиҳои хурдмолекула иборат мебошад, дар худ ҷаббида мегиранд, ки дар натиҷаи он массааш зиёд шуда, аммо якҷинсагӣ тағйир наёфта ҳаҷмаш меафзояд. Ҳодисаи варам кардан дар табиат ва техника аҳамияти калон дорад. Соҳаҳои зиёд дар саноат ва хоҷагии халқ ҳодисаи варам карданро истифода мебаранд. Мисол дар саноати бофандагӣ барои мерсеризатсия кардани матоъҳо, дар саноати коркарди ҷарм барои тоза кардани пӯст аз мӯйҳо ва нарм кардани он истифода бурда мешавад. Як қатор ҳодисаҳое, ки дар организми ҳайвонот ва рустаниҳо ба вуқӯъ меояд, сабаби ба амал омадани раванди варам кардан мешавад. Сабаби варам кардани моддаҳои калонмолекула диффузияи шудани ҳалкунандаҳо дар сатҳи он мебошад. Ин ҳодиса чӣ хеле, ки ҳодисаи диффузия барои моддаҳои хурдмолекула мегузарад ба амал намеояд. Баръакс молекулаи моддаи ҳалкунанда дар сатҳи моддаи калонмолекула ҷаббида фуру бурда мешавад. Ин ҳодиса ба он чунин алоқаманд аст, ки дар шароити муқаррарӣ моддаҳои калонмолекулаи аморфӣ буда, молекулаҳояшон бо ҳамдигар зич алоқаманданд набуда, дар онҳо ҳаракати гармӣ дар байни занҷирҳои мулоим ҳолигиҳои бисёр хурд ҳосил мешавад, ки дар натиҷа молекулаҳои ҳалкунанда имконияти гузаштанро пайдо намуда, он ҳолигиҳоро пур менамоянд. Ин ба ҳаракатнокии молекулаҳои ҳалкунандае, ки андозаашон нисбат ба молекулаҳои моддаҳои калонмолекула хурд буда, ба сатҳи полимер диффузияи шуда, дар натиҷаи таъсири байни молекулавии моддаҳои калонмолекула суст мегарданд ва аз ҳамдигар ҷудо ва дар муҳит омехта шуда, ба маҳлулҳои ҳақиқӣ мубаддал мегарданд. Ҳаминро зикр кардан ба маврид аст, ки ҳалшавии полимерҳо аз массаи молекулавии онҳо дида, ба сегментҳои алоҳидаи он вобаста мебошад. Вазни молекулавии онҳо ба ҳалшавии моддаҳои хурдмолекула шабоҳат дорад. Яъне ҳалша-

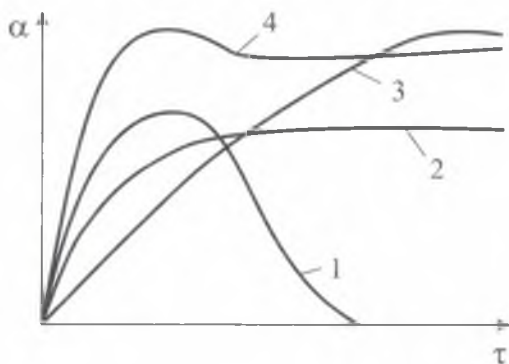
вии онҳо зиёд мешавад. Мисол ҳангоми деструксия ва ё ҳал кардани каучук вай варам накарда, баръакс бо зиёд шудани вазни молекулавии полимер ҳалшавии он дар ҳалкунанда суст мегардад. Бисёр полимерҳое ҳастанд, ки молекулаҳояшон сохти сферикӣ дошта, ҳалшавиаш зиёд мешавад, чунки полимерҳое, ки молекулаҳояшон сохти давраро доранд, сатҳи ҳосашон кам ва кашиши байни молекулаҳояшон суст буда, бо осонӣ ҳал мешаванд. Мисол гликоген, аз молекулаҳои сохти сферикӣ иборат буда, вазни молекулавии он бисёр ҳам калон, 800 000 буда, ҳангоми ҳал кардан варам накарда ҳал мешавад. Ин нишон медиҳад, ки диффузия барои варам кардан омили асосӣ шуда наметавонад. Ба ҳодисаи варам кардани пайвастаҳои калонмолекула ва ҳолати физикии онҳо таъсири калон мерасонад. Албатта аз дигарҳо дида полимерҳои чоришаванда часпакии ва қобилияти баланди пластикидошта, ки молекулаҳояшон бо ҳамдигар дар алокаи суст қарор доранд, ҳангоми ҳал кардан нағз варам мекунаманд. Полимерҳое, ки сохти молекулаҳояшон шишамонанд мебошад, баъдтар ҳал мешаванд. Дар аввал ин намуди полимерҳо бо ҳалкунанда омехта шуда, молекулаи ҳалкунанда ба сатҳи болоии он дохил шуда, як қабати тунуки алоҳидаи варамшуда ҳосил мегардад. Баъд полимери болояш варамшуда, ба монанди полимерҳое, ки қобилияти баланди эластикӣ доранд дар ҳалкунанда ҳал мешаванд.

Варам кардани полимерҳо дар моеъҳо аз рӯи дараҷаи варамкунии (α) онҳо баҳо дода шуда, аз рӯи муодилаи зерин ҳисоб карда мешаванд.

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 \quad (\text{XIV.3})$$

Дар ин ҷо m_0 ва m вазни полимер то варам (m_0) ва баъди варам (m) карданро нишон медиҳад. Бешубҳа воҳиди дараҷаи варам кардан бо 1 г массаи полимер, ки чӣ қадар моеъро ҷаббида фуру бурдааст, гирифта мешавад. Ҳангоми ҳисоб кардани дараҷаи варамкунӣ бо воситаи муодилаи (XIV.3) як миқдор моддаҳои хурдмолекула аз сатҳи вай бароварда мешаванд, ки бояд ба эътибор гирифта, шаванд, чунки ҳангоми ҳудуди варам карданро нисбати ба амал омаданаш ҳисоб кардан камтар нишон додан мумкин аст. Дар фосилаҳои гуногуни вақт кинетикаи да-

рачаи варамкуниро омӯхта, онро муайян кардан мумкин аст. Бисёр вақтҳо варамкуниро на аз рӯи зиёдшавии массаи полимер, балки аз рӯи зиёд шудани ҳаҷми он баҳо медиҳанд. Дар расми XIV.5 кинетикаи муқаррарии варам кардани моддаҳои калонмолекула тасвир карда шудааст. Хати қачи 2 ва 3 варам кардани ҳудуҳои муайяндоштаро ифода менамояд.



Расми XIV.5. Намудҳои хатҳои қачи кинетикаи варамкунӣ:
1 – беҳудуд варам кардан; 2 – то ҳудуди муайян варам кардан; 3 – то ҳудуди баланд, лекин суст варам кардан; 4 – то ҳудудҳои муайян баъди ҷудо кардани моддаҳои хурдмолекула варам кардан

Илова бар ин хати қачи 2-юм суръати тез ва ҳудуди пасти варамкуниро ифода менамояд. Хати қачи 3-юм бошад бо суръати суст ва ҳудуди баланди варам карданро нишон медиҳад. Чӣ хеле ки аз расми XIV.5 дида мешавад, ҳар ду хати қач дар аввал бо суръати тез зиёд шуда, сипас оҳиста якхела бо хати рости параллелӣ нисбат ба абсиса мубаддал мешаванд. Анализи ин хатҳои қач дар намуди муодилаи умумии дифференсиалӣ чунин навишта мешаванд:

$$d\alpha/d\tau = K(\alpha_{\text{макс}} - \alpha) \quad (\text{XIV.4})$$

Ҳудуди дараҷаи варамкунӣ $d\alpha$ – дараҷаи варамкунӣ дар фосилаҳои дилҳои вақт (τ); K – доимии суръати варамкунӣ, ки аз табиати полимер, ҳалкунанда ва ҳарорат вобаста мебошад. Аз муодилаи (XIV.4) интеграл гирифта ҳосил мешавад:

$$K = \frac{1}{2} \ln \frac{\alpha_{\text{макс}}}{\alpha_{\text{макс}} - \alpha_i} \quad (\text{XIV.5})$$

Хати қачӣ (1) дар расми (XIV.5) бе маҳдудият ҳалшавии моддаҳои калонмолекуларо нишон медиҳад. Дар ин ҳолат барои полимер ҳудуди ҳалшавии дахл надорад, гарчанде ки расм максимум нишон дода шудааст. Хати қачи (4) ҳалшавандагии полимер ва инчунин аз сатҳи полимер экстраксия шудан ва кам шудани ҳудуди варамкунии полимеро аз моддаҳои хурдмолекула нишон медиҳад.

Ба ҳалшавандагии полимерҳо шакли он таъсири калон расонида метавонад. Барои ҳамин ҳангоми муқоиса кардани ҳолати варам кардани онҳо ҳатман онҳоро ба як шакл оварда, сипас варам кардани моддаҳои калонмолекуларо меомӯзанд. Ҳангоми варам кардани полимерҳо дар васеъшавии ҳаҷми онҳо монса пайдо мешавад.

Ҳангоми варам кардан фишори баланд ҳосил мешавад. Мисол ҳангоми варам кардани чуб дар об фишораш то дахҳо атмосфера зиёд шуда метавонад. Ин фишор ҳамон қадар зиёд шуда метавонад, ки одамон аз давраҳои қадим онро барои кафонидани харсангҳо истифода мебуданд. Яъне дар ҷойҳои таркиш доштаи харсанг аз чуб фона зада, ба он ҷо об меандозанд дар натиҷа фона варам карда, фишори баланд ҳосил мешавад ва харсангро пора мекунад. Фишоре, ки ҳангоми варам кардани полимер ҳосил мешавад, аз рӯи муодилаи Позняк ҳисоб карда мешавад.

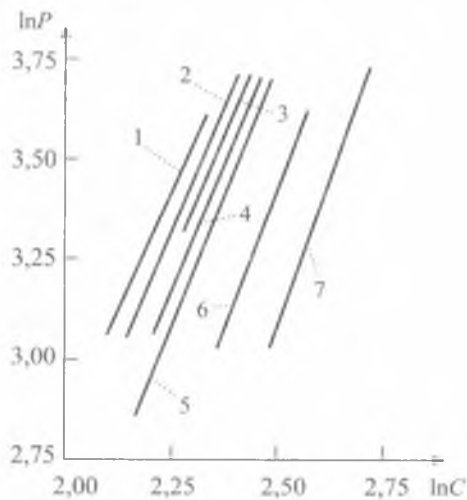
$$P = P_0 C^K \quad (\text{XIV.6})$$

Дар ин ҷо P_0 – доимие, ки аз табиати моддаҳои калонмолекула ҳалқунанда ва ҳарорат вобастагӣ дорад; C – миқдори полимери хушке, ки варам кардааст; K – доимие, ки қимати он тақрибан ба 3 баробар мешавад, бешубҳа ҳангоми $C = 1$ будан қимати (P) баробари қимати (P_0) мешавад.

Ҳангоми аз муодилаи Позняк логарифм гирифтани чунин намудро мегирад:

$$\ln P = \ln P_0 + K \ln C \quad (\text{XIV.7})$$

Бо воситаи муодилаи (XIV.7) бо усули графикӣ ба осонӣ киматҳои (P_0) ва (K)-ро ҳангоми маълум будани кимати доимиҳо барои микдори додашуда (C) фишорро ёфта ҳисоб меkunанд. Барои мисол дар расми (XIV.6) вобастагии логарифмӣ $\ln P$ аз $\ln C$ нишон дода шудааст.



Расми XIV.6. Вобастагии $\ln P$ аз $\ln C$ ҳангоми варам кардани каучуки табиӣ дар ҳалкунандаҳои гуногун: 1 – чорхлориди карбон; 2 – хлороформ; 3 – тетраҳлорэтан; 4 – толуол; 5 – бензол; 6 – эфири диэтил; 7 – диҳлорэтан

Расми XIV.6 барои каучук, ки дар ҳалкунандаҳои гуногун варам кардааст, гирифта шудааст. Барои ҳамаи ҳалкунандаҳо вобастагии $\ln P$ аз $\ln C$ хатҳои рости ба ҳамдигар параллелиро медиҳанд. Яъне ҳангоми иваз кардани ҳалкунандаҳо доимиҳои дар муодилаи (XIV.7) буда тағйир намеёбанд. Дар саршавии варамкунӣ ҳаҷми моддаҳои калонмолекула зиёд мешаванд. Аммо дар бисёр ҳолатҳо ҳаҷми умумии система ва эффекти гармии варамкунӣ кам мешавад. Омӯхтани ин ҳодиса барои фаҳмидани механизми варамкунӣ нақши калон мебозад. Дар ҳама ҳолатҳо ҳангоми варамкунии полимерҳо ҳама вақт ҳаҷми умумии система (полимер + ҳалкунанда) кам мешавад. Ин бисёртар ҳангоми ҳал кардани полимерҳои кутбӣ дар ҳалкунан-

даҳои кутби маълум ба вучуд меояд. Камшавии ҳаҷми система ҳангоми варамкунии полимерҳо контрактсия номида мешавад. Дар бисёр мавридҳо муодилае, ки бо усули таҷрибавӣ ду доимӣ дорад, ҳодисаи варамкуниро нағз ифода карда метавонад.

$$V = \alpha m / (\beta + m) \quad (\text{XIV.8})$$

Дар ин ҷо V – контрактсия; m – массаи моеъе, ки 1 г полимер дар сатҳаш ҷаббида шудааст α ва β – доимӣҳои контрактсия система буда ориентатсия шудани молекулаҳои ҳалқунанда дар сатҳи полимер ҳангоми варам кардани онҳоро мефаҳмонад, ки дар натиҷаи он ба сатҳи полимер адсорбсия шуда, зичии системаро зиёд мекунад. Ба ғайр аз ин ҳодисаи контрактсияро ба микдори кам ҳам бошад, омилҳои стеретикӣ ба амал оварда метавонанд, ки молекулаҳои ҳалқунанда дар байни молекулаҳои полимер дохил шуда, ба тартиби зиёдшавии зичии ҷойгиршавии молекулаҳо таъсир мерасонад.

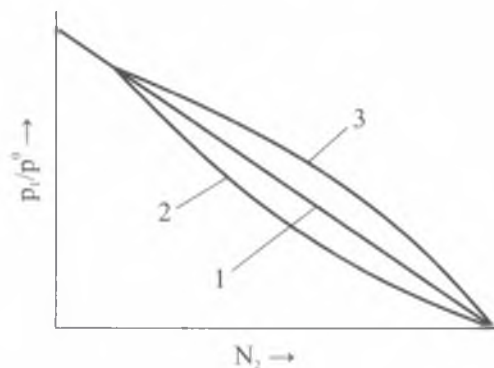
14.8. БАЪЗЕ ХОСИЯТҲОИ МАҲЛУЛҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА. ҚОНУНИ РАУЛ ВА ВАЗНИ МОЛЕКУЛАВИИ ЗОҲИРИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

Маҳлулҳои идеалӣ гуфта, чунин маҳлулҳоеро меноманд, ки ҳангоми ҳосил карданашон энтолпияи маҳлулҳо тағйир намеёбад. Тағйирёбии энтропия бошад, ба тағйирёбии омехтакунии маҳлулҳои идеалӣ баробар буда, ба қонуни Раул итоат мекунаманд ва ҳосияти маҳлул аз консентратсияи моддаи ҳалшаванда вобаста мебошад. Агар моддаи ҳалшаванда бухорнашаванда бошад, яъне ки фишори буғи он дар аввал ба сифр баробар бошад, онгоҳ қонуни Раул ба тарзи математикӣ чунин навишта мешавад:

$$P_i / P^0 = N_i = 1 - N_2 \quad (\text{XIV.9})$$

Дар ин ҷо P_i – фишори буғи ҳалқунандаро дар болои маҳлул; P_i^0 – фишори буғи ҳалқунандаи тоза, N_1 ва N_2 – ҳиссаи моли ҳалқунанда ва ҳалшавандаро дар маҳлул ифода менамояд. Ба маҳлулҳои ҳақиқӣ қонуни Раул татбиқнашаванда мебошад.

Аммо ду намуди майлқунӣ мушоҳида карда мешавад: майлқунии манфӣ агар нисбати P_i / P_i^0 аз ҳиссаи молии компоненти бӯғшаванда дар маҳлул камтар бошад (яъне $P_i / P_i^0 < N_i$) ва майлқунии мусбат ҳангоми $P_i / P_i^0 > N_i$ будан, мушоҳида карда мешавад.



Расми XIV.7. Вобастагии P_i/P_i^0 аз N_2 барои маҳлулҳои идеалӣ (1) ва маҳлулҳои ҳақиқӣ, ки аз рӯи қонуни Раул майлқунии манфӣ (2) ва мусбат (3) мушоҳида карда мешавад

Ҳиссаи моли компоненти бӯғшаванда дар маҳлул зиёд мебошад (яъне $P_i / P_i^0 > N_i$). Дар расми XIV.7 вобастагии P_i / P_i^0 аз ҳиссаи моддаи ҳалшавандаи N_2 барои маҳлулҳои идеалӣ ва маҳлулҳои ҳақиқӣ, ки майлқуни манфӣ ва мусбат мушоҳида карда мешавад, тасвир карда шудааст. Солҳои зиёд аз сабаби майл қардани маҳлулҳои ҳақиқӣ аз қонуни Раул ва ҳосиятҳои онҳоро аз рӯи таъсири қувваҳои энергетикӣ молекулаҳои моддаҳои ҳалқунанда ва ҳалшаванда мефаҳмониданд. Майлқунии манфиро чунин шарҳ медоданд, ки таъсири байниҳамдигарии молекулаҳои ҳалқунанда ва ҳалшаванда нисбат ба ҳуди молекулаҳои ҳалқунанда чандин маротиба мустаҳкамтар мебошад. Аз ҳамин сабаб молекулаҳои бӯғшавандаи моддаи ҳалшаванда қувваи зиёдтар дошта метавонанд. Ин нишонаи он аст, ки молекулаҳои ҳалқунанда бо молекулаҳои моддаҳои ҳалшаванда қаробати зиёд доранд. Майлқунии мусбатро чунин фаҳмонидан мумкин аст. Яъне таъсири байниҳамдигарии молекулаҳои якхела нисбат ба таъсири байниҳамдигарии молекулаҳои моддаҳои гуногун зиёдтар аст. Аз ҳамин сабаб майлқунии мусбат аз

конуни Раул ба амал меояд. Бо вучуди ин тадқиқотҳои баъдина нишон медиҳанд, ки майлқунӣ ба ҳосиятҳои маҳлулҳои ҳақиқиро на танҳо аз нуқтаи назарияи энергетикӣ, балки аз рӯи тағйирёбии энтропияи омехтақунии маҳлулҳои идеалӣ аз ҳақиқӣ фаҳмонидан мумкин аст, ки энтропияи омехтақунии маҳлулҳои реалӣ аз омехташавии молекулаҳои маҳлулҳои идеалӣ фарқ мекарда бошад. Агар молекулаҳои яккомпонента дар дохили молекулаҳои компоненти 2-юм нисбат ба миқдори молекулаҳои худ дар ҳолати тоза буданаш заёдтар бошад, онгоҳ энтропияи маҳлул аз энергияи омехташавии маҳлули идеалӣ зиёд мешавад. Он гоҳ ин ба майлқунии манфӣ аз қонуни Раул оварда мерасонад.

Ҳамин гуна ҳодисаҳо барои маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула, ки молекулаи онҳо анизодиаметрӣ ва қайиши буда барои энтропия омехтақуниро зиёд кардан ёрдам мерасонад бисёр ҳам муҳим аст. Баръакси ҳамин, ки молекулаи як компонента дар муҳити молекулаи компоненти дигар нисбат ба молекулаи худаш дар алоҳидагӣ камтар бошад, энтропияи омехтақунӣ нисбат ба системаи идеалӣ камтар аст. Дар ин ҳолат мушоҳида карда мешавад, ки молекулаҳои моддаи ҳалшаванда бо ҳамин сабаб ва ё сабабҳои дигар мавқеи молекулаҳои моддаи ҳалқунандаро дар маҳлул озодона иваз кардан наметаворанд. Қонуни Раул алоқамандии фишори буғи ҳалқунандаро дар болои маҳлул аз консентратсияи моддаи ҳалшаванда мефаҳмонад, ки инро мо барои муайян кардани вазни молекуливи моддаи ҳалшаванда истифода бурда метавонем. Дар аввал бо роҳи таҷрибавӣ нисбати $P_i / P_i^0 = N_2$ (XIV. 10) муайян карда, он гоҳ аз рӯи муодилаи ба мо маълум вазни молекулави моддаи ҳалшавандаро ҳисоб карда меёбанд.

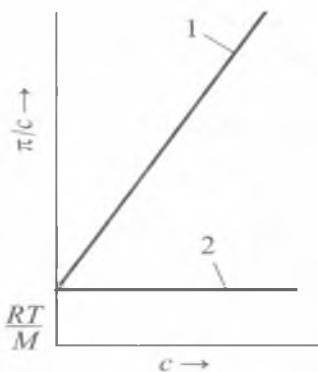
$$N_i = \frac{n_i}{n_1 + n_2} = \frac{m_1 / M_1}{m_1 / M_1 + m_2 / M_2} \quad (\text{XIV.11})$$

Дар ин ҷо N_1 ва N_2 мувофиқан адади молҳои ҳалқунанда ва моддаи ҳалшавандаи дар маҳлули идеалӣ; m_1 ва m_2 мувофиқан массаи ҳалқунанда ва моддаи ҳалшаванда M_1 ва M_2 – вазни молекулави ҳалқунанда ва моддаи ҳалшаванда мебошад. Азбаски барои маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула қимати $P_i / P_i^0 = N_2$ баробар нест, он гоҳ бо ин усул вазни молекулави моддаҳои

ла бо зиёд шудани концентратсияи моддаи ҳалшаванда аз рӯи хати рост меафзояд. Дар ҳолати маҳлулҳои заиф фишори осмосии молекулаҳо ва ионҳои дар маҳлул буда ҳам таъсир карда метавонанд. Барои ҳамин фишори осмосӣ бо зиёд шудани концентратсияи моддаи заиф охишта зиёд мешавад, ки ин дар ҳатти фишори осмосӣ барҷастагӣ ба тарафи хати обсиса ҳосил мешавад ва ин ҳодиса аз сабаби кам будани ионҳои диссоцииотсияшуда ба амал меояд. Дар охир фишори осмосии маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула нисбат ба зиёдшавии концентратсия моддаи ҳалшаванда зиёд мешавад. Мувофиқи ақидаи Галеера бо зиёд кардани концентратсияи моддаи калонмолекула ва қайиш будани сохти онҳо адади сегментҳо зиёд мешаванд. Дар асоси нишондоди Галеера барои вобастагии фишори осмосӣ аз концентратсияи моддаҳои калонмолекула муодилаи зеринро пешниҳод намуда аст. $P = CRT/M + bC^2$ (XIV.13). Дар инҷо: b – коэффитсиенти бовари дуюмин. C – доимие, ки майлқуниро аз муодилаи Вант-Гоффи нишон медиҳад ва аз табиати ҳалқунанда, моддаи ҳалшаванда ва аз вазни молекулави моддаи ҳалшаванда вобастагӣ надорад. Ҳангоми хурд будани концентратсияи моддаи калонмолекула қимати (C) дар муодилаи (XIV.13) ба сифр майл мекунад. Онгоҳ муодилаи Вант-Гоффи дар шакли зерин нависонда мешавад: $P/C = RT/M + Bc$ (XIV.14).

Онгоҳ муодила дар ин шакл муодилаи хати ростро ифода менамояд, ки бо усули графикӣ вазни молекулавии полимер муайян карда мешавад. Барои ин фишори осмосӣ, маҳлули моддаҳои калонмолекулаи дар концентратсияҳои гуногун бударо муайян мекунанд ва сипас, нақшаи онро дар координатаҳои $\pi/c = f(c)$ кашида, хати рости ҳосилшударо то буридани хати ордината экстрополиятсия мекунанд. Қимати RT/M дар буриши ординат ва тангенсӣ кунҷи (α) бузургии (β)-ро муайян мекунад. Дар расми (XIV.9) ба сифати нишон додани вобастагии $\pi/c = f(c)$ барои маҳлули нитрати селлюлоза дар сиклогексан ва гемоглабин дар об барои қиёс кардани вазни молекулавӣ ва ин ду пайваستاгии калонмолекула гирифта шудааст. Аз расми XIV.9 дида мешавад, ки барои нитрати селлюлоза сохти молекулавии хати рост буда, қимати (π/c) бо зиёд шудани (c) меафзояд. Ин ба ҳосилшавии сегментҳо аз зиёд шудани концентратсияи

моддаҳои калонмолекула вобаста аст. Гемоглобин (сафедае, ки молекулааш сохти сферикӣ дорад). Қимати $\pi/c = f(c)$ аз консентратсияи гемоглобин вобастагӣ надорад, дар расми (XIV.9) хати рост параллел нисбат ба абсиса ҳосил мекунад. Муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула дар маҳлули серобкардашуда бо усули чен кардани фишори осмосӣ васеъ истифода бурда мешаванд.



Расми XIV.9. Вобастагии π/c аз консентратсияи маҳлуп: 1 – нитрати селюлоза дар циклогексан; 2 – гемоглобин дар об

Диффузия ва седиментатсия

Аз сабаби калон будани андозаи молекулаҳо дар маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула, ба монанди маҳлулҳои коллоидӣ ҳодисаи диффузия бисёр ҳам кам мушоҳида карда мешавад. Новобаста аз ин коэффитсиенти диффузия барои муайян кардани вазни муолекулаи моддаҳои калонмолекула, ба монанди сафедаҳо истифода бурда мешавад. Ҳангоми муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула, ки сохти сферикӣ доранд ба монанди, сафедаҳо муайян намудани андозаҳои зарраҳои коллоидӣ бо усули диффузионӣ истифода бурда мешавад. Ба ҳамин монанд вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула муайян карда мешаванд. Дар аввал бо роҳи таҷриба коэффитсиенти диффузия муайян карда шуда, баъд аз он бо истифодаи муодилаи Эйнштейн андозаи молекула муайян карда мешавад. Дар охир зичии маҳлули моддаи ҳалшавандаро дониста, аз рӯи формула вазни молекулавии моддаи калонмолекула ҳисоб карда мешавад. Муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула, ки сохти риштамонанд ва қишш доранд, бо усули диффузия бисёр душвор мебошад. Барои он ки дар молекулаҳои сохти ресмондошта, нисбат ба молекулаи сохти сферикидошта, диффузия дигарҳелтар мегузарад. Дар амалия аз ҳама паҳн-

шудатарин усули муайян кардани коэффитсиенти диффузия дар моддаҳои калонмолекула усули Ламма мебошад. Усули Ламма дар чен кардани чадвали дастгоҳи аккосӣ ҳангоми диффузия шудани молекулаҳои моддаҳои калонмолекула аз қабати баландии моеъ диффузия мешаванд. Аз гуногун будани коэффитсиенти шикасти рӯшноӣ, ҳангоми гуногун будани концентратсияи моддаҳои калонмолекула дар моеъ ва чен кардани масофаи байни зарраҳои калонмолекула дар ҳалқунандаҳои тоза гирифтани акси онҳо асос карда шудааст. Чен кардани майлқунӣ дар масоҳати байни зараҳои моддаҳои калонмолекула дар вақтҳои муайяни тақсимшавӣ градиенти концентратсияро дар тамоми баландии гуногунии моеъ диффузия шудани молекулаҳои моддаҳои калонмолекула чен карда, аз рӯи қиматҳои гирифташуда коэффитсиенти диффузияро ҳисоб мекунанд. Ба кам будани коэффитсиенти диффузия нигоҳ накарда, маҳлули пайвастагиҳои калонмолекула ҳамчун қоида аз ҷиҳати седиментатсионӣ устувор мебошанд. Сабаби устувор будани пайвастагиҳои калонмолекула дар кам будани зичии моддаи ҳалшаванда мебошад. Аз ҳамин сабаб вазни молекулави моддаҳои калонмолекула бо усули седиментатсия фақат ҳангоми мавҷуд будани ултрасентрифуга имконпазир мебошад. Ҳангоми муайян кардани андозаи зарраҳои коллоидӣ ва вазни молекулави полимерҳо ду усулро истифода мебаранд. Аз рӯи суръати седиментатсия шудани зарраҳо ва дуомаш ба амал омадани мувозинати седиментатсионӣ мебошад. Бо усули ба амал омадани мувозинати седиментатсионӣ нисбат ба якумаш афзалият дорад. Чунки ҳангоми бо ин усул муайян кардан вазни молекулаи моддаҳои калонмолекула ва қимати гирифта шуда, аз намуди зарраҳо вобастагӣ надорад. Камбудии аз он иборат мебошад, ки ба амал омадани ҳолати мувозинатӣ вақти зиёдеро талаб мекунад.

Ҳосияти оптикӣ

Дар маҳлул ҳангоми бо ултрамикроскоп мушоҳида намудан, занҷирҳои молекулави полимерҳо дида намешаванд. Ин чунин маъно дорад, ки маҳлулҳои полимерҳо ҳомогенӣ буда, структураи молекулави онҳо хати ростро ташкил медиҳад ва аз нигоҳи андоза молекулаҳои онҳо ба зарраҳои коллоидӣ монанди

доранд. Молекулахое, ки сохти хаттӣ доранд, онҳоро дар зери ультрамикроскоп мушоҳида кардан ғайриимкон аст, чунки онҳоро молекулаҳои ҳалқунанда ихота кардаанд, яъне солвататсия шудаанд. Аз тарафи дигар коэффитсиенти шикасти рӯшноии полимерҳо бо коэффитсиенти шикасти рӯшноии муҳит наздик мебошад.

Молекулаҳои пайвастагиҳои калонмолекула қобилияти пароканда кардани рӯшноиро доранд. Аммо нисбат ба зарраҳои коллоидӣ камтар мебошанд. Дебай бо усули оптикӣ муайян кардани вазни молекулавии пайвастагиҳои калонмолекуларо пешниҳод намудааст. Яъне ҳангоми муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула маҳлули серобкардаи онро гирифта, хира шудан ё ин ки коэффитсиенти пастшавии рӯшноиро ҳангоми аз қабати маҳлул гузашта парокандашавӣ рӯшноиро чен мекунад. Маҳлулҳои консентронидои моддаҳои калонмолекула дар натиҷаи флукутуатсия дар тамоми сатҳи маҳлул якхела набуда, коэффитсиенти нишондиҳандаи шикасти рӯшноӣ аз қимати миёнаи он фарқ мекунад, ки ин сабаби парокандашавии рӯшноӣ мегардад. Аз рӯи гуфтаи Эйнштейн формули он чунин намуд дорад:

$$\tau = \frac{32\pi^3}{3} \cdot \frac{n_0^2}{N_A \cdot \lambda^4} \cdot \frac{(dn/dc)^2 C}{d[(\pi/RT)]/dC} = \frac{HC}{d[(\pi/RT)]/dC} \quad (\text{XIV.15})$$

Дар ин ҷо τ – хирагии маҳлул, n_0 ва n мувофиқан нишондиҳандаҳои коэффитсиенти шикасти рӯшноии маҳлул ва ҳалқунанда dn/dc тағйирёбии консентратсияи нишондиҳандаи шикасти рӯшноии маҳлул ин бузургиро доимо бо $(n - n_0) / c$ иваз мекунад, [чӣ хеле, ки дар ҳудуди истифода бурдани консентратсияи муайян ин фарқият $(n - n_0)$ мутаносиб ба (C) аст]; λ – дарозии мавҷи рӯшноии афтанда $d[\pi(RT)]/dc$ – тағйирёбии консентратсионии фишори осмосӣ; H – бузургии доимие, ки барои системаи додашуда баробар аст $32\pi^3 n_0^2 (dn/dc)^2 / (3N_A \lambda^4)$; N_A – адади Авогадро.

Вобастагии баръакси (τ) аз тағйирёбии градиенти консентратсияи фишори осмосии маҳлул ба муодилаи Эйнштейн мувофиқат мекунад. Агар флукутуатсияи зичии маҳлул нисбат

ба камшавии фишори осмосӣ зиёд бошад, онгоҳ муодилаи (XIV.15) дар чунин шакл навишта мешавад:

$$\frac{Hc}{\tau} = \frac{d[(\pi / RT)]}{dc} \quad (\text{XIV.16})$$

Фишори осмосӣ маҳлули полимерҳое мебошанд, ки молекулаҳои сохти хаттӣ доранд.

$$\text{Муодилаи } \pi = CRT/M + bc^2 \quad (\text{XIV.13})$$

Дар ин ҷо b – майлқунӣ аз маҳлулҳои идеалиро нишон медиҳад. Муодилаи (XIV.13)-ро ба муодилаи (XIV.16) гузошта ҳосил мекунем:

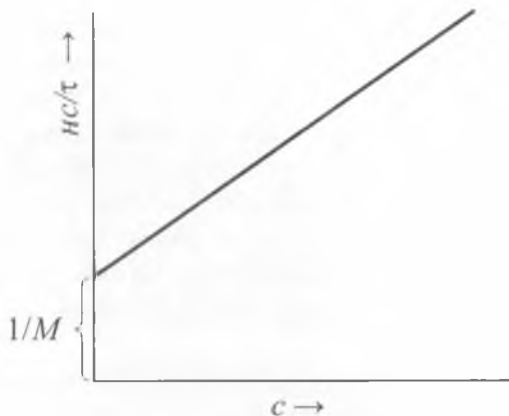
$$\begin{aligned} H \frac{C}{\tau} \cdot \frac{d[(\pi / RT)]}{dC} &= \frac{d[RTC / (MRT) + bC^2 / (RT)]}{dC} = \\ &= \frac{dC / M + b\sigma C^2 / (RT)}{dC} = \frac{1}{M} + 2BC \end{aligned} \quad (\text{XIV.17})$$

Дар ин ҷо $B = b / (RT)$ зарбқунандаи B бо якдигар таъсир кардани молекулаҳои моддаи ҳалшавандаро ифода мекунад, ҳангоми $B = 0$ будан, муодилаи XIV.17 намуди зеринро мегирад. $Hc/\tau = 1/m$. Аз муодилаи XIV.17 чунин натиҷа мебарояд, ки Hc/τ аз C ба тариқи хаттӣ вобаста мебошад. Ҳамин хел вобастагӣ дар расми XIV.10 нишон дода шудааст, ки порчаи дар хати буриши ордината ҳосилшуда ададан ба бузургии $1/m$ баробар аст.

Барои муайян кардани вазни молекулавии полимер бо ҳамин усул бояд дар маҳлул миқдори полимер аз 0,1 % кам набошад. Барои дуруст муайян кардани вазни молекулавии полимер, маҳлулро аз ғашҳо пурра тоза карда, дар сурати доштани қобиляти ҷароғанда кардани рӯшноӣ ва ҳангоми иҷро намудани кор тартиби муайян риоя карда шавад.

1. n_0 ва n барои як консентратсияи маҳлул чен карда мешавад, ки хеле ки фарқи $(n - n_0)$ дар муодилаи (XIV.15) ба квадрат гирифта шудааст. Барои ҳамин онро аниқ чен кардан лозим меояд.

2. Бо усули фотометрӣ ё ин ки нефелометрӣ якҷанд кимати τ -ро чен кардан лозим аст.



Расми XIV.10. Вобастагии η_{sp}/c аз консентратсияи маҳлулҳои пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула

3. Расмро дар координатаҳо $\eta_{sp}/c = f(c)$ сохта, қимати η_{sp}/c хангоми $c = 0$ баробарии $1/M$ будан аз расм муайян карда, қимати M -ро ҳисоб карда меёбем. Қимати M -и ҳисобкардашуда вазни молекулавии миёнаи пайвастиҳои калонмолекула мебошад.

Хулоса бо усули оптикӣ муайян кардани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула дар ҳамон маврид мувофиқ мешавад, ки агар андозаи молекулаҳои полимер аз 0,1-и дарози мавҷи рӯшноие, ки зарраҳо пароканда карда метавонанд, кам набошад. Ин шароит барои ҳамон ҳел полимерҳо татбиқ карда мешаванд, ки молекулаҳои он дар шакли лунда ҳосил шуда бошанд.

Часпакӣ

Часпакии маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула ҳамеша аз часпакии маҳлулҳои хурдмолекула ва коллоидӣ дар сурати якхела будани консентратсияи онҳо калон мебошад. Мисол маҳлули каучук тамоман ҳосияти дигар дошта, часпаки маҳлули 0,05 %-и он бисёр калон мебошад. Фақат маҳлулҳои аз ҳад серобкардаи полимерҳо бо қонуни Нютон ва Пуазейля иттиҳод мекунад. Часпакии маҳлулҳои пайвастиҳои калонмолекула бо қонуни Эйнштейн иттиҳод намекунад ва бо зиёд шудани консентратсияи моддаҳои калонмолекула меафзояд. Сабаби зиёд буда-

ни часпаки зиёд маҳлулҳо пайвастиҳои калонмолекуларо вақтҳои дароз дар он медиданд, ки молекулаҳои пайвастиҳои калонмолекула солвататсия шуда мебошанд. Аммо баъдтар муайян карда шудааст, ки молекулаҳои пайвастиҳои калонмолекула бисёр кам солвататсия мешаванд. Сабаб дар солвататсия набуда, балки дар гидродинамикаи система аст, ки аз молекулаҳои ба ҳамдигар кашидашуда ва молекулаҳо хосияти қайиш дошта ду ассотсиатсияи молекулаҳоро ба амал оварда ба осонӣ структурааш вайрон мешавад. Сабаби часпакии зиёд доштани ҳам дар ҳамин мебошад.

Дар аввал маҳлулҳои аз ҳад серобкардаи пайвастиҳои калонмолекуларо, ки молекулаҳояшон ба ҳамдигар таъсир наметананд, Штаудингер чунин пешниҳод кардааст. Барои пайвастиҳои калонмолекулаи молекулаҳояшон дар намуди чубчаҳои сахт буда, часпакии хоси онҳо аз консентратсияи маҳлули полимери дар намуди зайл вобастагӣ дорад.

$$\eta_{\text{хос}} = K_m \cdot M \cdot C \quad (\text{XIV.18})$$

Дар ин ҷо: K_m – доимӣ барои ҳар як қатори гомологӣ; M – вазни молекулави полимери ҳалшуда; C – консентратсияи маҳлул, ки бо мол ифода ёфтааст.

Муодилаи (XIV. 18) дар намуди дигар навишта мешавад:

$$M = \eta_{\text{хос}} / K_m \cdot C \quad (\text{XIV.19})$$

Ҳангоми маълум будани часпакии хоси маҳлул ва консентратсияи он, инчунин доимии K_m вазни молекулави полимер ҳисоб карда мешавад.

Штаудингер роҳҳои муайян кардани вазни молекулави аъзоҳои пасттарини қатори гомологии полимерҳоро бо усули криоскопӣ ва часпакии хоси маҳлулҳои ҳамин қатори гомологиро муайян кардааст. Қиматҳои ёфташударо дар муодилаи гузашта, K_m -ро муайян мекунем:

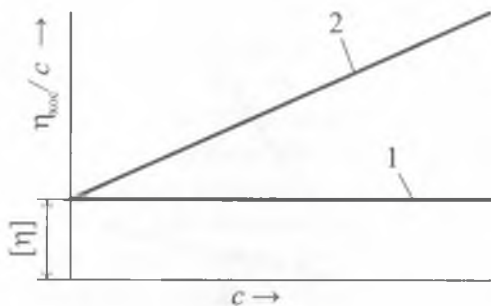
$$K_m = \eta_{\text{хос}} / (M \cdot C) \quad (\text{XIV.20})$$

Штаудингер қимати K_m -ро барои қатори гомологии полимерҳо ҳисоб карда, муодилаи (XIV. 18) дар намуди зерин пешниҳод кардааст.

$$\eta_{\text{хос}}/C = K_M \cdot M \quad (\text{XIV.21})$$

Ин муодила $\eta_{\text{хос}}/C = f(c)$ ба ин шакл оварда шуда вобастагии хати рост доштани часпакии маҳлул аз консентратсияи моддаи калонмолекуларо нишон медиҳад. Муодилаи (XIV.21) инчунин дар ин шакл барои як намуди полимерҳо (ҳангоми доимӣ будани вазни молекулавӣ) часпакии дар ин шакл овардашуда аз консентратсияи моддаҳои калонмолекула вобастагӣ надорад. Чӣ хеле ки дар расми (XIV.11) хати (1) нишон дода шудааст, ки он тағйир намесёбад ва дар намуди хати рост менамояд. Дар қорҳои таҳқиқотӣ нахуст Штаудингер ва дигар тарафдоронаш дуруст будани муодилаи пешниҳодкардашонро бо воситаи қорҳои амалиашон тасдиқ карда буданд. Вале қорҳои таҳқиқотии баъдтар гузаронида нишон доданд, ки часпакии ҳосе, ки дар шакли муодилаи пешниҳод карда буданд бо тағйир ёфтани консентратсияи полимери як намуд аз $\eta_{\text{хос}}/C$ хати рост тағйир месёбад, ки ин дар расми (XIV.11) хати (2) нишон дода шудааст. Порчас, ки дар хати ($\eta_{\text{хос}}/C$) дар тири буриши ордината ҳосил мешавад, часпакии рафти (характеристикӣ) номдошта, бо $[\eta]$ ишора мешавад ва ҷараёни муқовимати гидродинамикии молекулаҳои полимери додашударо ифода менамояд.

Часпакии рафти (характеристикӣ) $[\eta]$ гуфта, дар маҳлулҳои аз ҳад серобкардашуда чунин $[\eta] = \lim (\eta_{\text{хос}}/C)$ (XIV.22) амалро менамояд.



Расми XIV.21. Вобастагии часпакии овардашуда аз консентратсияи маҳлул: 1 — маҳлулҳое, ки бо муодилаи XIV.21 иттифог мекунанд; 2 — маҳлулҳои полимерҳо

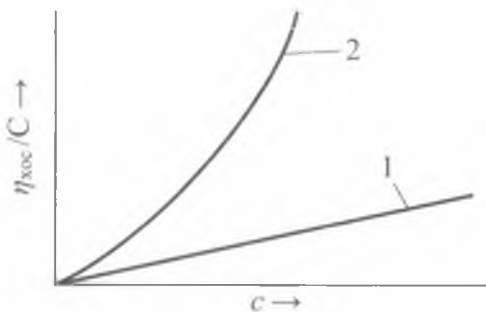
Муодилаи хати рост дар ин ҳолат чунин навишта мешавад:

$$\eta_{\text{хос}}/C = [\eta] + ac \quad (\text{XIV.23})$$

Дар ин ҷо a — тангенси кунче, ки хангоми хати рост бо тири абсиса ҳосил мешавад. Қимати $\eta_{\text{хос}}/C$ аз таъсири консентратсия байниҳамдигарии молекулаҳои калон вобаста мебошад. Ба ҳамин тариқа барои як намуди полимер дар ҳалқунандаҳои гуногун ҳал карда шудааст, ки дар онҳо муқовимати гидродинамикаи молекулаҳои моддаҳои калонмолекула дар ҷараёни моеъҳо тағйир меёбад. Бинобар ҳамин ҷаспакии рафти (характеристикӣ) фарқ мекунад. Бо роҳи эксперименталӣ нишон дода буданд, ки вобастагии ($\eta_{\text{хос}}/C$) аз консентратсияи моддаи калонмолекула ва табиати ҳалқунанда таъсир карда метавонад, яъне кунчи майлқунӣ дар хати рости $\eta_{\text{хос}}/C = f(c)$ тағйир меёбад. Дар асоси баъзе муҳокимарониҳо коэффитсиенте, ки кунчи майлқуниро муайян мекунанд, квадрати $[\eta]$ ҷаспакӣ гирифта шавад, онгоҳ муодилаи (XIV.23)-ро чунин навиштан мумкин аст:

$$\eta_{\text{хос}}/C = [\eta] + K[\eta]^2 C \quad (\text{XIV.24})$$

Тағйирёбии ҷаспакӣ бо тағйир ёфтани консентратсияи моддаҳо барои маҳлулҳои пайвастагиҳои калонмолекула бисёр ҳам характернок мебошад. Дар расми XIV.12 ба тариқи графикӣ вобастагии $\eta_{\text{хос}}/C$ аз консентратсияи барои маҳлулҳои оби қанд ва казеинати натрий нишон дода шудааст.



Расм XIV.12. Вобастагии ҷаспакии хоси маҳлулҳои оби қанд (1) ва казеинати натрий (2) аз консентратсияи онҳо

Чихеле ки аз расми XIV.12 дида мешавад, барои маҳлули оби қанд хати рост (1) мебошад. Барои маҳлули оби казеинати натрий тамоман ба тарзи дигар, яъне бо зиёд шудани консентратсия козеинати натрий часпакии он ба зудӣ меафзояд ва дар хати часпакӣ дар расми XIV.12 хати (2) ҳамида ҳосил мешавад. Сабаби ингуна дигаргун буданаш дар он мебошад, ки дар муодилаи Энштейн (чи хеле ки дар муодилаи Ван-дер-Ваалс дида мешавад) ҳаҷми умумӣ ба асос гирифта мешавад, на ин ки ҳаҷми эффективии он, яъне аз ҳаҷми умумии система ҳаҷми макромолекула тарҳ карда шавад. Чунки макромолекула дар маҳлул дар намуди лундача буда, дар таркибаш миқдори зиёди ҳалқунандаро бо молекулаҳои полимер дар шакли фигураи геометрӣ алоқаманд мекунад. Инчунин ҳаҷми фазаи дисперсиро ҳам ба ҳисоб гирифтани лозим меояд. Натиҷаро мушоҳида карда, ба ғайр аз сабабҳои номбаршуда яқубора зиёд шудани часпакӣ бо зиёд шудани консентратсияи маҳлулҳои полимериро дар система ҳосил шудани структураи нав фаҳмидан мумкин аст. Ба часпакӣ ва фишори осмосӣ маҳлули концентронидани моддаҳои калонмолекула, усулҳои тайёр кардани онҳо низ таъсир расонида метавонад, ки ин дар ҳосилшавии мувозинати сусти дар системаҳои обии қанд ва казеинати натрий ба амал меояд, мушоҳида карда мешавад. Дар охир ҳаминро бояд гуфт, ки ба часпакии моддаҳои калонмолекула ҳамроҳ кардани як миқдори хурди пайвастагиҳои хурдмолекула таъсир расонида метавонанд. Аз таҷриба дида мешавад, ки часпакии маҳлули эфири селлюлоза ҳангоми илова кардани спирт дар аввал кам мешавад ва баъди гузаштани як вақти муайян меафзояд ва ҳамин ҳодиса дар маҳлули обии казеинати натрий ва қанд мушоҳида карда мешавад. Ҳангоми ба маҳлули эфирии селлюлоза ҳамроҳ кардани намакҳои алюминий, оҳан, курғошим, калтсий, магний ва руҳ часпакӣ зиёд мешавад.

Вале ҳангоми илова кардани баъзе намудҳои собун часпакиаш кам мешавад. Зиёд шудани часпакиро дар маҳлулҳои пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула ҳангоми ҳамроҳ кардани омехтаҳои гуногун чунин фаҳмонидан мумкин аст. Молекулаҳои пайвастагиҳои калонмолекула ба ҳамдигар таъсир мерасонанд, яъне ба ҳамдигар қашида шуда, пайваст мешаванд ё ин

ки омехтаи иловакардашуда ба марказҳои фаъоли молекулаи дар занчирбуда алоқаҳои кимиёвӣ ҳосил шуда, пайваст мешаванд, ки ин ба зиёд шудани часпакӣ оварда мерсонад. Камшавии часпакии маҳлули пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула ҳангоми ҳамроҳ кардани омехтаҳои аммиак, алдегидҳо, кислотаҳо ва ғайраҳо ба деструксияи полимерҳо таъсир мерасонад. Инчунин ҳамроҳ кардани омехтаҳо таъсири худӣ молекулаҳои пайвастагиҳои калонмолекуларо суст мекунад ва дар натиҷа марказҳои фаъоли ҳосилшуда бо ин омехтаҳо бандҳои кимиёвӣ ҳосил мекунанд. Дар натиҷаи ҳамин часпакии маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула кам мешавад. Дар ҳулоса ҳаминро метавон кайд намуд, ки хусусияти ҳоси маҳлулҳои пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула ба қоидаи Валден итоат намекунад. Қоидаи Валден муайян кардааст, ки қараёнгузаронии эквиваленти маҳлулҳое, ки аз моддаҳои хурдмолекула, ҳосил карда шуда аст, часпакии муқаррарӣ доранд, лекин қараёнгузаронии эквиваленти онҳо аз часпакӣ мутаносиби чаппа аст.

$$\lambda = K \left(\frac{1}{\eta} \right) \quad (\text{XIV.25}) \quad \text{ё ин ки} \quad \lambda h = \text{const} \quad (\text{XIV.26})$$

Дар маҳлули пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула бошад, занчири онҳо аз молекулаҳои лундашакл иборат буда, омехтаҳои ҳамроҳкардашудаи онҳо озодона дар атрофи молекулаҳои лундашакли дар занчирбуда давр зада метавонанд. Дар натиҷа часпакии маҳлули пайвастагиҳои поллимерӣ зиёд мешавад. Аммо қараёнгузаронии эквиваленти (λ) онҳо бошад, ба монанди қараёнгузаронии маҳлулҳои хурдмолекула мебошад. Аз ҳамин сабаб қараёнгузаронии эквиваленти маҳлулҳои пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула аз часпакӣ вобастагӣ надорад. Ин дар чунин маврид дида мешавад, ки агар маҳлули пайвастагиҳои калонмолекула дар ҳолати саҳт бошанд, қараёнгузаронии эквивалентии онҳо ба қараёнгузаронии эквивалентии моддаҳои хурдмолекула монанд мебошанд.

Агар маҳлулҳои пайвастиҳои калонмолекула дар ҳолати мувозинати термодинамикӣ қарор дошта бошанд, онҳо ба монанди маҳлулҳои ҳақиқӣ аз нигоҳи агрегативӣ устувор мебошанд. Ҳангоми ҳамроҳ кардани миқдори зиёди электролитҳо ба маҳлулҳои пайвастиҳои калонмолекула онҳо тақсон мешаванд, ки ин ба ҳодисаи коагулятсия зараҳои коллоидӣ монандӣ дорад. Лекин онро ҳамчун коагулятсия гуфтан мумкин нест. Чунки ҳодисаи коагулятсия дар системаҳои коллоидӣ ҳангоми миқдори ками электролитро илова кардан ба амал меояд, ки инро остонаи коагулятсия меноманд ва системаи барнагарданда мебошад. Аммо пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула бошад, ҳангоми миқдори зиёди электролитро ҳамроҳ кардан ба қоидаи Шултс-Гарди иттилоат намекунад, яъне ҷудошавии ба амал меояд ва системаи баргарданда мебошад. Яъне ҳангоми аз тақсон бо роҳҳои гуногун ҷудо карда гирифтани электролит, аз қабилӣ тақсонро шустан ё ин ки истифода бурдани бо усули электродиализ, система ба ҳолати аввалааш бармегардад. Механизми ҳарду ҳодиса гуногун мебошад. Коагулятсияи золҳо ҳангоми илова кардани электролитҳо дар натиҷаи фишурдашавии қабати дучандаи электрикӣ ва кам шудан ё ин ки пурра нест шудани зарядҳои электрикӣ дар сатҳи зарраи коллоидӣ ба амал меояд. Тақсоншавии моддаҳои калонмолекула ҳангоми илова кардани электролитҳо ҳалшавандагии моддаҳои калонмолекуларо кам мекунад. Ба ҳамин ҳодиса монанд ҳангоми ба маҳлулҳои пайвастиҳои калонмолекула ҳамроҳ намудани электролитҳои моддаҳои хурдмолекула тақсоншавии пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула ба амал меояд, ки инро эффектӣ (высаливание¹) меноманд. Дебай чунин мешуморад, ки агар (высаливание) молекулаҳои моддаҳои ҳалшавандаро аз майдони электрикӣ берун бароварда ва электролити ионӣ ҳамроҳ карда шуда, он бо қутбҳои молекулаҳои ҳалкунанда пайваст кунем, дар натиҷаи он концентратсияи маҳлули калонмолекула баланд

¹ Высаливание гуфта ҳодисаи ба ионҳои дар маҳлул буда бо ионҳои омехтае ки ба маҳлул ҳамроҳ карда мешавад пайваст шуда намак ҳосил мекунад. Эффекти высаливани номида мешавад.

шуда, такшон ҳосил мешавад. Усули эффектӣ (высаливание) барои ба фраксияҳои алоҳида чудо кардани полимерҳо истифода бурда мешавад. Қобилияти аз маҳлул ба такшон гузаштани ин гуна пайвастиҳои аз табиати кимиёвӣ ва бо суръати тез афзудани вазни молекулавии онҳо вобастагии калон дорад. Махсусан эффекти (высаливание) ба тариқи васеъ барои ба фраксияҳо чудо кардани сафедаҳо истифода бурда мешавад. Дар баробари ин эффектӣ (высаливание) бисёр вақтҳо дар система барои ҳамроҳ кардани ғайриҳалкунандаҳо ва хунук кардани маҳлулҳо истифода мешавад. Высаливани сафедахоро ҳангоми РН-и маҳлул ба кимати потенциали изоэлектрикӣ наздик будан гузарондани фраксия мувофиқи мақсад мебошад. Чи хеле ки маълум аст ҳангоми кам ё зиёд будани РН-и маҳлул аз нуқтаи изоэлектрикӣ заряди сафедаҳо зиёд мешавад, ки ин гидрататсияи молекулаҳои сафедахоро зиёд мекунад ва дар натиҷаи он ҳалшавии сафедаҳо меафзояд. Дар маҳлулҳои моддаҳои калонмолекула ҳангоми тағйир ёфтани ҳарорат ва РН-и маҳлул ё ин ки ҳамроҳ кардани моддаҳои хурдмолекула дар баъзе ҳолатҳо ҳодисаи коосерватсия мушоҳида карда мешавад. Ин ҳодиса фақат барои маҳлулҳое, ки дар ҳолати мувозинати термодинамикӣ қарор надоранд, дахл дорад ва система ба ду фаза чудо мешавад, ки якумаш маҳлули пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула дар ҳалкунанда ва дуюмаш баръакси он ҳалкунанда дар маҳлули пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула мебошад. Маҳлуле, ки дар он миқдори моддаҳои калонмолекула зиёд аст дар намуди катраҳои хурд чудо мешавад. Агар ҳалкунанда моеъи қутбнок бошад, мисоли об катраи хурд дар шароити муайян заряднок шуда, қобилияти электрофорез шуданро пайдо мекунад, ки ин исботи дар ҳолати мувозинатӣ қарор надоштани системаро мефаҳмонад. Дар маҳлули пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула дар катраи хурди консервантҳо ҳолати устувории агрегатӣ ва дар ин ҳолат қобилияти коалесенсияи шудан надошта бошад, онҳо онҳо ба ҳамдигар пайваست шуда, флокулаҳо ҳосил мекунад ва дар сатҳи маҳлул шино мекунад ё ин ки калон шуда, ба тағи зарф такшон мешаванд. Ҳамин ҳел флокулаҳо дар ҳамон мавриде ҳосил мешаванд, ки фаза аз миқдори зиёди пайвастиҳои моддаҳои калонмолекула

иборат бошад ва ё маҳлул дорои часпакии калон бошад. Дар замони ҳозира ба ҳисоб гирифта шудааст, ки маҳлулҳои пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула бо гузаштани вақт тағйир намеёбанд. Агар дар система оксиген ё ин ки омехтаҳои дигар мавҷуд бошанд, ба часпакии маҳлулҳои пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула таъсир расонида метавонанд. Маҳлули пайвастагиҳои полимерӣ дар иштироки оксиген муддати зиёд таъсир расонида метавонад. Оксиген ба молекулаҳои полимер таъсир карда, структураи онро вайрон мекунад ё ин ки молекулаҳои алоҳидаи онро бо ҳамдигар пайваст карда, молекулаҳои калон ҳосил мешаванд, ки ин ба часпакии маҳлул таъсир мерасонад. Якум, ҳангоми вайрон кардани структураи моддаҳои калонмолекула, часпакиаш кам мешавад. Дуюм, ҳангоми бо оксиген пайваст шудани молекулаҳои алоҳида, ки ин ба ҳосил шудани боз моддаи калонмолекула оварда мерасонад, часпакиаш баланд мешавад. Ба ҳамин монанд омехтаҳои гуногуне, ки дар маҳлули моддаҳои калонмолекула мавҷуд мебошанд таъсир расонида метавонанд. Дар замони ҳозира муайян карда шудааст, ки маҳлули моддаҳои калонмолекула бо гузаштани вақт куҳна нашуда, структураашон бе тағйир мемонад. Ба шарте, ки дар маҳлули моддаҳои калонмолекула оксиген ё ин ки омехтаҳои мавҷуд набошад. Аммо ҳангоми мавҷуд будани омехтаҳо дар маҳлули пайвастагиҳои моддаҳои калонмолекула бо гузаштани вақт оҳиста-оҳиста ба структураи он таъсир расонида, часпакиаш тағйир ёфта меистад.

АДАБИЁТ

1. Фридрихсберг Д. А. Курс коллоидной химии Л., Химия, 1984. 368 с.
2. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии. М., Химия. 1976. 512 с.
3. Фролов Ю. Г. Курс коллоидной химии. М., Химия. 1989. 462 с.
4. Щукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А., Коллоидная химия. 3-е изд. перераб. и доп. М., Высшая школа. 2004. 445 с.
5. Шелудко А. Коллоидная химия. / Под. ред. Б. В. Дерягина и Е. Д. Щукина. М., Мир. 1984. 185 с.
6. Ребиндер П. А. Поверхностные явления в дисперсных системах. М., Наука. 1987. 368 с.
7. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под. ред. Ю. Г. Фролова, А. С. Гродского. М., Химия. 1986. 120 с.
8. Практикум по коллоидной химии / Под. ред. И. С. Лаврова М., Высшая школа. 1983. 231с.
9. Практикум по коллоидной химии и электронной микроскопии / Под. ред. С. С. Воюцкого, Р. М. Панич. М. Химия. 1974. 240 с.
10. Евстратова К. И., Купина Н. А., Малахова В. В. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа». 1990.
11. Сумм Б. Д. Основы коллоидной химии. Учебное пособие для студентов высших учебных заведений. М., Академия, 2006. 240 с.
12. Киреев В. А. Краткий курс физической химии изд. 4-е, перераб. и доп. М., Химия. 1975. 638 с.
13. Курс физической химии Т. 1. Под. ред. Я. И. Герасомов. М. «Химия», 1970. 592 с.
14. Физическая и коллоидная химия. А. И. Болдырев. М., «Высшая школа», 1974. 504 с.
15. Ребиндер П. А. Конспект общего курса коллоидной химии изд. 2-е. М., Изд-во МГУ. 1950. 112 с.
16. Григорова О. Н. Электрокинетические явление. Изд-во ЯГУ. 1973. 168 с.
17. Липатов Ю. С. Сергеева Л. М. Адсорбция полимеров, Киев «Ноккова думка» 1972. 233 с.
18. Воюцкий С. С. Растворы высокомолекулярных соединений. Изд. 2-е. М., Госхимиздат. 1960. 131 с.
19. Тагер А. А. Физико-химия полимеров Изд. 2-е. М., «Химия» 1968. 536 с.
20. Чухров Ф. В. коллоиды в земной коре. М., изд-во АН СССР, 1955. 671 с.
21. Фукс Н. А. Успехи механики аэрозолей. М., изд-во АН СССР, 1961. 159 с.
22. Пасынский А. Г. Коллоидная химия. М., «Высшая школа» 1968.
23. Шамшин Д. Л. Физическая и коллоидная химия М., «Высшая школа» 1968.
24. Шелудко А. Коллоидная химия, пер. с болгарского. М., ИЛ. 1960.
25. Наумов В. В. Химия коллоидов. М., 1932.
26. Базин С. А., Парфенов Г. С. Основы физической и коллоидной химии. М., Учпедгиз, 1959.
27. Думанский А. В. Учение о коллоидах. М., Госхимиздат, 1970.

САРСУХАН	3
----------------	---

Фасли 1. МУҚАДДИМА. СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА ФАННИ КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ

1.1. МАЪЛУМОТ ДАР БОРАИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ ҲАМЧУН ИЛМ	7
1.2. ЧЕНАКИ ДИСПЕРСНОКӢ	14
1.3. ХОСИЯТҲОИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСӢ	18
1.4. ГУРӮҲБАНДӢ (КЛАССИФИКАТСИЯ)-И СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА МИКРОГЕТЕРОГЕНӢ	20
Гурӯҳбандӣ аз рӯи дисперснокӣ	20
Гурӯҳбандӣ аз рӯи ҳолати агрегатии фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсионӣ	21
Гурӯҳбандӣ аз рӯи шиддати таъсири фазаи дисперсӣ ва муҳити дисперсионӣ	23
Гурӯҳбандӣ ҳангоми мавҷуд будани таъсири байниҳамдигарии фаза ва муҳити дисперсионӣ	25
1.5. АҲАМИЯТИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ВА РАВАНДҲОИ КОЛЛОИДӢ ДАР ТАБИАТ ВА ТЕХНИКА	26

Фасли 2. ХОСИЯТҲОИ ОПТИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

2.1. ПАРОКАНДАШАВИИ РӮШНОӢ	31
2.2. АБСОРБСИЯИ РӮШНОӢ	37
2.3. РАНГҲОИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	41
2.4. УСУЛҲОИ ОПТИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	43
Рентгенография ва электронография	54

Фасли 3. ХОСИЯТҲОИ МОЛЕКУЛАВӢ-КИНЕТИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

3.1. ҲАРАКАТИ ГАРМИИ МОЛЕКУЛАҲО ВА ҲАРАКАТИ БРОУНӢ	56
3.2. ДИФФУЗИЯ ДАР МАҲЛУЛҲОИ ҲАҚИҚӢ ВА СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	60
3.3. ФИШОРИ ОСМОСӢ ДАР МАҲЛУЛҲОИ КОЛЛОИДӢ	71
3.4. УСТУВОРИИ СЕДИМЕНТАТСИОНИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	74
3.5. СЕДИМЕНТАТСИЯ ВА УСУЛИ ТАҲЛИЛИ СЕДИМЕНТАТСИОНИИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСӢ	79

Фасли 8. ҲОСИЛ ВА ТОЗА КАРДАНИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

8.1. УСУЛҲОИ ҲОСИЛ КАРДАНИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	233
Усули конденсатсионӣ	233
Усули диспергатсионӣ (реза кардан)	240
Худ аз худ диспергатсия шудан	245
Ҳосил кардани золҳо бо усули резакунӣ	246
8.2. СОХТИ МИТСЕЛЛАИ КОЛЛОИДӢ	248
8.3. МИСОЛҲОИ ҲОСИЛ КАРДАНИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	253
Ҳосил кардани лиозолҳо бо усули конденсатсия	254
Ҳосил кардани золҳо бо усули диспергатсия дар осиебҳои коллоидӣ	256
Ҳосил кардани лиозолҳо бо усули пептизатсия	259
8.4. ТОЗА КАРДАНИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	259

Фасли 9. УСТУВОРӢ ВА КОАГУЛЯТСИЯИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ

9.1. КУВВАҲОИ МУТАҚОБИЛАИ ҚОЗИБА ВА ДОҒЕАИ ЭЛЕКТРОСТАТИСТИКИИ МОЛЕКУЛАҲО	262
Кувваҳои қозибай байнимолекулавӣ	263
Кувваи доғеаи (аз ҳам дур кунанда) электростатистикӣ	264
9.2. ТАҒЙИРӢБИИ ЭНЕРГИЯИ ТАЪСИРИ БАӢНИ МИТСЕЛЛАҲО ҲАНГОМИ БА ҲАМДИГАР НАЗДИК ОМАДАНИ ОНҲО	265
9.3. СОЛВАТАТСИЯИ ЗАРРАҲО ВА ОМИЛҲОИ УСТУВОРИИ СТРУКТУРӢ, МЕХАНИКӢ ВА ЭНТРОПИЯГИИ ОНҲО	268
9.4. КОАГУЛЯТСИЯ БО ВОСИТАИ ЭЛЕКТРОЛИТҲО	270
9.5. НАЗАРИЯИ КИНЕТИКИИ КОАГУЛЯТСИЯ	274
9.6. НАЗАРИЯҲОИ ЭЛЕКТРОЛИТИИ КОАГУЛЯТСИЯ	280
Назариyaи кимиёвии коагулятсия	280
Назариyaи адсорбсионии коагулятсия	281
Назариyaи электростатистикии коагулятсия	283
9.7. НАЗАРИЯИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ – КОАГУЛЯТСИОНИИ Б. В. ДЕРЯГИН	285
Коагулятсияи нейтрализатсионӣ	285
9.8. ҲОДИСАҲОИ ХУСУСИЕ, КИ ҲАНГОМИ КОАГУЛЯТСИЯИ ЭЛЕКТРОЛИТӢ МУШОҲИДА КАРДА МЕШАВАНД	291
Антогонизм ва синергизми электролитҳо	293
Мутобиқ шудани золҳо ба таъсири электролитҳо	294
Мухофизати зарраҳои коллоидӣ ва сенсбилизатсия	296
9.9. ГЕТЕРОКОАГУЛЯТСИЯ ВА КОАГУЛЯТСИЯ ДАР БАӢНИ КОЛЛОИДҲО	299

9.10. ТАЪСИРИ ОМИЛҲОИ ФИЗИКӢ БА ҲОДИСАИ КОАГУЛЯТСИЯ.....	301
Худ аз худ коагулятсия шудани зарраҳои коллоидӣ	301
Бо таъсири механикӣ ба амал омадани коагулятсия.....	302
Коагулятсия дар натиҷаи таъсири майдони электрикӣ	303
Коагулятсияи маҳлулҳои концентрониди ва серобкардаи коллоидӣ	304
Коагулятсия ҳангоми гарм ва сард кардани маҳлулҳои коллоидӣ	305

Фасли 10. ХОСИЯТҲОИ СТРУКТУРӢ МЕХАНИКИИ СИСТЕМАҲОИ ДИСПЕРСӢ

10.1. ХУСУСИЯТҲОИ ХОСИ ҲОСИЛШАВИИ СТРУКТУРӢ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ	309
10.2. ЧАСПАКИИ МАҲЛУЛҲОИ МУҚАРРАРӢ ВА КОЛЛОИДӢ.....	317
10.3. МУАЙЯН НАМУДАНИ ЧАСПАКИИ МОЕЪҲО	323
Усули афтидани сако	323
Усули ҷоришавии моеъҳо дар капиларҳо (найчаи сурохиаш бисёр ҳам хурд)	323
Муайян намудани часпакӣ бо ёрии вискозиметри ротатсионӣ ..	324
10.4. ВОБАСТАГИИ ЧАСПАКИИ ЭФФЕКТИВИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ АЗ СУРЪАТИ ҶОРИШАВӢ	325
10.5. ЧАСПАКИИ СТРУКТУРАВӢ	327
10.6. ХОСИЯТИ МЕХАНИКИИ СИСТЕМАҲОИ КОЛЛОИДӢ ДАР МУСТАҲКАМИИ ОНҲО ТАҶАССУМ ЁФТААСТ	331
Усули омехтакунии тангенсиалии пластинкаҳо	334
10.7. УСУЛИ ҶАРҲ ЗАНОНИДАНИ СИЛИНДР	335
Вобастагии часпакии системаҳои коллоидӣ аз концентратсияи фазаи дисперсӣ	337
Таъсири зарраҳои анизодиаметрӣ	338
Таъсири концентратсияи фазаи дисперсӣ ва солвататсия	339
Таъсири байниҳамдигарии зарраҳо	340

Фасли 11. СИСТЕМАҲОЕ, КИ МУҲИТИ ДИСПЕРСИОНИАШОН ГАЗӢ МЕБОШАД

11.1. ТАВСИФИ УМУМИИ АЭРОЗОЛҲО	342
Тавсифи аэрозолҳо	342
Андоза ва намуди зарра $-1 \cdot 10^{-5}$ см	343
Хосияти оптикӣ	345
Хосияти молекулавӣ-кинетикӣ	345
Хосияти электрикӣ	349
Устувории агрегатӣ	350
11.2. УСУЛҲОИ ҲОСИЛ КАРДАНИ АЭРОЗОЛҲО	351

Бо усули конденсатсия ҳосил кардани аэрозолҳо	351
Усули диспергатсионӣ	353
11.3. УСУЛҲОИ ВАЙРОН КАРДАНИ АЭРОЗОЛҲО	353
11.4. АҲАМИЯТИ АМАЛИИ АЭРОЗОЛҲО	358

Фасли 12. СИСТЕМАҲОЕ, КИ МУҲИТИ ДИСПЕРСИАШОН МОДДАҲОИ МОЕЪ ВА САХТ МЕБОШАНД

12.1. СУСПЕНЗИЯ	360
12.2. ЭМУЛСИЯ	361
Таснифи (классификация) эмулсия	362
Ҳолати агрегатии устувории эмулсия ва табиати эмулгаторҳо ..	364
Усулҳои ҳосил ва вайрон кардани эмулсияҳо	370
12.3. МУБАДДАЛШАВИИ ФАЗАҲОИ ЭМУЛСИЯ	372
12.4. АҲАМИЯТИ АМАЛИИ ЭМУЛСИЯ ВА ИЛОВА КАРДАНИ ЭМУЛГАТОР	374
12.5. КАФКҲО	374
Сабаби устувории кафкҳо	375
Аз ҷиҳати агрегатӣ устувор будани кафкҳо ва омилҳое, ки ба вай таъсир мекунад	376
Усулҳои ҳосил ва вайрон кардани кафкҳо.	
Аҳамияти амалии онҳо	378
12.6. СИСТЕМАҲОЕ, КИ МУҲИТИ ДИСПЕРСИАШОН МОДДАҲОИ САХТ МЕБОШАНД С/С Г/С М/С	380

Фасли 13. НИСФКОЛЛОИДҲО

Маҳлулҳои ҳақиқӣ золҳо гел	381
13.1. СОБУНҲО ВА ҲОСИЯТИ ОНҲО	382
Намакҳои сулфокислотаҳо	383
Собунҳое, ки катионҳояш ғайрӣ мебошад	384
Собунҳои ғайриионӣ	385
13.2. ҲОЛАТҲОИ СОБУНҲО ДАР МАҲЛУЛҲОИ ОБӢ	386
13.3. АҲАМИЯТИ АМАЛӢ ДОШТАНИ МАҲЛУЛҲОИ СОБУНҲО ..	392
13.4. ТАНИДҲО ВА РАНГҲО ҲАМЧУН НИСФКОЛЛОИДҲО	394

Фасли 14. ТАБИАТ ВА БАЪЗЕ ХОСИЯТҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА

14.1. МАЪЛУМОТИ УМУМӢ ДАР БОРАИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	396
Полимерҳои синтетикӣ	397
Моддаҳои калонмолекулаи ғайриорганикӣ	397
Пайвастагиҳои калонмолекулаи табиӣ	399
Моддаҳои калонмолекулаи сунъӣ	400
14.2. СИСТЕМАҲОИ ДАР МИЁНАБУДА	402

14.3. ПОЛИДИСПЕРСҲИ ВА ВАЗНИ МОЛЕКУЛАВИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	403
Усулҳои муайян намудани вазни молекулавии моддаҳои калонмолекула	405
14.4. СОХТ ВА СТРУКТУРАИ МОЛЕКУЛАҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	407
14.5. НАЗАРИЯҲОИ МАҲЛУЛҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	410
14.6. ТЕРМОДИНАМИКАИ ҲАЛШАВИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	413
14.7. БАРАМКУНИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	416
14.8. БАЪЗЕ ХОСИЯТҲОИ МАҲЛУЛҲОИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА. ҚОНУНИ РАУЛ ВА ВАЗНИ МОЛЕКУЛАВИИ ЗОҲИРИИ МОДДАҲОИ КАЛОНМОЛЕКУЛА	421
Фишори осмосӣ	424
Диффузия ва седиментатсия	427
Хосияти оптикӣ	428
Часпакӣ	431
Устувориҳои агрегатӣ	437
АДАБИЁТ	440

11.3. Ҷ
11.4. .

Фасл
МОД
12.1.
12.2.

12.3
12.4
ЭМҶ
12.5

12.
СА

Фа

13

13
13
13

д
к
1
к

Бадарға Назирмадов

КИМИЁИ КОЛЛОИДӢ

Китоби дарсӣ

Мухаррир Фаридуни Умарбек
Ороишгар Владимир Казберович

Ба чопаш 5 январи соли 2018 имзо шуд.
Формати 60×90/16. Коғази офсет. Чопи офсет.
Ќузъи чопии шартӣ 28. Адади нашр 500 нусха.

ЌДММ «Полиграф-Групп»
Ќумҳурии Тоҷикистон, 734043,
ш. Душанбе, к. Хувайдуллаева, 113.
E-mail: info@polygraph-group.tj

www.polygraph-group.tj

