

მ.რაზმაძე, ნ.აბულაძე

კოლოიდური ქიმია

მე-2 გადაშეფურცული გამოცემა

სტუ – 2017

წინასიტყვაობა

საქართველოს ტექნიკური უნივერსიტეტის ფიზიკური და კოლოიდური ქიმიის მიმართულებას კოლოიდური ქიმიის სწავლების მდიდარი გამოცდილება აქვს, რომელსაც ორმოც წელზე მეტ ხანს ხელმძღვანელობდა და კოლოიდური ქიმიის კურსს კითხულობდა ცნობილი ქართველი მეცნიერი, ქიმიის მეცნიერებათა დოქტორი, პროფესორი ბ.კანდელაკი. იგი საქართველოში კოლოიდური ქიმიის განვითარების ფუძემდებლად ითვლება.

გასული საუკუნის მეორე ნახევარში განვითარდა კოლოიდური ქიმიის მრავალი მიმართულება, მაგრამ კოლოიდური ქიმიის სასწავლო კურსში ეს ნაკლებად პოულობდა ასახვას. საგნის ტრადიციული სწავლება მეცნიერებისა და მრეწველობის მოთხოვნებს აღარ აკმაყოფილებდა. აქედან გამომდინარე, დაიწყო კურსის პროგრამის შეცვლის მცდელობა.

სახელმძღვანელოს საფუძველს წარმოადგენს კოლოიდური ქიმიის ლექციების კურსი, რომელიც უკანასკნელი 15 – 20 წლის მანძილზე იკითხება ქიმიური ტექნოლოგიისა და მეტალურგიის ფაკულტეტის სტუდენტებისათვის.

არსებული სახელმძღვანელო წარმოადგენს 2009 წელს გამოქვეყნებული სახელმძღვანელოს სტილისტურად გადამუშევრებულ ვარიანტს, სადაც გარდა ამისა გათვალისწინებულია რეცენზენტთა კონსტრუქციული შენიშვნები.

წიგნი ჩაფიქრებულია როგორც კოლოიდური ქიმიის ზოგადი კურსი ბაკალავრებისა და პროფესიული განათლების სტუდენტთათვის. მასში ყურადღება აქვს დათმობილი კოლოიდური ქიმიის ძირითად დებულებებს, რომლებიც ქმნიან საგნის შესწავლის მყარ საფუძველს.

წარმოდგენილი სახელმძღვანელო დაწერილია კოლოიდური ქიმიის კურსის მოქმედი პროგრამისა და სილაბუსის შესაბამისად და გამიზნულია ქიმიური ტექნოლოგიის, ბიოტექნოლოგიის, ეკოლოგიის, სამრეწველო ფარმაციის, ფარმაცევტული პროდუქტების ექსპერტიზის, მარკეტინგისა და მენეჯმენტის, კვების პროდუქტების ტექნოლოგიისა და ექსპერტიზის, მეტალურგიის, სამთო-გეოლოგიური სპეციალობების ბაკალავრებისათვის. სახელმძღვანელო

შეიძლება გამოიყენონ აგრეთვე ამავე სპეციალობის პროფესიული განათლების სტუდენტებმა, მაგისტრანტებმა და კოლოიდური ქიმიის საკითხებით დაინტერესებულმა სხვა პირებმაც.

სახელმძღვანელოს ავტორები დიდ მადლობას უხდიან რეცენზენტებს სასარგებლო რჩევებისა და შენიშვნებისთვის, რომლებიც გათვალისწინებულია აღნიშნულ ნაშრომში.

ავტორები

1. შესავალი

1.1. კოლოიდური ქიმიის სწავლების საგანი და ძირითადი ცნებები

კოლოიდური ქიმიის სწავლების საგანია ჰეტეროგენული, მაღალდისპერსული და მაღალმოლეკულური სისტემები, მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები და ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე მოვლენათა ზოგადი კანონზომიერების დადგენა.

ჩვენს ირგვლივ მყოფი სამყარო ძირითადად კოლოიდური სისტემებისაგან შედგება, ამიტომ კოლოიდური ქიმიის ცოდნა საჭირო და აუცილებელია. მაგალითისათვის საკმარისია მოვიყვანოთ კოსმოსური მტვერი, ღრუბლები, ბუნებრივი წყლები, გრუნტები და ნიადაგები, მცენარეული და ცხოველური სამყარო, მიკროორგანიზმები და ბოლოს თვითონ ადამიანი და მისი მოხმარების საგანთა დიდი უმრავლესობა. ამიტომ გარემოში მიმდინარე მოვლენათა და პროცესთა მიმართებაში ფიზიკური და ქიმიური კანონების გამოყენებისას აუცილებლად გათვალისწინებულ უნდა იქნას კოლოიდურ მდგომარეობაში მყოფ ნივთიერებათა განსაკუთრებული ბუნება. კოლოიდური ქიმიის კვლევის ობიექტთა ძირითადი მახასიათებელი ნიშნებია:

1. სისტემის **ჰეტეროგენულობა**, ანუ მისი **მრავალფაზიანობა**, რომელიც პირდაპირ მიუთითებს ფაზათა შორის არსებულ გამყოფ ზედაპირზე.

სწორედ ასეთი ზედაპირები და მათზე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენებია კოლოიდური ქიმიის კვლევის ერთ-ერთი უპირველესი ობიექტი. ნივთიერებათა გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე პროცესები განაპირობებენ კოლოიდური სისტემებისათვის მახასიათებელ თვისებათა დიდ უმრავლესობას. ამ მოვლენების ზოგადი კანონზომიერებების შესწავლა კი საშუალებას იძლევა წარმატებით გადაიჭრას კონკრეტული ტექნოლოგიური პრობლემები და გააზრებულად იმართოს აღნიშნულ სისტემებში მიმდინარე სხვადასხვა ქიმიური თუ ფიზიკური პროცესები.

2. **დისპერსულობა** კოლოიდურ სისტემათა მეორე ძირითადი მახასიათებელი ნიშანია და მას საკვლევი სისტემის რომელიმე

ფაზის დაქუცმაცება, დანაწევრება ან დაწვრილმანება უდევს საფუძვლად. მის დასახასიათებლად გამოიყენება **დისპერსულობის ხარისხი**, რომელიც რაოდენობრივად გვიჩვენებს თუ რამდენადაა დაწვრილმანებული ესა თუ ის ფაზა. **დისპერგირებისას** (დანაწევრებისას, დაწვრილმანებისას, დაფქვისას) მიიღება სხვადასხვა ზომის სფერული, კუბური, ცილინდრული ან საერთოდ ნებისმიერი ფორმის მქონე ნაწილაკები. თუ საკვლევი კოლოიდური სისტემა ერთიდაიგივე ზომის ნაწილაკთაგან შედგება, ასეთ სისტემას **მონოდისპერსულს** უწოდებენ, ხოლო თუ სხვადასხვა ზომის ნაწილაკთაგან - **პოლიდისპერსულს**. სიმარტივისათვის დისპერსულობის ხარისხის გასაანგარიშებლად ავიღოთ კუბური ფორმის ნაწილაკთაგან შემდგარი მონოდისპერსული სისტემა, სადაც ნაწილაკთა წიბოს ზომა a მ-ია, მაშინ ასეთი სისტემის დისპერსულობის ხარისხი ტოლია

$$D=1/a \quad (1-1)$$

(1-1)-დან გამომდინარე რაც უფრო მეტია ნაწილაკის ზომა (a), მით ნაკლებია დისპერსულობის ხარისხი (D) და პირიქით.

ფაზას, რომელიც დისპერგაციას განიცდის **დისპერსულ ფაზას** უწოდებენ, ხოლო არეს, სადაც იგია შერეული (თანაბრად განაწილებული) - **სადისპერსიო გარემოს** (არეს).

ნივთიერების დაქუცმაცებისას იზრდება როგორც მისი დისპერსულობის ხარისხი (D), ასევე მისი **გამყოფი ზედაპირის ფართობიც** (S), რომელიც ყველა არსებულ ნაწილაკთა ზედაპირული ფართობების ჯამის ტოლია (იხ. ცხრ.1).

აქვე უნდა აღინიშნოს ის ფაქტიც, რომ ცალკე აღებული დისპერსული ფაზის საერთო ზედაპირული ფართი არ იძლევა ნივთიერებათა დაქუცმაცებულობის ხარისხის სრულ სურათს, რადგან ერთი და იგივე ზედაპირული ფართი შეიძლება ჰქონდეს როგორც მაღალი დისპერსულობის ხარისხისა და მცირე მასის (m_1) მქონე ერთ ფაზას, ისე დაბალი დისპერსულობის ხარისხისა და მეტი მასის (m_2) მქონე მეორე ფაზასაც (როცა $m_2 > m_1$).

ამიტომ კოლოიდურ ქიმიაში შემოდებულია დისპერსული ფაზის **ხვედრითი ზედაპირის** (S_{Σ}) ცნება, რომელიც რაოდენობრივად მიუთითებს თუ რა ზედაპირული ფართი აქვს ერთეული მასის

ან ერთეული მოცულობის მქონე დისპერსულ ფაზას და გამოითვლება იგი შემდეგი ფორმულით:

$$S_{\text{ფ}} = S/m \quad [\text{მ}^2/\text{კგ}] \quad (1-2)$$

ან

$$S_{\text{ფ}} = S/V \quad [\text{მ}^2/\text{მ}^3] \quad (1-3)$$

სადაც V და m შესაბამისად დისპერსული ფაზის საერთო მოცულობა და საერთო მასაა.

ხვედრითი ზედაპირის სიდიდე პირდაპირპროპორციულადაა დამოკიდებული კოლოიდური სისტემის დისპერსულობის ხარისხზე. გამოთვლის გასამარტივებლად განვიხილოთ კუბური ფორმის ნაწილაკებისაგან შემდგარი მონოდისპერსული სისტემა, სადაც ნაწილაკის წიბოს ზომა a მ-ია, მაშინ მისი ზედაპირის ფართი იქნება $6a^2$, მოცულობა კი a^3 . თუ ამ მონაცემებს ჩავსვამთ (1-3) ფორმულაში მივიღებთ, რომ

$$S_{\text{ფ}} = S/V = 6a^2/a^3 = 6 \cdot \frac{1}{a} = 6D \quad (1-4)$$

ანალოგიურ შედეგს მივიღებთ სფერული ფორმის ნაწილაკთათვისაც. ნებისმიერი ფორმის ნაწილაკებისათვის კი (1-4) ფორმულა შემდეგ სახეს მიიღებს

$$S_{\text{ფ}} = kD \quad (1-5)$$

სადაც k ნაწილაკთა გეომეტრულ ფორმაზე დამოკიდებული კოეფიციენტია.

1.2. კოლოიდურ სისტემათა კლასიფიკაცია

კოლოიდური სისტემები საკვლევი ობიექტების დიდი სიმრავლით გამოირჩევიან, რომლებიც მკვეთრად განსხვავებულნი არიან ერთმანეთისაგან აგრეგატული მდგომარეობით, ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით, ორგანული ან არაორგანული წარმოშობითა და ა.შ. სწორედ ამიტომ კოლოიდური ქიმიის, როგორც მეცნიერების

ჩამოყალიბების დასაწყისშივე მწვავედ დადგა მისი კვლევის ობიექტების კლასიფიკაციის საკითხი. მრავალი მცდელობის მიუხედავად ყოვლისმომცველი კლასიფიკაცია დღემდე ჯერ კიდევ არაა შემუშავებული. ამის მიზეზად შეიძლება ჩაითვალოს კოლოიდური სისტემების თვისებებისადმი ფუნდამენტალური და ყოველმხრივი მიდგომის არ არსებობა, ანუ სხვაგვარად, აქამდე შემოთავაზებული კლასიფიკაციის ყველა მოდელი შეფასების კრიტერიუმად იყენებს კოლოიდური სისტემების ამა თუ იმ კერძო თვისებას და არა სრულ თვისებათა ჯამს (რაც ალბათ მეცნიერების განვითარების ამ ეტაპზე პრინციპულად შეუძლებელიცაა).

გავეცნოთ კოლოიდური სისტემების კლასიფიკაციის ყველაზე უფრო გავრცელებულ (პოპულარულ) მოდელს:

1. კლასიფიკაცია ნაწილაკთა ზომების მიხედვით. კლასიფიკაციის ეს მოდელი კოლოიდური სისტემების დისპერსული ფაზის ნაწილაკებს ასხვავებს გეომეტრული ზომების ანუ მათი დისპერსულობის ხარისხის მიხედვით:

- **ულტრამიკროჰეტეროგენული** კოლოიდური სისტემები ნაწილაკთა ზომებით $10^{-9} \div 10^{-7}$ მ (1-100 ნმ). აქედან გამომდინარე აღსანიშნავია, რომ ნანოტექნოლოგიაში გამოყენებული ნაწილაკთა ზომები სრულად ჯდება ულტრამიკროჰეტეროგენული კოლოიდური სისტემებისათვის დაშვებულ ნაწილაკთა ზომების ზღვარში;

- **მიკროჰეტეროგენული** კოლოიდური სისტემები ნაწილაკთა ზომებით $10^{-7} \div 10^{-5}$ მ;

- **უხეშად დისპერსული** კოლოიდური სისტემები, რომელთა ნაწილაკის ზომები იცვლება $10^{-5} \div 10^{-3}$ მ ზღვარში.

2. კლასიფიკაცია კინეტიკური და სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების მიხედვით. კლასიფიკაციის ეს მოდელი ანსხვავებს დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა სადისპერსიო გარემოში გადაადგილების შესაძლებლობას და შესაბამისად ამ სისტემის სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების ცვლილებას. არსებობს ორი ძირითადი კლასი:

- **თავისუფალდისპერსული სისტემები**, სადაც ბროუნის მოძრაობის საფუძველზე დისპერსული ფაზის ნაწილაკები თავისუფლად გადაადგილდებიან სადისპერსიო გარემოში და დიდი დროის ინტერვალში მათ შორის არ წარმოიქმნება რაიმე სახის

მტკიცე ურთიერთკავშირები. ყოველივე ამის გამო ისინი მიეკუთვნებიან **ნიუტონის სითხეების კლასს**. მაგალითად ზოლები, განზავებული ემულსიები, აეროზოლები და ა.შ.;

- **შეზღუდულდისპერსული სისტემები**, სადაც სადისპერსიო არეში დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა მოძრაობა შეზღუდულია, რადგან მათ შორის ყალიბდება საკმაოდ მტკიცე ურთიერთკავშირები, რის საფუძველზეც დისპერგირებულ ნაწილაკთაგან წარმოიქმნება *სივრცულ-სტრუქტურული ბადე*. ასეთი კოლოიდური სისტემები **ბინგამის სითხეთა კლასს** მიეკუთვნებიან. მაგალითად გელები, სუსპენზიები, პასტები, კონცენტრირებული ემულსიები და ა.შ.

3. კლასიფიკაცია სადისპერსიო გარემოსა და დისპერსული ფაზის აგრეგატული მდგომარეობის მიხედვით.

კლასიფიკაციის ეს მოდელი ყველაზე უფრო გავრცელებულია კოლოიდურ ქიმიამში და სადისპერსიო გარემოსა და დისპერსული ფაზის შემადგენელი ნივთიერებების აგრეგატულ მდგომარეობაზეა დამოკიდებული (იხ. ცხრ. 2).

ყველა ის სისტემა, სადაც დისპერსული ფაზის დაქუცმაცებულობის დონე აკმაყოფილებს კოლოიდური დონის დისპერსულობის ხარისხს, **ზოლებად** მოიხსენიება. შემდგომი მათი გრადაცია დამოკიდებულია სადისპერსიო არისა და დისპერსული ფაზის შემადგენელ ნივთიერებათა აგრეგატულ მდგომარეობაზე. მაგალითად, თხ/აირ და მყ/აირ სისტემებს **აეროზოლები** ეწოდება, თხ/თხ და მყ/თხ – **ლიოზოლები**.

სადისპერსიო არის თვისებებიდან გამომდინარე, არსებობს **ჰიდროზოლები, ორგანოზოლები** (ალკოზოლები, ეთეროზოლები) და ა.შ.

თუ დისპერსული ფაზა მყარია და სადისპერსიო გარემო თხევადი, მაშინ ასეთ მიკროჰეტეროგენულ სისტემებს **სუსპენზიები** ეწოდება, მაღალკონცენტრირებულ სუსპენზიებს – **პასტები**, სისტემებს თხ/თხ კი **ემულსიებს** უწოდებენ და ა.შ.

ცხრილი 2

სადისპერსიო გარემო	სადისპერსიო ფაზა	აღნიშვნა	სისტემის დასახელება და მაგალითები
მყარი	მყარი	მც/მც	მყარი, ჰეტეროგენული სისტემები: მინერალები, შენადნობები, სიტალები, ბეტონი, კომპოზიციური მასალები.
	თხევადი	თხ/მც	კაპილარული სისტემები: სითხე ფლოვან ტანებში, ნიადაგი, გრუნტი
	აირი	აირი/მც	ფლოვან ტანები: ცეოლიტები
თხევადი	მყარი	მც/თხ	სუსპენზიები და ზოლები: საწარმოო სუსპენზიები, პულპები, პასტები, შლამები, შლიკერები.
	თხევადი	თხ/თხ	ემულსიები: ბუნებრივი ნავთობი, სხვადასხვა სახის საცხი საშუალებები, რძე.
	აირი	აირი/თხ	აეროემულსიები და ქაფები: ხანძარსაწინააღმდეგო, ფლოტაციური, საკონდიტრო და საპნის ქაფები.
აირი	მყარი	მც/აირი	აეროზოლები: მტკვერი, ბოლი, წვრილდისპერსული ფხვნილები.
	თხევადი	თხ/აირი	აეროზოლები: ღრუბელი, ბურუსი.
	აირი	აირი/აირი	კოლოიდური სისტემების მიღება შეუძლებელია.

4. კლასიფიკაცია დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს მოლეკულათა ურთიერთქმედების ხასიათის მიხედვით. მიღებულია, რომ დისპერსული სისტემების დიდი უმრავლესობა იყოფა ორ ჯგუფად - **ლიოფილურ** და **ლიოფობურ** სისტემებად.

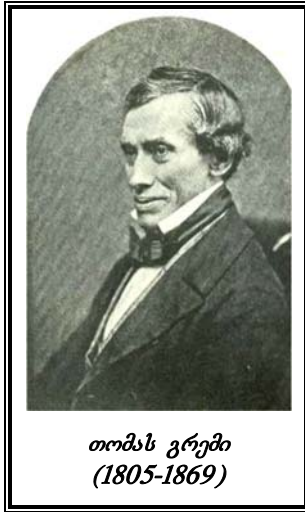
ლიოფილურ სისტემებში დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს შორის არსებულ გამყოფ ზედაპირზე მცირეა ენერგეტიკული ბარიერი, შესაბამისად იზრდება მათ შორის აქტიური ურთიერთქმედების ხარისხი, რაც ხშირ შემთხვევაში თავისუფალი ზედაპირული ენერჯის შემცირების ფონზე თავისთავად მიმდინარეობს და განაპირობებს ასეთი სისტემების მაღალ თერმოდინამიკურ და აგრეგატულ მდგრადობას. ლიოფილური სისტემები წყლიანი სადისპერსიო არით **ჰიდროფილურ** სისტემებად მოიხსენიებიან. მაგალითად ცილების, ჟელატინის, სახამებლის კოლოიდური სისტემები და ა.შ.

ლიოფილური სისტემების დიდი უმრავლესობა ან თავისთავად მიიღება ან ასეთი სისტემების მისაღებად ძალზე მცირე ენერჯის დახარჯვას საჭირო.

ლიოფობურ სისტემებში კი ყველაფერი პირიქითაა, მაღალია გამყოფ ზედაპირზე ფაზათა შორის ენერგეტიკული ბარიერი, რაც ხელს უშლის დისპერსული ფაზისა და გარემოს ნივთიერებათა ურთიერთქმედებასა და თავისუფალი ზედაპირული ენერჯის შემცირებას. ამის გამო ისინი თერმოდინამიკურად და აგრეგატულად არამდგრადნი არიან და საჭიროებენ სპეციალურ, ზედაპირულად აქტიურ დანამატებს (*სტაბილიზატორებს*). **სტაბილიზატორები** განთავსდებიან რა დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს შორის გამყოფ ზედაპირზე, ასრულებენ გარდამავალი შრის

(*ბუფერის*) როლს. ისინი თავისუფლად ურთიერთქმედებენ კოლოიდური სისტემის შემადგენელ კომპონენტებთან, ამცირებენ რა ამით თავისუფალ ზედაპირულ ენერჯიას და ზრდიან კოლოიდური სისტემის მდგრადობას. ლიოფობური სისტემები წყლის სადისპერსიო გარემოთი **ჰიდროფობურ** სისტემებად მოიხსენიებიან. მაგალითად, ყველა სახის წყალშემცველი აეროზოლი, ქაფი, მრავალი სახის ემულსია, სუსპენზია და ა.შ.

1.3. კოლოიდური ქიმიის განვითარების ისტორიული ეტაპები



კოლოიდურმა ქიმიამ, როგორც ქიმიური მეცნიერების დამოუკიდებელმა ნაწილმა, ჩამოყალიბება XIX საუკუნის 60-იანი წლების დასაწყისიდან დაიწყო, როცა ნათლად და კონკრეტულად გამოიკვეთა მისი კვლევის ძირითადი ობიექტები და მეთოდები. ეს მოვლენა დაკავშირებულია ინგლისელი მეცნიერის **თომას გრემის** სახელთან, მაგრამ კოლოიდურ სისტემებს მანამდეც არაერთხელ მიუქცევია კაცობრიობის დიდ მოაზროვნეთა და მეცნიერთა ყურადღება.

კოლოიდურ მდგომარეობაში მყოფი ნივთიერებების აღწერა პირველად

არისტოტელესა და შუა საუკუნეების რიგ ალქიმიკოსთა ნაშრომებში გვხვდება.

შემდგომ **მ. ლომონოსოვმა** შეისწავლა ოქროს ზოლები წყალსა და მინებში (1751 წ.), **თ. ლოვიცმა** აღმოაჩინა და შეისწავლა აღსორბციის მოვლენა ხსნარებიდან ნახშირის ზედაპირზე (1789 წ.), **ფ. რეისმა** აღმოაჩინა თიხურ სუსპენზიებში ელექტროფორეზისა და ელექტროოსმოსის მოვლენები (1809 წ.), **ბერცელიუსმა** 1824-34 წლებში შეისწავლა და აღწერა უხსნადი ნაერთების სუსპენზიები, **ფ. სელმი** 1845 წ. აქვეყნებს ჭეშმარიტ და ფსევდო ხსნარების თვისებების აღწერას და ა.შ.

1861 წლიდან გამოჩნდა თომას გრემის სამეცნიერო ნაშრომები, სადაც იგი არაორაზროვნად მიუთითებს სრულიად განსხვავებული თვისებების მქონე ახალი კლასის - **კოლოიდურ სისტემათა** შესწავლის აუცილებლობაზე. გრემმა აღმოაჩინა და შეისწავლა კოლოიდური სისტემების გასუფთავების ხერხი - **დიალიზი** და პირველად სწორედ მან შემოიღო მეცნიერებაში ტერმინი

კოლოიდი (რაც ბერძნულიდან თარგმნით წებოსმაგვარს, წებოვანს ნიშნავს).



გრემის პარალელურად კოლოიდურ სისტემებს სწავლობდა რუსი მეცნიერი **ბორშჩოვი**, რომელმაც მართებულად განსაზღვრა ზოლთა წარმოშობის არსი. იგი აღნიშნავდა, რომ კოლოიდურ “ხსნარებში” არ მიმდინარეობს “ნამდვილი” გახსნის პროცესი და რომ სადისპერსიო არეში დისპერსული ფაზა ფაქტიურად უხსნადია.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ 1907 წელს **ვ. ოსტვალდის** ძალის-

ხმევით გამოიცა პირველი სამეცნიერო-საწარმოო ჟურნალი კოლოიდურ ქიმიამი **“Zeitschrift für Chemie und Industrie der Kolloide”** (“კოლოიდების ქიმიისა და ინდუსტრიის ჟურნალი”), რომელსაც შემდგომში ეწოდა **“Kolloide Zeitschrift”** (“კოლოიდური ჟურნალი”). ამ ჟურნალმა ძალიან დიდი ბიძგი მისცა კოლოიდური ქიმიის, როგორც მეცნიერების ცალკე დარგის ჩამოყალიბებისა და განვითარების საქმეს.

XIX საუკუნის დასასრულსა და XX საუკუნის დასაწყისში ფიზიკასა და ფიზიკურ ქიმიამი შესრულებულ იქნა მთელი რიგი ფუნდამენტური სამუშაოებისა, რომელთაც დიდი გავლენა მოახდინეს კოლოიდური ქიმიის განვითარებაზე.

ასეთ სამუშაოთა რიცხვს მიეკუთვნება **ლაპლასის კაპილარობის თეორია** (1806 წ.), **რელეის შუქის განბნევის თეორია** (1871 წ.), **ჯიბსის ზედაპირულ მოვლენათა თეორია** (1879 წ.), **აინშტაინისა და სმოლუხოვსკის ბროუნის მოძრაობის თეორია** (1905-1906 წ.), **ზიგმონდის ულტრამიკროსკოპი** (1903 წ.), **სმოლუხოვსკის კოაგულაციის კინეტიკის თეორია** (1916 წ.), **ლენგმიურის ადსორბციისა და ზედაპირული მონომოლეკულური ფენების თეორია** (1917 წ.), **ჰელმჰოლცის, კვინკესა და რეისის ნაშრომები ზედაპირული ელექტრული მოვლენების შესახებ** (1870-80 წ.),

გუის, ჩეპმენისა და შტერნის ორმაგი ელექტრული შრის თეორია (1910-24 წ.) და სხვა მრავალი.

კოლოიდური ქიმიის განვითარების შემდგომი ეტაპი დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა ზომებისა და კოლოიდური სისტემის ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებათა შორის არსებული კანონზომიერების შესწავლა იყო. XX საუკუნის დასაწყისში ამ მიმართულების პიონერები **ოსტვალდი** და **ვეიმარნი** იყვნენ.

კოლოიდური ქიმიის განვითარების საქმეში წარუშლელი კვალი დატოვეს ისეთმა მეცნიერებმა, როგორებიც იყვნენ **პერენი**, **სვედბერგი**, **ფრეინდლიხი**, **ცვეტი**, **შილოვი**, **დუმანსკი**, **პესკოვი**, **რებინდერი**, **კარგინი**, **დერიაგინი** და სხვანი.

I თავის ძირითადი დასკვნები

1. კოლოიდური ქიმიის სწავლების საგანია ჰეტეროგენული მაღალდისპერსული და მაღალმოლეკულური სისტემები, მათში მიმდინარე ზედაპირული მოვლენებისა და პროცესების ზოგადი კანონზომიერებანი და მათი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

2. კოლოიდური სისტემების ძირითადი ნიშნებია:

- ჰეტეროგენულობა;
- მაღალდისპერსულობა.

3. კოლოიდური სისტემების კლასიფიკაციის ძირითადი მოდელებია:

- კლასიფიკაცია ნაწილაკთა ზომებით;
- კლასიფიკაცია კინეტიკური და სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებებით;
- კლასიფიკაცია დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს შემადგენელ ნივთიერებათა ურთიერთქმედების ხასიათით;
- კლასიფიკაცია სადისპერსიო გარემოსა და დისპერსული ფაზის აგრეგატული მდგომარეობით.

4. კოლოიდურმა ქიმიამ, როგორც ქიმიური მეცნიერების დამოუკიდებელმა ნაწილმა, ჩამოყალიბება XIX საუკუნის 60-იანი წლების დასაწყისიდან დაიწყო, როცა კონკრეტულად გამოიკვეთა მისი კვლევის ძირითადი ობიექტები და მეთოდები.

2. ზედაპირული მოვლენები კოლოიდურ სისტემებში

ჰეტეროგენულობა კოლოიდური სისტემების ერთ-ერთი მთავარი მახასიათებელი თვისებაა, ამიტომ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება ფაზათა შორის გამყოფ ზედაპირს, მის სიდიდეს, სტრუქტურასა და მასზე მიმდინარე სხვადასხვა სახის ქიმიურ თუ ფიზიკურ მოვლენებს, რომელთაც შემდეგ *ზედაპირულ მოვლენებად* მოვიხსენიებთ.

აქედან გამომდინარე, კოლოიდური ქიმიის კურსის დანარჩენი საკვანძო საკითხების შემცენების გასამართივებად ლოგიკური იქნება თუ ჯერ ზედაპირული მოვლენების განხილვაზე შევჩერდებით.

2.1. ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ჭარბი თავისუფალი ენერგია და ზედაპირული დაჭიმულობა

მაღალდისპერსული, ჰეტეროგენული სისტემების შესწავლისას, კოლოიდური ქიმიის კვლევის ობიექტების სპეციფიკური თავისებურებებიდან გამომდინარე, ძირითადი მნიშვნელობა ფაზათა შორის გამყოფ ზედაპირს, მის სტრუქტურულ თავისებურებებსა, და აქედან გამომდინარე, მასზე მიმდინარე სხვადასხვა ზედაპირულ მოვლენას მიენიჭება.

ნივთიერების კოლოიდურ ზომებამდე დაქუცმაცებისას შესრულებული მუშაობა იხარჯება ძირითადად მოლეკულათშორისი ბმებისა და კავშირების გაწყვეტაზე, რაც თავის მხრივ იწვევს ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე გაწყვეტილ-გაუჯერებელი ბმების დაგროვებასა და მათ ზარჯზე გაუჯერებელი ენერგეტიკული ველის წარმოქმნას. ეს თავის მხრივ განაპირობებს ჭარბი ზედაპირული ენერგიის არსებობას ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე. თუ გავითვალისწინებთ კოლოიდური სისტემების ზედაპირული ფართის კოლოსალურ სიდიდეებს (იხ. ცხრ. 1), მაშინ ნათლადაა წარმოსადგენი, თუ რა სიდიდის თავისუფალ ზედაპირულ ენერგიასთან გვაქვს საქმე.

აქედან გამომდინარე, *კოლოიდურ მდგომარეობაში მყოფ ნივთიერებებს ბევრად უფრო მაღალი თავისუფალი ენერგია გააჩნიათ და შესაბამისად, ბევრად უფრო აქტიურნი და თერმოდინამიკურად მეტად არასტაბილურნი არიან იგივე შედგენილობისა და მასის,*

მაგრამ დაბალი დისპერსულობის ხარისხის მქონე ნივთიერებებთან შედარებით.

სწორედ თავისუფალი ენერგიის სიჭარბე და მისი მინიმიზაციის შეუძლებლობა განაპირობებს *ლიოფობური კოლოიდური სისტემების აგრეგატულ და კინეტიკურ არასტაბილურობას (უმდგრადობას)*.

კოლოიდური სისტემების ამ თავისებურებიდან გამომდინარე, კოლოიდურ ზომებამდე დაქუცმაცებულ ნივთიერებას თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის შემცირების ხარჯზე შეუძლია:

- ა) სადისპერსიო გარემოდან მიიზიდოს მასში გახსნილი იონები ან მოლეკულები (*აღსორბცია*);
- ბ) თვითონ სადისპერსიო არის მოლეკულები (*სოლვატაცია*);
- გ) დისპერსული ფაზის მეზობელი ნაწილაკები (*კოაგულაცია*).

ყოველი ამ პროცესის შემდეგ კოლოიდური სისტემა გადადის შედარებით უფრო ენერგეტიკულად სტაბილურ მდგომარეობაში.

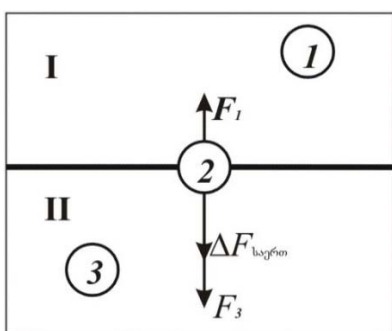
რადგან ჭარბი ენერგია განაწილებულია ფაზათა შორის გამყოფ ზედაპირზე, შესაბამისად მისი სიდიდე ძირითადად განპირობებულია თვით ამ ზედაპირის სტრუქტურითა და ფორმით, დისპერსულობის ხარისხით, დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს ქიმიური შემადგენლობით, მათ შორის ურთიერთქმედების სახითა და სიდიდით. ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, ძალიან საინტერესო იქნება კოლოიდურ სისტემებში გამყოფი ზედაპირის ჩამოყალიბების პროცესის უფრო დეტალური აღწერა და გაანალიზება.

გამყოფი ზედაპირი ყალიბდება მაშინ, როცა სისტემაში არსებობს ორი ან მეტი ფაზა. სწორედ მათი შემადგენლობა და სტრუქტურა განაპირობებს გამყოფი ზედაპირული შრის სტრუქტურის ჩამოყალიბებასა და მასზე მიმდინარე პროცესების რაობას.

სიმარტივისათვის განვიხილოთ ერთკომპონენტური მაგრამ ორფაზიანი სისტემა “*აირი-სითხე*” (*მაგალითისათვის, “წყლის ორთქლი-წყალი*”). თხევად და აირად ფაზებში წყლის მოლეკულათა მოძრაობის უნარი ფაქტიურად შეუზღუდავია, მაგრამ მათ გამყოფ ზედაპირზე გარდა მოლეკულათა მუდმივი და თავისუფალი გადაადგილებისა, განუწყვეტლად მიმდინარეობს *აორთქლებისა და კონდენსაციის* პროცესებიც. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, აღნიშნული

სისტემის გამყოფი ზედაპირი მუდმივ ტრანსფორმაციაში (განახლებაში) და ამიტომ მასზე მოლეკულების შეყოვნების დრო, სხვაგვარად რომ ვთქვათ, მოლეკულათა დაყოვნების ხანგრძლივობა ძალზედ მცირეა და წყლის მოლეკულებისათვის იგი $\sim 10^{-7}$ წამს შეადგენს. სწორედ ამის საფუძველზე წარმოიქმნება **ზედაპირული შრე (ფენა)**, რომლის სისქე ხშირად კონდენსირებული ფაზის რამდენიმე მოლეკულის დიამეტრთა ჯამის ტოლია. ასეთი ფენის სიმკვრივე იცვლება წყლის სიმკვრივიდან წყლის ორთქლის სიმკვრივემდე. კონდენსირებული ფაზის მოლეკულების მაღალი ძვრადობის გამო მისი ზედაპირი ერთნაირად მკვრივი, სწორი, სრიალა და აქედან გამომდინარე **ექვიპოტენციალურია**, ანუ მისი ზედაპირის ყველა უბანი ენერგეტიკულად თანაბარია.

თვალსაჩინოებისათვის ნახ.2.1-ზე მოცემულია ერთკომპონენტური და ორფაზიანი სისტემის “წყალი-წყლის ორთქლის” გამყოფი



ნახ.2.1. “წყალი-წყლის ორთქლის” სისტემის გამყოფი ზედაპირი

ზედაპირი. განვიხილოდ სხვადასხვა ადგილზე მყოფ წყლის მოლეკულაზე მოქმედი ძალები.

(1) მოლეკულა წყლის ორთქლშია (1), რომელზეც ყოველი მხრიდან სიმეტრიულად მოქმედებენ აირად ფაზაში მყოფი იგივე სახის მოლეკულები, ამიტომ მათი ურთიერთქმედების ძალთა ტოლქმედი ნულის ტოლია, რის გამოც (1) მოლეკულა

წონასწორულ მდგომარეობაში იმყოფება. ანალოგიური მდგომარეობაა თხევად ფაზაში მყოფი (3)-ე მოლეკულისათვისაც, მაგრამ აქვე უნდა დავსძინოთ, რომ რადგან წყლის სიმკვრივე ბევრად აღემატება თავისივე ორთქლის სიმკვრივეს, მე-(3) მოლეკულაზე გარეგანი ზემოქმედება რაოდენობრივად უფრო მაღალი იქნება, თუმცაღა აქაც მოქმედ ძალთა სიმეტრიულობის გამო მათი ტოლქმედი ძალა ნულის ტოლია და მე-(3) მოლეკულაც წონასწორულ მდგომარეობაში იმყოფება.

აბსოლუტურად განსხვავებული მდგომარეობაა ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე არსებულ (2)-ე სახის მოლეკულათათვის, რომელთა ზედაპირის ერთი ნაწილი აირად, ხოლო მეორე კი თხევად ფაზებთანაა შეხებაში. წყლისა და წყლის ორთქლის სიმკვრივეთა დიდი სხვაობის გამო მე-(2) სახის მოლეკულები არასიმეტრიულ ძალთა ზემოქმედების ზონაში არიან მოქცეულნი. ისინი აირადი ფაზიდან ბევრად უფრო მცირე ზემოქმედებას განიცდიან, ვიდრე თხევადი ფაზიდან და შესაბამისად მათზე მოქმედი ძალების ტოლქმედი ($\Delta \bar{F}$) არაა ნულის ტოლი, იგი გამყოფი ზედაპირის პერპენდიკულარულია და თხევადი ფაზის სიღრმისკენაა მიმართული. ეს ძალა გამყოფ ზედაპირზე მოხვედრილ ყველა მოლეკულას გადაადგილებს ფაზის სიღრმისაკენ. აქედან გამომდინარე, ძალთა ტოლქმედი ($\Delta \bar{F}$) ხელს უწყობს ფაზათა შორის არსებული გამყოფი ზედაპირის ფართის მაქსიმალურად შემცირებასა და მოცულობის მინიმიზაციას, რაც თავის მხრივ ზრდის საკვლევი ნივთიერების თხევადი ფაზის შინაგან წნევას. სწორედ ესაა ფაზათა შორის გამყოფი ზედაპირის არსებობისა და მისი “სიცოცხლის უნარიანობის” ძირითადი არსი.

რაც შეეხება მყარი ფაზის შემცველ კოლოიდურ სისტემებში არსებულ გამყოფ ზედაპირს, აქ რადიკალურად საწინააღმდეგო პროცესებთან გვაქვს საქმე. მყარი ფაზის მოცულობაში ძალიან შეზღუდულია მოლეკულათა ან ატომთა მოძრაობა, ამიტომ გამყოფი ზედაპირის ფორმა და სტრუქტურა ფაქტიურად უცვლელია, მასზე არსებულ მოლეკულათა დაყოვნების დიდი ხანგრძლივობის გამო (მაგალითად, ვოლფრამის ზედაპირზე მისი ატომების დაყოვნების ხანგრძლივობა $\approx 10^{32}$ წამია). რაც უფრო მაღალია მყარი ნივთიერების ორთქლადქცევის ტემპერატურა, მით უფრო დიდია მის გამყოფ ზედაპირზე მოლეკულათა ან ატომთა დაყოვნების ხანგრძლივობა.

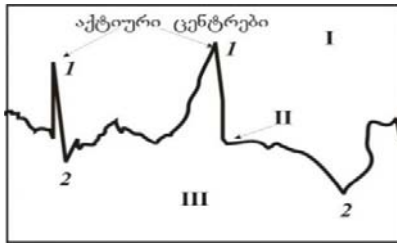
აქედან გამომდინარე, სისტემებში “აირი(სითხე)-მყარი”, გამყოფი ზედაპირის არსებობას, მის ფორმასა და თვისებებს ძირითადად მყარი ფაზა განაპირობებს.

დაფქვისას (დისპერგირებისას, დაქუცმაცებისას) მისი ზედაპირის რელიეფის მიღებული ფორმა კრისტალურ მესერში ატომებს

(მოლეკულების ან იონების) შორის არსებულ წონასწორულ მდგომარეობაზეა დამოკიდებული.

ნახ.2.2-ზე I - თხევადი ან აირადი ფაზაა, II - გამყოფი ზედაპირი, ხოლო III - მყარი ფაზაა, 1 - სითხის (აირის) გარემოში მყარი ფაზის უსწორმასწორო პიკისებრი ცენტრებია, 2 კი პირიქით. მყარი ფაზის ზედაპირზე არსებული ატომების ფაქტიური უძრავობა აყალიბებს გამყოფი ზედაპირის პროფილს, ამიტომ ჩვენი ყურადღება სწორედ ამ უკანასკნელზე გამახვილდება. ისინი ძირითადად სხვადასხვა სიგლუვის პიკებია, რომლებიც თხევად ფაზაში საკმარის მანძილზე არიან შეჭრილი და ამიტომ მათ წვეროზე მოთავსებული მყარი ფაზის ატომები გარემოსაგან უფრო მეტ ზემოქმედებას განიცდიან ვიდრე თავისივე ფაზის ატომებისაგან.

აქედან გამომდინარე, გამყოფი ზედაპირის ასეთ უბნებზე განლაგებულ მყარი ფაზის ნაწილაკებზე მოქმედი ძალების ტოლქმედი ძლიერ განსხვავებულია ნულისაგან. ამას ისიც ემატება, რომ მყარი ფაზის დაქუცმაცებას თან სდევს კრისტალური მესრის



ნახ. 2.2. “აირი(სითხე)-მყარი” სისტემაში გამყოფი ზედაპირის რელიეფი

რღვევა და მოლეკულათა შიგნით ქიმიური ბმების წყვეტა, რაც თავის მხრივ დაუკომპენსირებელი, თავისუფალი ენერგეტიკული გელის წარმოქმნასა და მის გაძლიერებას უწყობს ხელს.

ამიტომაც მყარი ფაზის ზედაპირის ყოველი უბანი ენერგეტიკულად არათანაბარი, რაც თავის მხრივ

ასეთი სახის ზედაპირზე მიმდინარე ფიზიკურ-ქიმიურ მოვლენათა მრავალ თავისებურებას განაპირობებს.

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე, თავისუფალი ზედაპირული ენერგია ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ფართის პირდაპირპროპორციულია და მუდმივი ტემპერატურისა და წნევის პირობებში იგი ჯიბის თავისუფალი ენერგიის ტოლია

$$G = \sigma \quad (2-1)$$

სადაც G – ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ჯიბის თავისუფალი ენერგია, S – გამყოფი ზედაპირის ჯამური ფართი, ხოლო σ კი **ზედაპირული დაჭიმულობა**. (2-1) ფორმულიდან გამოდის, რომ

$$\sigma = \frac{G}{S} \quad (2-2)$$

ზედაპირული დაჭიმულობა ფაზათა შორის გამყოფი ზედაპირის თავისუფალი ენერგიის ინტენსიურობის ფაქტორია და გამოწვეულია ფაზათა ზედაპირზე არსებული მოლეკულათშორისი ძალების არაკომპენსირებული ძალოვანი ველით. სხვაგვარად კი იგი ფაზათა შორის გამყოფი ზედაპირის ერთეულ ფართზე არსებული თავისუფალი ენერგიის ტოლფასია [ჯ/მ²].

ნივთიერებებს, რომლებიც გამყოფ ზედაპირზე კონცენტრირდებიან და იწვევენ ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებას, **ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს (ზან)** უწოდებენ. ტიპური **ზან**-ებია ისეთი ორგანული ნაერთები რომელთა მოლეკულები ერთდროულად შეიცავს როგორც არაპოლარულ - *ლიოფობურ* (ნაჯერი ნახშირწყალბადური ჯაჭვი), ისე პოლარულ – *ლიოფილურ*, COOH , OH ან უჯერი ნახშირბადური ბმების ფუნქციურ ჯგუფებს. **ზან-ებში პირველების არსებობა განაპირობებს მათ კარგ ხსნადობას არაპოლარულ გამხსნელებში, ხოლო მეორენი კი ხელს უწყობენ პოლარულ გამხსნელებში ხსნადობის ზრდას.** სწორედ ამიტომ **ზან-ებს გამყოფი ზედაპირის ორივე მხარესთან გარკვეული ურთიერთქმედების უნარი ახასიათებთ, ამცირებენ რა ამით ფაზათშორის დაჭიმულობას, ისინი ჰეტეროგენულ სისტემებში ენერგეტიკული ბუფერის როლში გვევლინებიან.**

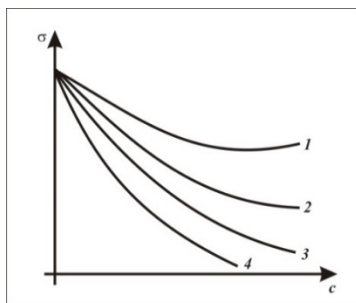
ზან-ების აქტიურობის დახასიათებას ლიოფობურ-ლიოფილური ბალანსით ადგენენ, რომელიც მათი ქიმიური სტრუქტურიდან გამომდინარე ლიოფილური და ლიოფობური დაჯგუფებების მოლური მასების თანაფარდობის რიცხვითი სიდიდით დგინდება. ამ თანაფარდობას **გრიფიტის რიცხვი** ეწოდება და რაც უფრო მეტია იგი, მით უფრო მეტია ლიოფილურ დაჯგუფებათა მოლების რაოდენობა **ზან**-ში და პირიქით.

XIX საუკუნის 80-იან წლებში **ტრაუბემ** შეისწავლა ჰეტეროგენული სისტემების ზედაპირულ დაჭიმულობაზე ერთი ჰომოლოგიური ჯგუფის ნაჯერი ორგანული მჟავების ზემოქმედება. კვლევა-

ძიებამ აჩვენა, რომ სუფთა მდგომარეობაში მყოფ ორგანულ მჟავებს თითქმის ერთნაირი ზედაპირული დაჭიმულობა აქვთ და რომ მათ ნახშირწყალბადურ ჯაჭვში ყოველი CH₂-ჯგუფის ჩამატებისას მჟავების ზედაპირული აქტიურობა ≈3,2-ჯერ იზრდება (იხ. ნახ. 2.3), რასაც კოლოიდურ ქიმიამი ხშირად **ტრაუბეს წესის** სახელით მოიხსენიებენ.

ჩატარებული კვლევების საფუძველზე **შიშკოვსკიმ** მოგვცა ემპირიული განტოლება, რომელიც კავშირს ამყარებს ზან-ის კონცენტრაციასა და ზედაპირული დაჭიმულობის ცვლილებას შორის, რომელსაც **შიშკოვსკის ფორმულას** უწოდებენ:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = a \ln(1 + bc) \quad (2-3)$$



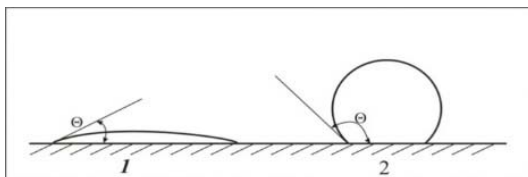
ნახ.2.3. წლის ზედაპირული დაჭიმულობის დამოკიდებულება მასში გახსნილი ნაჯერი ორგანული მჟავების კონცენტრაციაზე. 1) ჭიანჭველმჟავა, 2) ძმარმჟავა, 3) პროპიონმჟავა, 4) ერბომჟავა.

σ₀ და σ შესაბამისად სუფთა გამხსნელისა და ხსნარის ზედაპირული დაჭიმულობებია, c ზან-ის კონცენტრაციაა, a – კონსტანტაა, რომელიც დამოკიდებული არაა გახსნილი ნივთიერების რაობაზე, b კონსტანტა კი ინდივიდუალურია და ახასიათებს ყველა გახსნილ ნივთიერებათა ზედაპირულ აქტიურობას. მას ხშირად **ხვედრით კაპილარულ აქტიურობასაც** კი უწოდებენ.

2.2. დასველების მოვლენა ჰეტეროგენულ სისტემებში

ორი სხვადასხვა ფაზის მოლეკულათა ურთიერთქმედების შესწავლის მაგალითად ავიღოთ თხევადი ფაზის წვეთისა და მყარი ფაზის ზედაპირის ურთიერთქმედება (ანალოგიური პროცესები შეიძლება განხილულ იქნას სისტემაში “სითხე - სითხე”). *თუ*

თხევადი ფაზის მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალა ბევრად ნაკლებია მყარი და თხევადი ფაზების მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალაზე, მაშინ სითხე თანაბრად გაიშლება მყარი ფაზის ზედაპირზე, რასაც **დასველების მოვლენას** უწოდებენ. იგი მანამდე მიმდინარეობს, სანამ სითხე არ დაფარავს მყარი ფაზის მთლიან ზედაპირს, ან სანამ სითხის ზედაპირული ფენა

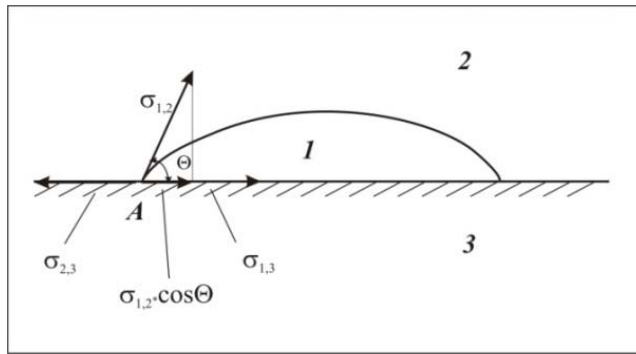


ნახ.2.4. არასრული დასველების სხვადასხვა შემთხვევები:
1 – როცა $\theta < 90^\circ$ და 2 - როცა $\theta > 90^\circ$

მონომოლეკულური არ გახდება. ასეთი ხარისხის დასველებას **სრული დასველება** ეწოდება. მისი თვალსაჩინო მაგალითია წყლის წვეთის მიერ მინის განცხიმული ზედაპირის დასველება. თუ თხევადი ფაზის მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალა ბევრად მეტია მყარი და თხევადი ფაზების მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედების ძალაზე, მაშინ ზედაპირზე სითხის გაშლა აღარ მოხდება. ასეთ დროს იგი შეიკვრება და დედამიწის მიზიდულობის ძალა რომ არ ყოფილიყო გასათვალისწინებელი სრულ სფერულ ფორმას მიიღებდა. მაგალითისათვის გამოდგება არამეტალურ ზედაპირებზე ვერცხლისწყლის წვეთის თითქმის სფერული ფორმა მიუხედავად მისი მაღალი ხვედრითი წონისა, რომელიც წვეთის გაშლას ცდილობს.

დასველების ხარისხის შესაფასებლად დასველების კუთხის θ სიდიდეა მიღებული, რომელიც ყოველთვის სითხის მხრიდან აითვლება. ნახ. 2.4-ზე ნაჩვენებია სხვადასხვა დასველების კუთხის და ე.ი. სხვადასხვა დასველების სიდიდის მქონე ორი შემთხვევა, სადაც სითხე (1) ბევრად უფრო კარგად ასველებს მყარ ზედაპირს ვიდრე მე-(2) სითხე.

სითხის მიერ მყარი ზედაპირის დასველების მოვლენა შეიძლება ავხსნათ, როგორც ზედაპირულ დაჭიმულობათა ძალების



ნახ.2.5. დასველების კუთხესა და ზედაპირულ დაჭიმულობას შორის დამოკიდებულება, სადაც 1 - სითხე, 2 - აირი და 3 - მყარი ფაზებია

რეზულტანტიური მოქმედების შედეგი. განვიხილოთ ეს მოვლენა არასრული დასველების შემთხვევისათვის, რომელიც ნახ.2.5-ზეა ნაჩვენები.

A წერტილში ერთდროულად თავს იყრის სამი სხვადასხვა ფაზა. იუნგის კანონის თანახმად, მათ შორის წონასწორობა დამყარდება მხოლოდ მაშინ, როცა ერთმანეთს გააწონასწორებს დასველების ზედაპირის პერიმეტრის ყოველ სანტიმეტრზე მოქმედი სამი, სხვადასხვა ბუნების მქონე ზედაპირული დაჭიმულობის ძალა, როგორებიცაა: ა) ზედაპირული დაჭიმულობის ძალა მყარ და აირად ($\sigma_{2,3}$), ბ) მყარ და თხევად ($\sigma_{1,3}$) და გ) თხევად და აირად ($\sigma_{1,2}$) ფაზათა შორის. აღნიშნულ ძალთა წონასწორობის პირობა კი იუნგის განტოლების მეშვეობით გამოისახება

$$\sigma_{2,3} = \sigma_{1,3} + \sigma_{1,2} \cos \theta \quad (2-4)$$

საიდანაც

$$\cos \theta = B = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} \quad (2-5)$$

$\cos \theta$ -ს ადპეზიური პროცესების რაოდენობით შესაფასებლად იყენებენ და ამიტომ მას **დასველების ხარისხს** უწოდებენ. იგი იცვლება $+1 \div -1$. როცა $\theta=0$ მაშინ $B = +1$ (სრული დასველება), ხოლო როცა $\theta=180^\circ$ მაშინ $B = -1$ (სრული არდასველების

შემთხვევა). აქედან გამომდინარე, რაც უფრო ნაკლები ძალა იმოქმედებს თხევადი და მყარი ფაზის მოლეკულებს შორის მით მეტი იქნება დასველების ხარისხი, ამიტომ, როგორც წესი, *მცირე ზედაპირული დაჭიმულობის მქონე* $[(2\div 3) \cdot 10^{-6} \text{ ჯ/მ}^2]$ *არაპოლარული სითხეები* (მაგ. *ნახშირწყალბადები*) *კარგად ასველებენ მყარი ფაზის ზედაპირებს*. სითხის წვეთის მიერ მყარი ნივთიერების ზედაპირის დასველებული ფართის სიდიდე დამოკიდებულია ურთიერთმოქმედ ფაზებს შორის წონასწორობისას ზედაპირული ენერჯიის მინიმუმაციის პრინციპზე, *ანუ ორი სითხიდან მყარი ფაზის ზედაპირს უფრო კარგად ის სითხე ასველებს, რომელიც ზედაპირზე გაშლისას უფრო მეტად ამცირებს ზედაპირულ ენერჯიას*. შესაბამისად ასეთი პროცესის მიმდინარეობისას ადგილი აქვს *ექვივალენტური რაოდენობის სითხოს გამოყოფას*. ე.ი. დასველების მოვლენა *ევ ზოთერმული პროცესია*. დასველებისას ფართის ყოველ 1 სმ^2 -ზე გამოყოფილ სითხოს რაოდენობას *დასველების სითხო* ეწოდება. რიგ შემთხვევებში, როცა დასველების კუთხის განსაზღვრა შეუძლებელია (მაგ. ფხვნილების სითხით დასველებისას), იგი შეიძლება B სიდიდის სანაცვლოთ, დასველების ხარისხის შესაფასებლად იქნას გამოყენებული.

ტემპერატურის მომატებასთან ერთად დასველების სითხო მცირდება, რაც იმაზე მიგვანიშნებს, რომ ეს უკანასკნელი ფაზათა შეხების ადგილზე ზედაპირული დაჭიმულობის ცვლილებაზეა დამოკიდებული, რომელის ტემპერატურასთან დამოკიდებულება შემდეგი სახის განტოლებით აღიწერება

$$\sigma_T = \sigma_0(1 - \gamma \Delta T) \quad (2-6)$$

რეინდერის მიერ შემოღებულ იქნა მყარ ნივთიერებათა ზედაპირის დასველების ხარისხის შეფასების მარტივი სისტემა. იგი მდგომარეობს შემდეგში - თუ წყალი ასველებს მყარი ნივთიერების ზედაპირს, მაშინ ასეთ ზედაპირებს *ჰიდროფილურს*, ხოლო თუ არ ასველებს *ჰიდროფობურს* უწოდებენ. *როგორც წესი, თითქმის ყველა ჰიდროფობური ზედაპირი ოლეოფილურია*, ანუ ასეთ ზედაპირებს კარგად ასველებს ისეთი არაპოლარული ორგანული წარმოშობის სითხეები, როგორცაა ბენზოლი და სხვა ნახშირწყალბადები, გამონაკლისად უნდა ჩაითვალოს ამ შემთხვევაში ფტოროპლასტები.

კოლოიდურ ქიმიაში დასველების მოვლენის რაოდენობრივ შესაფასებლად ძირითადად მაინც დასველების კუთხეს იყენებენ და ამიტომ დიდი მნიშვნელობა ენიჭება მისი სიდიდის განსაზღვრის მეთოდიკასა და ხელისშემშლელი გვერდითი მოვლენების შესწავლას.

“მყარი-სითხე-აირი” სისტემაში დასველების კუთხის სიდიდის განსაზღვრავად მყარი ნივთიერების ზედაპირზე აწვეთებენ საკვლევი სითხის წვეთს და ანათებენ ამ ზედაპირის პარალელურად მიმართული სხივთა კონით, რის შემდეგაც მისი მიმართულების საწინააღმდეგო მხარეს მოთავსებულ ეკრანზე აფიქსირებენ წვეთის ფორმას. სამივე ფაზის შეხების წერტილში (A) წვეთის კონტურის მიმართ გაივლება მხები და სითხის მხრიდან იზომება მიღებული *დასველების კუთხის (θ) სიდიდე (იხ. ნახ.2.5)*.

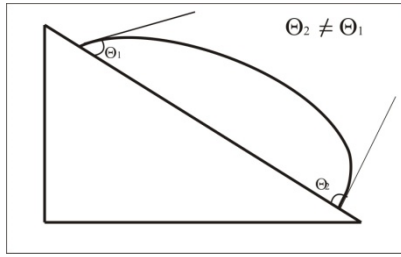
“მყარი-სითხე-სითხე” სისტემისათვის ორ ურთიერთ უხსნად სითხეს შორის დასველების კუთხე შემდეგნაირად იზომება: მინის კიუვეტში ასხამენ უფრო მცირე კუთრი წონის მქონე სითხეს და მასში ათავსებენ საკვლევ მყარ ნივთიერებას, რომლის ზედაპირზეც პიპეტის მეშვეობით ფრთხილად აწვეთებენ დიდი კუთრი წონის მქონე მეორე სითხეს, რის შემდეგაც დასველების კუთხის გაზომვა ზემოთ მოყვანილი მეთოდის ანალოგიურად ხდება. დასველების კუთხის გაზომვის აქ შემოთავაზებული მეთოდი სხვა ცნობილ მეთოდთა შორის ყველაზე მარტივი და ყველაზე უფრო არაზუსტია.

ერთი შეხედვით იოლად დასადგენი დასველების კუთხის ზუსტი სიდიდის განსაზღვრავად გათვალისწინებული უნდა იყოს შემდეგი პირობები:

1. მაქსიმალური დასველების მისაღებად მყარი ნივთიერების ზედაპირი იდეალურად სუფთა უნდა იყოს, რადგან მისი დამაბინძურებელი ნივთიერების მონომოლეკულური შრის არსებობაც კი დასველების კუთხის ნახტომისებრ ცვლილებას იწვევს;

2. ჰაერთან შეხებისას მეტალთა ზედაპირი, ძნელად აღმოსაჩენი, მეტალის ჟანგეულის მონომოლეკულური ფენით იფარება, რომელიც ძლიერ მოქმედებს დასველების კუთხის სიდიდეზე;

3. საყოველთაოდ ცნობილი ფაქტია, რომ ჰაერი კარგად ადსორბირებს მყარ ნივთიერებათა ზედაპირებზე, რაც ცვლის მის



ნახ. 2.6. დახრილი ზედაპირის დასველებისას ჰისტერეზისის გამოვლინების მაგალითი

ზედაპირულ სტრუქტურას და ანელებს მყარი ფაზის ზედაპირზე სითხის განდენადობას. ზედაპირიდან ჰაერის დესორბციას მოჰყვება დასველების კუთხის შემცირება და ამ პროცესის დასრულებისას მიიღწევა დასველების კუთხის წონასწორული სიდიდე. ე.ი. ზედაპირის დასველების წონასწორული მდგომარეობა მი-

იღწევა მხოლოდ გარკვეული დროის გასვლის შემდეგ, რომლის სიდიდეც ჰაერის დესორბციისათვის საჭირო დროის მონაკვეთით განისაზღვრება. დასველების პროცესის მიმდინარეობის ასეთ შენელებას დასველების ჰისტერეზისს უწოდებენ. დასველების ჰისტერეზისს დიდი ადგილი უკავია კაპილარულ მოვლენებშიც. საკვლევი ნივთიერების მიერ კაპილარების შიგა კედლების არასრული დასველებისას მასში სითხე სხვადასხვა სიმაღლეზე აღის. ამ დროს კაპილარების შიგა კედლებზე აღსორბირებული ნივთიერებანი ეწინააღმდეგებიან კაპილარში საკვლევი სითხის გადაადგილებას. ჰისტერეზისის მოვლენა განაპირობებს აგრეთვე დახრილ ზედაპირზე სითხის წვეთის მიერ დასველების კუთხის სხვადასხვა სიდიდეს ($\theta_2 > \theta_1$) (იხ. ნახ. 2.6). იდეალურ შემთხვევაში, როცა საკვლევი სისტემა მოთავსებულია ვაკუუმში და მყარი ნივთიერების ზედაპირი განცხიმული, დაუჟანგავია და არ შეიცავს სხვა აღსორბირებულ ნივთიერებებს, დასველების წონასწორული კუთხეები ტოლი იქნება ($\theta_2 = \theta_1$).

4. მყარი ნივთიერების ზედაპირის დასველებაზე დიდ გავლენას ახდენს მისი ხაოიანობა (ზედაპირული უსწორმასწორობა). თუ $\theta < 90^\circ$ (ლიოფილური ზედაპირი) და ამ დროს გავზრდით მყარი ზედაპირის ხაოიანობას, მაშინ სითხე შედარებით უფრო კარგად დაასველებს და შესაბამისად კარგად აავსებს ზედაპირის გაზრდილ უსწორმასწორობებს ისე, როგორც იგი შეავსებდა ლიოფილურ კაპილარებს, ხოლო თუ $\theta > 90^\circ$ (ლიოფობური ზედაპირი), მაშინ ხაოიანობის გაზრდისას სითხე უფრო მეტად არ ასველებს ზედაპირს

და შესაბამისად ვეღარ ავსებს ზედაპირის უსწორმასწორობებს. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, ლიოფილური ზედაპირების ხაოიანობის გაზრდა ზედაპირს უფრო მეტ ლიოფილურობას ანიჭებს და პირიქით, ლიოფობური ზედაპირებისათვის მისი ზრდა ლიოფობურ თვისებებს აღიღებს.

დასველების მოვლენას ძალიან დიდი ადგილი უკავია პოლიგრაფიაში, სამღებრო წარმოებასა და ქსოვილების ზედაპირულად დამუშავებისას. მათი სხვა, საჭირო თვისებების მქონე ნივთიერებით გაჟღენთვისას აღნიშნულ ქსოვილებს სრულიად განსხვავებულ ზედაპირული თვისებები ენიჭება, მაგალითად წყალგაუმტარობა, ჰაერგაუმტარობა, მექანიკური თვისებების გაუმჯობესება, ცეცხლმდეგობა და ა.შ.

2.3. აღსორბცია და აღსორბციული წონასწორობა

ჰეტეროგენულ სისტემებში ნივთიერებათა დისპერგირების ან ჰომოგენურ სისტემებში ატომების და/ან მოლეკულების შეწყება-შეკავშირების (ასოციაციის) დროს მკვეთრად იცვლება ნაწილაკთა ზომები, გამყოფი ზედაპირის ფართი, სტრუქტურა და შესაბამისად დისპერსული ფაზის ზედაპირზე მიმდინარე ფიზიკური და ქიმიური პროცესების ბუნება, რაც თავის მხრივ განხილული სისტემის თვისებათა დიდი ნაწილის ცვლილებას განაპირობებს. სწორედ ზემოთ ნახსენები პროცესების ზოგადი კანონზომიერებების შესწავლაა ის გასაღები, რომლის შემდგომში გამოყენებით კოლოიდურ სისტემებში მიმდინარე მრავალი სპეციფიკური ფიზიკური და ქიმიური პროცესების ახსნის, გააზრებისა და მართვის საშუალება გვეძლევა.

2.3.1. აღსორბციული პროცესების ძირითადი განსაზღვრებები

ნივთიერების კოლოიდურ ზომებამდე დისპერგირების პროცესისათვის საჭირო ენერგია ძირითადად დისპერსიული ფაზის ზედაპირული ფართის გაზრდაზე იხარჯება. ამ პროცესს თან სდევს გამყოფ ზედაპირზე გაუჯერებელი ბმების მქონე ატომებისა და იონების რაოდენობის ზრდა, რის შედეგადაც მასზე ყალიბდება

ენერგეტიკული ველი, რომელიც თავის მხრივ განაპირობებს დისპერგაციისას მიღებულ ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ჭარბი თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის არსებობას.

ზემოთ თქმულიდან გამომდინარე დისპერგირების შებრუნებული პროცესი, ნაწილაკების შეწყობება-გამსხვილება თავისთავად უნდა წარიმართოს თავისუფალი ენერგიის გარკვეული ნაწილის გამონთავისუფლებითა და ზედაპირული ფართის შემცირებით (*კოაგულაცია*), რასაც კოლოიდური სისტემის სტრუქტურის საბოლოოდ დაშლამდე მიყვავართ.

არსებობს მაღალდისპერსული სისტემების თავისუფალი ზედაპირული ენერგიის შემცირების კიდევ ერთი გზა. ესაა სადისპერსიო გარემოდან მოლეკულების, ატომებისა ან იონების გადანაცვლება და კონცენტრირება ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე, რაც ზედაპირის ენერგეტიკული ველისა და შესაბამისად ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებას გამოიწვევს. ასეთ პროცესს *ადსორბცია* ეწოდება. *ადსორბცია დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე სადისპერსიო გარემოდან მასში გახსნილი იონების, ატომების ან მოლეკულების გადანაწილების, დაგროვებისა და კონცენტრირების პროცესია, რასაც თან სდევს გამყოფი ზედაპირის ჭარბი თავისუფალი ენერგიის შემცირება.* ადსორბციისას ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე ადსორბირებს სადისპერსიო გარემოს ის შემადგენელი კომპონენტები, რომლებიც ყველაზე უფრო მეტად ამცირებენ თავისუფალ ზედაპირულ ენერგიასა და ფაზათშორის დაჭიმულობას. *სხვაგვარად რომ ვთქვათ, ადსორბციისას მიმდინარეობს ჭარბი ზედაპირული ენერგიის “უტილიზაცია” და კოლოიდური სისტემა გადადის ნაკლებად სტაბილური მდგომარეობიდან მეტად სტაბილურ მდგომარეობაში.* ენერგიის მუდმივობის კანონის თანახმად, დისპერსული ფაზის ზედაპირის ჭარბი თავისუფალი ენერგიის შემცირება მიმდინარეობს მისი ექვივალენტური სიდიდის სითბოს გამოყოფის ფონზე. აქედან ვასკვნიტ, რომ *ადსორბციის პროცესი ეგ ზოთერმულია.*

ზემოთ ხსენებულიდან ვასკვნიტ, რომ *მაღალდისპერსული კოლოიდური სისტემების ზედაპირული ენერგია მიისწრაფის თავისთავადი შემცირება-მინიმიზაციისა და შესაბამისად ფაზათა*

გამყოფი ზედაპირის ფართისა და მისი ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებისაკენ.

ერთკომპონენტთან ჰეტეროგენულ სისტემებში გამყოფი ზედაპირის ჩამოყალიბება ხდება მისი შესქელებისა და შემჭიდროების გზით, რომელსაც ხშირად **ავტოაღსორბციადაც** მოიხსენიებენ. აღსორბციის შებრუნებულ პროცესს კი **დესორბციას** უწოდებენ, რომელიც გამოწვეულია როგორც ბროუნის მოძრაობის ინტენსიფიკაციით (სისტემის ტემპერატურის მომატების ხარჯზე), ისე საკვლევ სისტემაში მიმდინარე სხვა დიფუზიური პროცესებითაც. *დესორბცია ენდოთერმული პროცესია.*

იმ ფაზას, რომლის ზედაპირზეც ხდება მოლეკულების, ატომების ან იონების დაგროვება-კონცენტრირება - **აღსორბენტი** ეწოდება. როგორც წესი, ეს ფაზა სადისპერსიო გარემოსთან შედარებით უფრო მკვრივია, ამიტომ აღსორბენტი შეიძლება იყოს მხოლოდ თხევად ან მყარ მდგომარეობაში. სადისპერსიო გარემოს შემადგენელ იმ კომპონენტებს, რომლებიც აღსორბენტის ზედაპირზე კონცენტრირდებიან **აღსორბტივს** ან **აღსორბატს** უწოდებენ. ისინი ყოველთვის აირად ან თხევად ფაზაში იმყოფებიან.

ერთმანეთისაგან განასხვავებენ **ფიზიკურ** და **ქიმიურ** აღსორბციას. **ფიზიკური აღსორბციის საფუძველი ფიზიკური ბუნების მქონე, სუსტი ქმედების ვან-დერ-ვაალსური მიზიდულობის ძალებია.**

*ფიზიკური აღსორბცია დინამიური პროცესია და ამიტომ იგი შექცევადია, რაც მისი წარმომქმნელი ძალების სისუსტითაა განპირობებული. აქედან გამომდინარე, ფიზიკური აღსორბცია ძლიერაა დამოკიდებული თბური მოძრაობის ინტენსიურობაზე (ტემპერატურაზე). ამ უკანასკნელის მომატებით იზრდება სისტემის შინაგანი ენერგია, რაც განაპირობებს სისტემის შემადგენელი მოლეკულების, ატომებისა და იონების კინეტიკური ენერგიის ზრდას, ეს იწვევს ნაწილაკთა თბური მოძრაობის ინტენსიფიკაციას, რომლის საფუძველზე იწყება აღსორბციის საწინააღმდეგო, **დესორბციული** პროცესის გააქტიურება. ამ დროს აღსორბენტის ზედაპირზე სუსტი ურთიერთქმედების ვან-დერ-ვაალსური ძალები ვეღარ აკავებენ მაღალი ენერგიის მქონე აღსორბირებულ ნაწილაკებს და ისინი ისევ სადისპერსიო არეს უბრუნდებიან.*

რადგან ფიზიკური აღსორბცია შექცევადია, მისი სიდიდე სორბციული პროცესის წონასწორობის დამყარებაზე იქნება დამოკიდებული, წონასწორობა კი მაშინ დამყარდება, როცა აღსორბციის პროცესის სიჩქარე დესორბციის სიჩქარეს გაუტოლდება. აქვე უნდა აღინიშნოს სორბციული პროცესების მიმდინარეობის მაღალი სიჩქარეები, რაც თავის მხრივ წონასწორობის სწრაფად დამყარებას უწყობს ხელს.

ფიზიკური აღსორბციის შესწავლის პროცესში ხშირად გვხვდება გარეგნულად განსხვავებული, მაგრამ საერთო ბუნების მქონე არალოკალური და ლოკალური აღსორბცია. პირველ შემთხვევაში აღსორბატის ნაწილაკებს აღსორბენტის გამყოფ ზედაპირზე თავისუფლად გადაადგილების საშუალება აქვთ. არალოკალურ აღსორბციულ პროცესებს ხელს უწყობს:

- აღსორბატის მიერ აღსორბენტის აქტიური ზედაპირის არასრულად შევსება;
- აღსორბენტის ზედაპირის მცირე თავისუფალი ენერჯია;
- აღსორბატის ნაწილაკების შედარებით მაღალი კინეტიკური ენერჯია.

ლოკალური აღსორბციისას კი ყველაფერი პირიქითაა, აღსორბატის ნაწილაკებს არა აქვთ აღსორბენტის ზედაპირზე თავისუფალი გადაადგილების საშუალება იმ მარტივი მიზეზის გამო, რომ მათ მიერ აღსორბენტის ზედაპირი მთლიანადაა დაკავებული. ტემპერატურის მომატებისას ნაწილაკთა სითბური მოძრაობის ინტენსიფიკაციის გამო ლოკალური აღსორბცია თანდათან არალოკალურში გადადის, რაც ზემოთ მოყვანილი მსჯელობის საფუძველზე იოლად ასახსნელია.

ქიმიური აღსორბცია ბევრად უფრო ძლიერი ქიმიური ხასიათის ძალების მოქმედებითაა განპირობებული და ამიტომ იგი შეუქცევადი პროცესია. ხშირად ქიმიურ აღსორბციას **ქემოსორბციასაც** უწოდებენ.

თეორიული და პრაქტიკული კვლევების საფუძველზე დადგინილ იქნა ფიზიკური აღსორბციის პროცესის ძირითადი თავისებურებანი:

1. სორბციული პროცესების შექცევადობა (აღსორბცია ↔ დესორბცია);

2. ევზოთერმულობა;
3. მცირე აქტივაციის ენერგია;
4. სორბციული პროცესებში წონასწორული მდგომარეობის მიღწევის დიდი სიჩქარეები.

მორეაგირე ფაზების აგრეგატული მდგომარეობიდან გამომდინარე, არჩევენ ადსორბციას *მყარ-თხევად*, *მყარ-აირად*, *თხევად-თხევად* და *თხევად-აირად* სისტემების გამყოფ ზედაპირებზე. ადსორბციის რაოდენობრივად აღსაწერად კი ძირითადად ორ სიდიდეს იყენებენ:

1. **აბსოლუტური ადსორბცია (A)** - ადსორბატის მოლეკლის რაოდენობაა, რომელიც განაწილებულია ადსორბენტის ზედაპირის ფართის ან მასის ერთეულზე. მისი განზომილებაა მოლი/გ ან მოლი/მ²;

2. **ჯიბსის ადსორბცია (Γ)** - სადისპერსიო არესთან შედარებით ზედაპირულ შრეში ადსორბატის რაოდენობრივი სიჭარბეა მოლეკლებში, რომელიც განაწილებულია ადსორბენტის ზედაპირის ფართის ან მასის ერთეულზე. მისი განზომილებაა მოლი/გ ან მოლი/მ².

ადსორბციის სიდიდე A დამოკიდებულია ადსორბატის კონცენტრაციაზე, წნევაზე და გარემოს ტემპერატურაზე, რაც მათემატიკურად შემდეგნაირად შეიძლება გამოისახოს:

$$A = f(c, T) \quad \text{ან} \quad A = f'(p, T) \quad (2-7)$$

(2-7) განტოლების პირველი ნაწილი თხევადი, მეორე კი აირადი ფაზებისთვისაა დაწერილი. სადაც c და p შესაბამისად ადსორბატის კონცენტრაცია (სითხისათვის) და პარციალური წნევაა (აირისათვის), ხოლო T კი სისტემის აბსოლუტური ტემპერატურა.

აქედან გამომდინარე, ადსორბციის დამოკიდებულება ამ პარამეტრებთან შეიძლება სამი სხვადასხვა სახის იყოს:

1. მუდმივი ტემპერატურისას ადსორბციის დამოკიდებულება კონცენტრაციაზე – **იზოთერმა**:

$$A = f_T(c) \quad \text{ან} \quad A = f'_T(p) \quad (2-8)$$

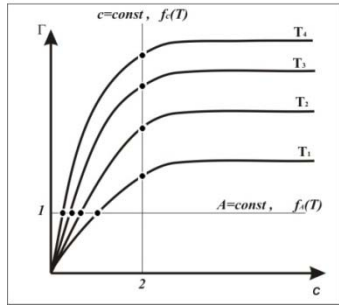
2. ადსორბციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე მუდმივი კონცენტრაციისას (**იზოპიკნა**) ან მუდმივი წნევისას (**იზობარა**):

$$A = f_c(T) \quad \text{ან} \quad A = f'_p(T) \quad (2-9)$$

3. ადსორბციის მუდმივობისას ადსორბატის კონცენტრაციის ან პარციალური წნევის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე—**იზოსტერა**:

$$c = f_A(T) \text{ და } p = f_A(T) \quad (2-10)$$

პრაქტიკულ საქმიანობაში ბევრად უფრო იოლია ტემპერატურის მუდმივობის დაცვა, ამიტომ ადსორბციის პროცესი ხშირად იზოთერმის საშუალებითაა აღწერილი. ადსორბციის იზოთერმებიდან შეიძლება მიღებულ იქნას სხვა დანარჩენი დამოკიდებულებების გრაფიკული აღწერილობები (იხ. ნახ. 2.7).



ნახ. 2.7. ადსორბციის იზოთერმა სხვადასხვა ტემპერატურებზე, სადაც $T_4 > T_3 > T_2 > T_1$

(1) კვეთაზე აღებული წერტილების მნიშვნელობებით აიგება *იზოსტერა*, ხოლო მე-

(2) კვეთაზე აღებული წერტილებით კი *იზობარა* ან *იზოპიენა*.

იგივეს დამტკიცება შეიძლება სხვაგვარადაც. (2-7) განტოლებიდან გამომდინარე A -ს სრული დიფერენციალი იქნება

$$dA = \left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T dc + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c dT \quad (2-11)$$

თუ $A = \text{const}$, მაშინ

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T (\partial c)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c (\partial T)_A = 0 \quad (2-12)$$

ან

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_A + \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_c = 0 \quad (2-13)$$

თუ (2-13) განტოლების ორივე მხარეს გავამრავლებთ $\left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_c$ -ზე მივიღებთ, რომ

$$\left(\frac{\partial A}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_A \left(\frac{\partial T}{\partial A}\right)_c = -1 \quad (2-14)$$

ამ შემთხვევაში (2-14) განტოლების ყოველი მამრავლთაგანი მიმდევრობით წარმოადგენს იზოთერმას, იზოსტერასა და იზოპიკნას, რაც მიუთითებს თითოეული მათგანის რიცხობრივ სიდიდეთა ურთიერთკავშირზე. (2-14) განტოლების მიხედვით შეიძლება გამოითვალოს ნებისმიერი მათგანი, თუ ვიცით ორი დანარჩენი.

რადგან ზედაპირული დაჭიმულობა ადსორბციის სიდიდეზეა დამოკიდებული, მაშინ იგივე სახის დამოკიდებულება შეიძლება ჩაიწეროს ზედაპირული დაჭიმულობისათვისაც

$$\sigma = f(c, T) = f'(p, T) \quad (2-15)$$

ზემოთ მოყვანილი გარდაქმნების მსგავსად ზედაპირული დაჭიმულობისათვის მივიღებთ (2-15) განტოლების ანალოგიურ განტოლებას

$$\left(\frac{\partial \sigma}{\partial c}\right)_T \left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_\sigma \left(\frac{\partial T}{\partial \sigma}\right)_c = -1 \quad (2-16)$$

(2-14) და (2-16) განტოლებები კიდევ ერთხელ მიუთითებენ ზედაპირულ დაჭიმულობასა და ადსორბციის მოვლენას შორის ღრმა ურთიერთკავშირზე.

2.3.2. ადსორბციული პროცესების ძირითადი თეორიები

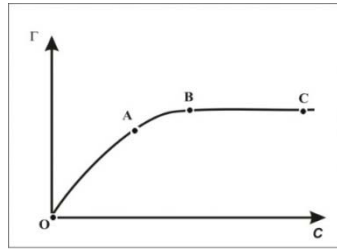
XX საუკუნის დასაწყისში შეიქმნა ადსორბციის, როგორც ფიზიკურ-ქიმიური მოვლენის აღწერისა და განზოგადების რამოდენიმე მოდელი, რომლებიც სხვადასხვა სახის სისტემებში სხვადასხვა სიზუსტით აღწერენ ადსორბციას. ადსორბციის თეორიის ჩამოყალიბების სათავეებთან იდგნენ ისეთი მეცნიერები, როგორებიც იყვნენ

ფრეინდლიხი, ლენგმიური, ჯიბსი, პოლიანი და სხვანი. დროთა განმავლობაში მკვეთრად გამოიკვეთა ადსორბციის მოვლენისადმი მიდგომის ოთხი ძირითადი გზა:

1. არსებულ ემპირიულ მონაცემებზე ვარკვეული მათემატიკური მოდელის (ფორმულის) მორგება (ფრეინდლიხის მოდელი);
2. ადსორბციის მოვლენისადმი მოლეკულურ-კინეტიკური მიდგომა (ლენგმიურის ადსორბციის თეორია);
3. ადსორბციის მოვლენისადმი თერმოდინამიკური მიდგომა (ჯიბსისა და პოლიანის ადსორბციის თეორიები);
4. ადსორბციის მოვლენისადმი კომბინირებული მიდგომა (ადსორბციის ბეტ-თეორია).

განვიხილოთ თითოეული ცალ-ცალკე.

ადსორბციის იზოთერმის ფრეინდლიხისეული, ემპირიული ფორმულა. ადსორბციული მოვლენების ღრმა და მრავალმხრივმა შესწავლამ XIX საუკუნის ბოლოსა და XX საუკუნის დასაწყისისათვის შექმნა საკმაოდ დიდი მოცულობის მონაცემთა ბაზა, რის შედეგადაც მეცნიერული კვლევა-ძიება მიმართულ იქნა ხელთ



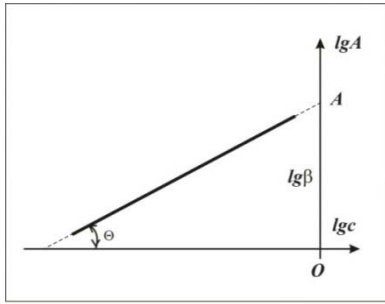
ნახ. 2.8 ადსორბციის იზოთერმის საერთო სახე

არსებულ ინფორმაციაში ადსორბციის მოვლენის ლოგიკურად გამართული მოდელისა და ადსორბციის პროცესის ზოგადი კანონზომიერების ძიებისაკენ. გამოჩენილი გერმანელი მეცნიერი **ფრეინდლიხი** ერთ-ერთი პირველთაგანი იყო, ვინც XX საუკუნის 10-იან წლებში შემოგვთავაზა

ადსორბციის აღმწერი მათემატიკური მოდელი, რომელიც შემდგომ კოლოიდურ ქიმიაში *ფრეინდლიხის ფორმულის* სახელით შემოვიდა

$$A = \beta C^\alpha \quad (2-17)$$

სადაც A არის ადსორბციის სიდიდე, c ადსორბატის წონასწორული კონცენტრაცია, ხოლო α და β მოცემული მათემატიკური მოდელის



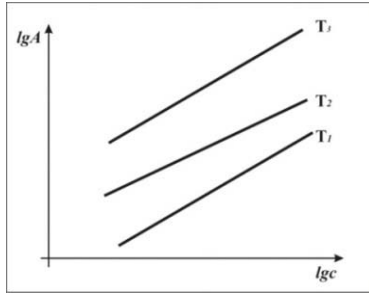
ნახ. 2.9. ადსორბციის იზოთერმის ლოგარითმული სახე

ადსორბციის იზოთერმის მრუდხაზოვანი AB უბანია აღწერილი.

არსებობს α და β კოეფიციენტების განსაზღვრის მარტივი მათემატიკური მეთოდი - (2-17) განტოლების გალოგარითმება, რის საფუძველზეც $lg A$ -სა და $lg c$ -ს შორის მიიღება სწორხაზოვანი დამოკიდებულება

$$lg A = lg \beta + \alpha lg c \quad (2-18)$$

ნახ.2.9-დან ჩანს, რომ $lg \beta$ OA მონაკვეთის სიგრძის ტოლია (მისი სიდიდე აითვლება $lg A$ -ს ღერძზე მასშტაბის გათვალისწინებით), ხოლო $\alpha = \text{tg} \theta$ რომელიც დაითვლება ისევ მასშტაბის გათვალისწინებით.



ნახ.2.10. ადსორბციის დამოკიდებულება ტემპერატურაზე

კოეფიციენტებია, რომლებიც ფაქტიურად მოკლებულნი არიან რაიმე ფიზიკურ არსს.

როცა $\alpha \approx 0$, მაშინ ფრენდლიხის ფორმულით ნახ.2.8-ზე გამოსახული ადსორბციის $A = f(c)$ იზოთერმის BC სწორხაზოვანი უბანი აღიწერება, როცა $\alpha \approx 1$ - OA ჰორიზონტალური უბანია აღწერილი, ხოლო როცა $0 < \alpha < 1$, მაშინ

ადსორბციის იზოთერმის ლოგარითმული სახე მარტივია, თანაც მასზე უფრო თვალნათლივ ჩანს ადსორბციის პროცესზე ტემპერატურის გავლენა (იხ. ნახ. 2.10), სადაც $T_1 > T_2 > T_3$. როგორც ხედავთ ტემპერატურის გაზრდით მცირდება ადსორბცია და იზრდება სორბციულ პროცესებში დესორბ-

ციის წილი. როგორც ცნობილია, აღსორბცია ეგზოთერმული პროცესია და თუ გარედან გადაცემული სითბოს ხარჯზე გავზრდით საკვლევი სისტემის ტემპერატურას, მაშინ **ლე-შატელიეს წონასწორობის პრინციპის** თანახმად სისტემამ უნდა დააკომპენსიროს გარემოს მოქმედება მის შიგნით წარმართული პროცესებით. ამიტომ ამ დროს **გადაცემული ჭარბი სითბოს რაოდენობის შესამცირებლად აქტიურდება დესორბციული (ენდოთერმული) პროცესები და გარკვეული დროის შემდეგ აღსორბციის სიდიდის შემცირების გზით სისტემა გადადის ხარისხობრივად ახალ წონასწორულ მდგომარეობაში.**

ლენგმიურის აღსორბციის თეორია. XX საუკუნის დასაწყისში მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის საფუძველზე ლენგმიურის მიერ განხილულ იქნა სადისპერსიო არეში დისპერგირებულ ნივთიერების გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე აღსორბციული პროცესების თეორია. *ლენგმიურის მონოფენიანი აღსორბციის მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის* ძირითადი პოსტულატებია:



**ირვინგ ლენგმიური
(1881-1957)**

- აღსორბცია თავისი ბუნებით ლოკალური პროცესია და ისეთი ძალებითაა გამოწვეული, რომლებიც თავისი ბუნებით ახლოს დგანან ქიმიურ ძალებთან, მაგრამ აქვეა აღსანიშნავი, რომ თვითონ ლენგმიური ასეთი ტიპის ძალების ქვეშ მოიაზრებდა ძალებს, რომლებიც თავს იჩენენ, როგორებიცაა კოჰეზიის, აორთქლების, კრისტალიზაციის, ზედაპირული დაჭიმულობისა და სხვა პროცესების მიმდინარეობისას;

- მოლეკულების აღსორბცია მიმდინარეობს გამყოფი ზედაპირის *აქტიურ ცენტრებზე* (იხ. ნახ.2.2, გვ. 20), ანუ ამ ზედაპირზე არსებულ პიკებსა და ამაღლებებზე, სადაც მყოფი ატომები ყველაზე მეტად ხასიათდებიან გაუჯერებელი ბმების დიდი სიმრავლით, ეს კი მათ გარშემო ქმნის ძლიერ პოტენციურ ველს. სწორედ ასეთი ველის მეშვეობით მაგრდებიან აღსორბატის მოლეკულები აღსორბენტის ზედაპირზე. *აქტიური ცენტრების მიერ*

დაკავებული ფართი ბევრად უფრო ნაკლებია აღსორბენტის ზედაპირის საერთო ფართზე;

- თითოეული აქტიური ცენტრის ზედაპირზე აღსორბირდება მხოლოდ ერთი მოლეკულა, რომლის დაყოვნების ხანგრძლივობა ბროუნის სითბური მოძრაობის ინტენსიურობაზეა დამოკიდებული, ეს თავის მხრივ ენერგიის ფლუქტუაციას იწვევს, რის შედეგადაც აღსორბატის მოლეკულები ისევ სადისპერსიო გარემოს უბრუნდებიან, ხოლო მათ ადგილს სხვა მოლეკულები იკავებენ და ა.შ. რადგან აქტიურ ცენტრებზე აღსორბატის მოლეკულების დაყოვნების ხანგრძლივობა დამოკიდებულია ბროუნის მოძრაობაზე, ამიტომ იგი ტემპერატურაზეცაა დამოკიდებული;

- ლენგმიური თავის თეორიაში არ ითვალისწინებდა აღსორბირებულ მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედებას.

აღსორბციის თეორიისადმი მოლეკულურ-კინეტიკური მიდგომა განიხილავს $d\tau$ დროის მონაკვეთში ისეთ სორბციულ წონასწორობის დამყარებას, როდესაც გამყოფი ზედაპირიდან აღსორბატის იმდენი მოლეკულა გადადის სადისპერსიო გარემოში, რამდენიც ამ გარემოდან უკან უბრუნდება აღსორბენტის ზედაპირს, ანუ *მუდმივი ტემპერატურის პირობებში აღსორბციისა და აღსორბციის პროცესთა სიჩქარეები ერთმანეთს უტოლდება.*

ლენგმიური აღსორბენტის ზედაპირს განიხილავდა როგორც *დისკრეტულს*, ანუ *აქტიურ ზედაპირს* აღსორბციულ ძალთა მოქმედების მაქსიმუმით (*აქტიური ცენტრები*) და სხვა დანარჩენს - *ინერტულ ზედაპირს*, სადაც აღსორბციული პროცესები არ მიმდინარეობს.

ვთქვათ აქტიური ცენტრების საერთო რაოდენობა აღსორბენტის ზედაპირის 1სმ^2 -ზე v_∞ -ის ტოლია. ლენგმიურის თეორიის საფუძველზე თვითოეულ მათგანზე აღსორბირებს აღსორბატის მხოლოდ ერთი მოლეკულა (ატომი ან იონი). თუ აღსორბციის მიმდინარეობისას ყველა აქტიური ცენტრი დაკავდება აღსორბატის მოლეკულების მიერ, მაშინ ადგილი აქვს *ზღვრულ აღსორბციას*. მისი მიღწევის მერე აღსორბატის კონცენტრაციის შემდგომი ზრდით აღსორბციის სიდიდე აღარ იცვლება. ამ დროს ფაზათა გამყოფი ზედაპირის აქტიური ნაწილი იფარება აღსორბატის ნაწილაკთა მონოფენით, რომლის სისქე დაახლოებით ამ ნაწილაკთა

დიაპეტრის ტოლია. ზღვრული ადსორბციის სიდიდის გაანგარიშება ხდება შემდეგი ფორმულით

$$A_{\infty} = \frac{V_{\infty}}{N} \left[\frac{\text{მოლი}}{\text{სმ}^2} \right] \quad (2-19)$$

სადაც N ავოგადროს რიცხვია ($6,022 \cdot 10^{23}$ მოლი⁻¹), ხოლო ზღვრული ადსორბციის სიდიდე კი ყველა ადსორბენტისათვის ერთ-ერთი ძირითადი მახასიათებელი სიდიდეა. ხშირად A_{∞} მიუღწეველი სიდიდეა, ამ დროს გამყოფი ზედაპირის აქტიური ცენტრები სრულად არაა დაკავებული ადსორბატის მოლეკულებით. ამიტომ ჩავთვალოთ, რომ რაღაც τ დროის მომენტისათვის ადსორბატის მოლეკულების მიერ გამყოფი ზედაპირის 1 სმ²-ზე დაკავებული აქტიური ცენტრების რიცხვია v . ვთქვათ 1 სმ³-ში არის ადსორბატის მოლეკულების n რაოდენობა, მაშინ ადსორბენტის ზედაპირის 1 სმ²-ზე ერთ წამში დაჯახებულ მოლეკულათა რიცხვი $n' = an$ იქნება, ხოლო $d\tau$ დროში დაჯახებათა რიცხვი კი

$$n' = an d\tau \quad (2-20)$$

სადაც $a = \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}}$, k – ბოლცმანის მუდმივაა ($1,38 \cdot 10^{-23}$ ჯ·K⁻¹), T – აბსოლუტური ტემპერატურა, m ერთი მოლეკულის მასა. აირის შემთხვევაში კი $a = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$, სადაც R – აირების უნივერსალური მუდმივაა ($8,314$ ჯ·მოლი⁻¹·K⁻¹), ხოლო M კი ადსორბატის მოლეკულური წონა.

თუ α -თი აღვნიშნავთ დაჯახებათა საერთო რაოდენობიდან შედეგიან დაჯახებათა წილს, ანუ ადსორბენტის ზედაპირზე დაჯახებული ადსორბტივის მთლიან მოლეკულათა რაოდენობიდან ადსორბირებულ მოლეკულათა წილს, მაშინ ადსორბციის დაწყების მომენტიდან გარკვეული $d\tau$ დროის მონაკვეთში ადსორბციას განიცდის

$$\alpha n' d\tau \quad (2-21)$$

$d\tau$ დროის მონაკვეთში ადსორბირებული მოლეკულების რიცხვი უნდა შეიცვალოს გამყოფ ზედაპირზე თავისუფალი აქტიური ცენტრების ფარდობითი ცვლილების შესაბამისად, რომელიც გამოითვლება ფორმულით

$$\frac{V_\infty - V}{V_\infty} \quad (2-22)$$

ე.ი. რეალურად ადსორბირებული მოლეკულების რაოდენობა იქნება

$$\alpha n' \left(\frac{V_\infty - V}{V_\infty} \right) d\tau \quad (2-23)$$

მეორე მხრივ, გამყოფი ზედაპირიდან დესორბციული პროცესების ზემოქმედებით ადსორბირებულ (V) მოლეკულათა β ნაწილი $d\tau$ დროის მონაკვეთში ისევ უკან, სადისპერსიო არეში ბრუნდება. ასეთი მოლეკულათა რაოდენობა იქნება

$$\beta v d\tau \quad (2-24)$$

რადგან ადსორბციის სიდიდეზე მსჯელობა მხოლოდ წონასწორული მდგომარეობის მიღწევისას შეიძლება, ამიტომ ჩვენ გვინტერესებს ის მომენტი როცა ადსორბციულ და დესორბციულ პროცესთა სიჩქარეები ერთმანეთს გაუტოლდება. წონასწორობის მიღწევის შემდეგ, დროის ნებისმიერი მომენტისათვის, ადსორბირებულ და დესორბირებულ მოლეკულათა რიცხვი ერთმანეთის ტოლი იქნება. მაშინ ადსორბციული პროცესის წონასწორობა შეიძლება ჩაიწეროს შემდეგნაირად

$$\alpha n' \left(\frac{V_\infty - V}{V_\infty} \right) d\tau = \beta v d\tau \quad (2-25)$$

საიდანაც ადსორბირებულ მოლეკულათა რიცხვი (V) ტოლი იქნება:

$$V = \frac{\frac{\alpha}{\beta} n'}{1 + \frac{\alpha}{\beta v_\infty} n'} \quad (2-26)$$

შემოვიღოთ აღნიშვნა $\frac{\alpha}{\beta v_\infty} = k'$. მაშინ (2-26) განტოლება შემდეგ სახეს მიიღებს

$$v = v_{\infty} \frac{k'n'}{1+k'n'} \quad (2-27)$$

თუ არ გვინდა, რომ ადსორბციის ანგარიში ცალკეული მოლეკულების რაოდენობათა გათვალისწინებით მოხდეს, მაშინ უნდა გადავიდეთ ადსორბატის კონცენტრაციის სიდიდეზე და ამისათვის (2-27) ფორმულის გარდასაქმნელად უნდა შემოვიტანოთ შემდეგი აღნიშვნები

$$n' = an, \quad \frac{v}{N} = A, \quad \frac{v_{\infty}}{N} = A_{\infty}, \quad \frac{n}{N} = c, \quad k'N = k, \quad \text{და}$$

$$\text{რადგან } a = \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}} = \text{const}, \text{ აღნიშნოთ } ak = b.$$

(2-27) ფორმულაში ამ აღნიშვნების შეტანისა და მათემატიკური გარდაქმნების შემდეგ მივიღებთ **ლენგმუირის მონოფენიანი ადსორბციის ფორმულას**

$$A = A_{\infty} \frac{bc}{1+bc} \quad (2-28)$$

ძლიერ განზავებული ადსორბატის ხსნარებისათვის როცა $c \rightarrow 0$, მაშინ $bc \ll 1$ და ადსორბციის სიდიდე ადსორბატის კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია (იხ. ნახ. 2.9-ზე OA სწორხაზოვანი უბანი), მაღალ კონცენტრაციებზე bc -ს სიდიდე რიცხობრივად იმდენად დიდია, რომ (2-28) ფორმულის მნიშვნელში შეგვიძლია ერთიანის უგულებელყოფა და მაშინ $A = A_{\infty}$, ეს კი იმას ნიშნავს, რომ გამყოფი ზედაპირის ყველა აქტიური ცენტრი დაკავებულია ადსორბატის მოლეკულებით, ანუ მიღწეულია ზღვრული ადსორბცია, რის შემდეგაც ადსორბციის სიდიდე აღარაა დამოკიდებული კონცენტრაციის ცვლილებაზე (იხ. ნახ. 2.9-ზე BC ჰორიზონტალური მონაკვეთი). სხვა დანარჩენ შემთხვევაში კი (2-28) განტოლება კარგად აღწერს ადსორბციის იზოთერმის მრუდხაზოვან AB მონაკვეთს (ნახ. 2.9).

ლენგმუირის ადსორბციის განტოლების კოეფიციენტებს A_{∞} და b ფრეინდლიხის ფორმულის (2-17) მუდმივებისაგან განსხვავებით სრულიად კონკრეტული, ფიზიკურ-ქიმიური ბუნების

დატვირთვა აქვთ. A_∞ ადსორბატის ზღვრული ადსორბციის სიდიდეა.

$$b \text{ კოეფიციენტი გამოისახება შემდეგნაირად } b = \frac{\alpha}{\beta v_\infty} N \sqrt{\frac{RT}{2\pi M}}$$

$$\text{აირებისათვის, } b = \frac{\alpha}{\beta v_\infty} N \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \quad \text{ხსნარებისათვის, } \text{სადაც}$$

$$N \sqrt{\frac{kT}{2\pi m}} \text{ მუდმივი სიდიდეა, ხოლო } \alpha/\beta \text{ ფარდობა კი ფაზათა}$$

გამყოფ ზედაპირზე ადსორბირებულ მოლეკულათა “ცხოვრების ხანგრძლივობა” მოცემულ ტემპერატურაზე. თუ მხედველობაში მივიღებთ, რომ V_∞ ადსორბენტის ზედაპირის 1 სმ²-ზე არსებული აქტიურ ცენტრთა რაოდენობაა და რომ თითოეულ მათგანზე შეიძლება მხოლოდ ერთი მოლეკულის ადსორბირება, მაშინ ზღვრული ადსორბციისას $\frac{\alpha}{\beta v_\infty}$ სიდიდის ფიზიკური მნიშვნელობა ადსორბენტის ზედაპირის ერთეულზე ადსორბატის მოლეკულათა ცხოვრების ხანგრძლივობა იქნება. ეს კი რაოდენობრივად აღწერს მუდმივ ტემპერატურაზე ადსორბენტზე ადსორბატის ადსორბციის უნარსა და ხარისხს.

თუ ადსორბენტის ზედაპირზე ერთდროულად ადსორბირდება ორი სხვადასხვა ნივთიერება, მაშინ გვაქვს ადსორბციის ორი სიდიდე

$$\Gamma' = \Gamma'_\infty \frac{b'c}{1+b'c+b''c} \quad \text{და} \quad \Gamma'' = \Gamma''_\infty \frac{b''c}{1+b'c+b''c} \quad (2-29)$$

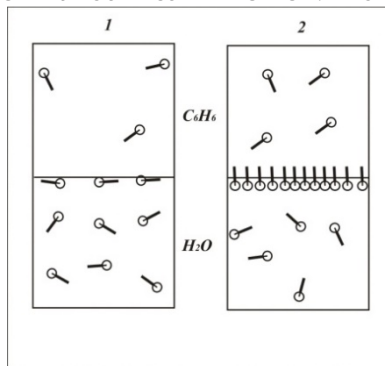
თუ $b' \gg b''$, მაშინ $(1+b''c)$ იმდენად მცირე სიდიდეა, რომ მხედველვობაში აღარ იღებენ და $\Gamma' = \Gamma'_\infty$. ამ დროს პირველი ნივთიერება მთლიანად დაიკავებს ადსორბენტის ზედაპირს და მეორესათვის ადგილი აღარ დარჩება. რადგან b სიდიდე ახასიათებს ადსორბატის ადსორბციის ხარისხს, მაშინ რამდენი სახეობის ადსორბატი იქნება, იმდენ სხვადასხვა ადსორბციის სიდიდესთან გვექნება საქმე. ამის გამო მოხდება ადსორბენტის ზედაპირზე

ხსნარიდან (ან აირთა ნარევიდან) აღსორბციული აქტივობის მიხედვით აღსორბატების საფეხურეობრივი აღსორბცია. ამ მოვლენის პრაქტიკულ გამოყენებას რუსმა მეცნიერმა **ცვეტმა** მიაგნო. მან პირველმა მოახდინა მყარი აღსორბენტის მეშვეობით აირთა ნარევის აღსორბციული დაყოფა, რითაც საფუძველი ჩაუყარა *ქრომატოგრაფიული კვლევის მეთოდს*.

ორიგინალური კვლევების საფუძველზე ლენგმიურმა წამოაყენა აღსორბციის თეორია, რომლის საფუძველია მოსაზრება, რომ ყველა ზედაპირულად აქტიური ნივთიერების მოლეკულა თავის სტრუქტურაში შეიცავს როგორც *პოლარულ*, ისე *არაპოლარულ* დაჯგუფებებს. მაგალითად, ზედაპირულად აქტიური ორგანული ნივთიერებები შეიცავენ ნახშირბადატომებს შორის არსებულ გაუჯერებელ ბმებს, COOH^- -ის ან OH^- ტიპის პოლარულ ჯგუფებსა და საკმაოდ გრძელ არაპოლარულ, ნაჯერ ნახშირწყალბადურ ჯაჭვებს.

თუ განვიხილავთ ძმარმჟავისა (CH_3COOH) და ვალერიანმჟავის ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$) აღსორბციას “წყალი-ბენზოლი” სისტემის გამყოფ ზედაპირზე, სადაც წყალი პოლარული ნივთიერებაა, ხოლო ბენზოლი კი არაპოლარული, მაშინ ნაჯერ ორგანულ მჟავათა პოლარული ნაწილი ($-\text{COOH}$) მიმართული იქნება წყლის მხარეს, ხოლო არაპოლარული (ნახშირწყალბადური ჯაჭვი) კი ბენზოლის მხარეს. ამავე დროს რაც უფრო გრძელი, ნაჯერი ნახშირწყალბადური ჯაჭვი აქვთ ორგანული მჟავის მოლეკულებს, მით უფრო მეტ

ხანს ყოვნდებიან ისინი გამყოფ ზედაპირზე.



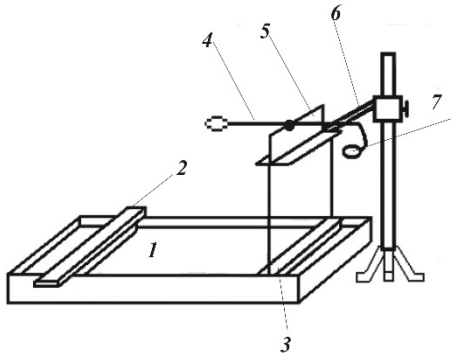
ნახ.2.11. ორგანული მჟავების აღსორბცია “ბენზოლი-წყლის” გამყოფ ზედაპირზე

ასეთი აღსორბციული ფენა “უძრავია” (იხ. ნახ.2.11-2), ანუ აღსორბატის რამდენი მოლეკულაც დატოვებს გამყოფ ზედაპირს, იმდენივე ხსნარის სიღრმიდან დაიკავენ მის ადგილს. იგივე პროცესები წარმართება მაშინაც, როცა წყლის ზედაპირთან შეხებაში იქნება

აირადი გარემო ან სხვა უხსნადი არაპოლარული თხევადი ფაზა.

თუ ორგანული მჟავების კონცენტრაცია მცირეა, მაშინ მისი მოლეკულები ბოლომდე ვერ ავსებენ გამყოფ ზედაპირს, რის გამოც ადსორბატის მოლეკულებს გამყოფ ზედაპირზე თავისუფლად გადაადგილების საშუალება ეძლევათ და ამიტომ ისე იქცევიან, როგორც აირის მოლეკულები ოლონდ, სიბრტყეზე (ნახ.2.11-1). ამის გამო მათ ხშირად “ორგანზომილებიან აირებს” უწოდებენ.

ლენგმიურმა გამოიგონა აპარატი, რომლის საშუალებითაც შესაძლებელია “ორგანზომილებიან აირთა” წნევის გაზომვა (იხ. ნახ. 2.12). დღეს ეს ხელსაწყო *ლენგმიურის სასწორის* სახელითაა ცნობილი.



ნახ.2.12. “ორგანზომილებიანი აირის” წნევის გასაზომი ლენგმიურის სასწორი

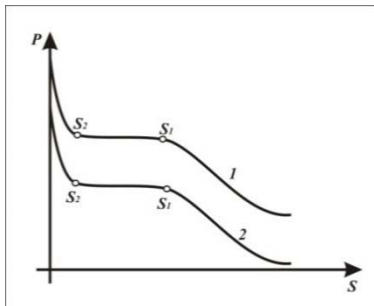
ამ აპარატის კიუვეტაში (1) ჩასხმულია სუფთა წყალი, მასზე მოთავსებულია პარაფინის თხელი ფენით დაფარული მინის ფირფიტა (2), რომელიც თავისუფლად გადაადგილება წყლის ზედაპირზე. მე-3 ფირფიტა კი სასწორის ერთ-ერთ მოძრავ მხართანაა (4) დამაგრებული, რომლის საყრდენი პრიზმაც

(5), შტატივზე ხისტად დამაგრებულ საყრდენზეა (6) მოთავსებული. სასწორის მხარის გასაწონასწორებლად შეიძლება გამოყენებულ იქნას საპირწონე (7), რაც შემდგომში “ორგანზომილებიანი აირის” წნევის გასაზომად იქნება გამოყენებული.

(1) კიუვეტაში, წყლის ზედაპირზე აწვეთებენ წყალში უხსნადი ბენზოლში გახსნილი ორგანული მჟავის რამოდენიმე წვეთს. ბენზოლი წყლის ზედაპირზე თხელ ფენად გაიშლება, შემდეგ ორთქლდება და წყლის ზედაპირზე მასში ფაქტიურად უხსნადი ორგანული მჟავა მონომოლეკულურ ფენად რჩება განფენილი. იოლი გასაანგარიშებელია, თუ რამდენია კიუვეტაში წყლის ზედაპირის ფართი, ბენზოლში გახსნილი მჟავის რაოდენობა და მაშინ ჩვენ

გვეცოდინება, თუ წყლის ზედაპირის S ფართზე რამდენი თანაბრად განაწილებული ორგანული მჟავის მოლეკულა იქნება განთავსებული. მჟავას მოლეკულათა რაოდენობის სიმცირისას, ისინი იდეალური აირის მოლეკულების მსგავსად იქცევიან, ოღონდ სიბრტყეზე (წყლის ზედაპირზე ანუ ორ განზომილებაში).

მე-(2) ფირფიტის გადაადგილებით (3)-ის მიმართულებით ჩვენ ვამცირებთ ზედაპირის ფართს და შესაბამისად ვზრდით ფართის ერთეულზე ორგანული მჟავის მოლეკულათა რიცხვს. გაიზრდება რა “ორგანოზომილებიანი აირის” კონცენტრაცია, მოიმატებს მისი ზემოქმედება (წნევა) მე-(3) ფირფიტაზე, რაც გამოიყვანს წონასწორული მდგომარეობიდან სასწორის მე-(4) მხარს და იგი გადაიხრება. მისი გაწონასწორება ხდება მე-7 საპირწონეზე მცირე ზომის წონაკთა დამატებით. ასეთი გზით შეიძლება ავაგოთ $P-S$ სახის იზოთერმები (იხ. ნახ.2.13), რომლებიც კრიტიკული ტემპერატურების სიახლოვეს ძალიან მიაგავან აირის $P-V$ სახის იზოთერმებს.



ნახ.2.13. მონომოლეკულური აღსორბციული ფენების $P-S$ დამოკიდებულების იზოთერმები

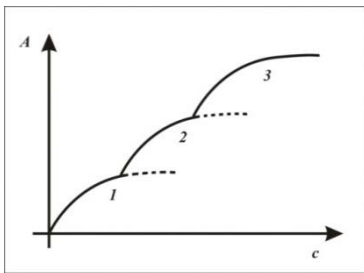
ნახ.2.13-ზე $P-S$ დამოკიდებულების (1) გრაფიკი ტრიდეკანის ($C_{12}H_{25}-COOH$) მჟავისათვისაა გამოსახული, ხოლო (2) კი მირისტინის მჟავისათვის ($C_{13}H_{27}-COOH$). (1) წერტილიდან S_1 წერტილამდე “ორგანოზომილებიანი აირები” ისე იქცევიან, როგორც კრიტიკული ტემპერატურის მიდამოებში ჩვეულებრივი აირები. ამ დროს მონოტონურად იზრდება “ორგანოზომილებიანი აირი”-ს წნევა, რომელიც ზედაპირის ფართის შემცირებითაა გამოწვეული. S_1 -დან S_2 -მდე $P-S$ დამოკიდებულება შედის მათი ნაჯერობის (დაკონცენტრირება-დაკონდენსირების) ფაზაში, ანუ გამყოფი ზედაპირი მისდამი ორიენტირებული უხსნადი მჟავის მოლეკულების მიერ მთლიანადაა დაკავებული ისე, როგორც ეს ნახ.2.12-2-ზეა ნაჩვენები, ამიტომ S -ის შემცირებით წნევა აღარ იცვლება და ორივე $P-S$ დამოკიდებულების გრაფიკზე აღინიშნება

წერტილიდან S_1 წერტილამდე “ორგანოზომილებიანი აირები” ისე იქცევიან, როგორც კრიტიკული ტემპერატურის მიდამოებში ჩვეულებრივი აირები. ამ დროს მონოტონურად იზრდება “ორგანოზომილებიანი აირი”-ს წნევა, რომელიც ზედაპირის ფართის შემცირებითაა გამოწვეული. S_1 -დან S_2 -მდე $P-S$ დამოკიდებულება შედის მათი ნაჯერობის (დაკონცენტრირება-დაკონდენსირების) ფაზაში, ანუ გამყოფი ზედაპირი მისდამი ორიენტირებული უხსნადი მჟავის მოლეკულების მიერ მთლიანადაა დაკავებული ისე, როგორც ეს ნახ.2.12-2-ზეა ნაჩვენები, ამიტომ S -ის შემცირებით წნევა აღარ იცვლება და ორივე $P-S$ დამოკიდებულების გრაფიკზე აღინიშნება

პორიზონტალური (S_2S_1) უბანი, რომელსაც შეესაბამება აღსორბირებული მოლეკულებით მჭიდროდ შევსებული და მკაცრად გერტიკალურად ორიენტირებული მაღალმოლეკულური ორგანული მყავას აღსორბციულ-კონდენსირებული ფენა. S_2 წერტილი ასეთი ფენის შექმნისა და განვითარების ბოლო ზღვარია. როგორც ეს ნახაზიდან ჩანს “ორგანზომილებიანი აირის” შემდგომი შეკუმშვა, ბევრად უფრო მაღალი წნევების უბნისაკენაა მიმართული.

ლენგმიურის შემდეგ “ორგანზომილებიანი აირები”-ს თვისებები მრავალმა მეცნიერმა შეისწავლა. ერთ-ერთი მათგანი **მარსელენი** იყო. მან შექმნა ლენგმიურის ხელსაწყოზე ბევრად უფრო მგრძობიარე აპარატი, მრავალმხრივად შეისწავლა ზემოთ ხსენებული მოვლენა და გამოთქვა აზრი, რომ *ჩვეულებრივ აირებთან “ორგანზომილებიანი აირები”-ს ანალოგია არაადექვატურია და რადგან ასეთ სისტემებში აღსორბატის მოლეკულები გამყოფი ზედაპირის მიმართ თავისუფლად გადაადგილდებიან (და არა მის მოცულობაში), ამიტომ მარსელენმა მათ ზედაპირული ხსნარები უწოდა.*

ხშირად “აირად (თხევად) - მყარი” სახის სიტემებისათვის სორბციული პროცესები პირდაპირ ვერ გადადიან წონასწორულ მდგომარეობაში და ამიტომ აღსორბცია საფეხურეობრივად მიდის



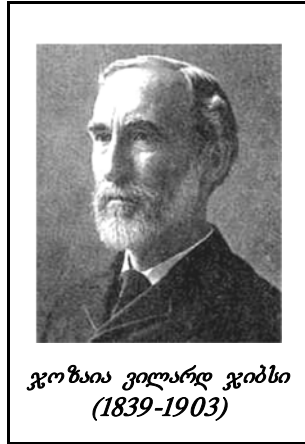
ნახ.2.14. საფეხურეობრივი აღსორბციის მრული

მოლეკულები (ატომები ან იონები) აღსორბირდებიან ჯერ უფრო დაბალი ენერგეტიკული დონის აქტიურ ცენტრებზე (ნახ. 2.15-1), შემდეგ უფრო მაღალი ენერგეტიკული დონის ცენტრებზე (ნახ.2.15-2,3) და ასე თანდათანობით, საფეხურებად ივსება აღსორბენტის

(იხ. ნახ. 2.14, პოზიცია 1, 2 და 3). ეს ერთი შეხედვით ალოგიკური შედეგი ლენგმიურის თეორიის საშუალებით შემდეგნაირად შეიძლება აიხსნას: აღსორბციის საფეხურეობრივობას განაპირობებს აღსორბენტის ზედაპირზე სხვადასხვა ენერგეტიკული დონის მქონე აქტიური ცენტრების არსებობა. მათზე აღსორბატის

ზედაპირის ყველა ენერგეტიკული დონის აქტიური ცენტრი. მიუხედავად იმისა, რომ ლენგმიურის ადსორბციის მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიას დიდი გამოყენების არეალი აქვს, იგი სრულად მაინც ვერ აღწერს ადსორბციის ყველა შემთხვევას.

ჯიბსის ადსორბციის ფუნდამენტური ფორმულა. XX საუკუნის დასაწყისში ჯიბსმა მოგვცა ადსორბციის პროცესის



დასაწყისისათვის ჩავთვალოთ, რომ ადსორბციული ფენის სისქე ნულის ტოლია და გამყოფი ზედაპირის შინაგანი ენერგიისათვის თერმოდინამიკის პირველი და მეორე კანონების გაერთიანებული განტოლება (ზედაპირული და ქიმიური ენერგიის გათვალისწინებით) დავწეროთ:

$$dU = TdS + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2-30)$$

სადაც S – ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ენტროპიაა, ხოლო s კი მისი ფართი.

რადგანაც ზედაპირის შინაგანი ენერგია ექსტენსიური თვისებების პროპორციულია, ამიტომ

$$U = TS + \sigma s + \sum_i \mu_i n_i \quad (2-31)$$

ხოლო მისი სრული დიფერენციალი კი შემდეგნაირად ჩაიწერება

$$dU = TdS + SdT + \sigma ds + s d\sigma + \sum_i \mu_i dn_i + \sum_i n_i d\mu_i \quad (2-32)$$

(2-30) განტოლება ჩავსვათ (2-32) განტოლებაში და მივიღებთ

$$SdT + sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2-33)$$

იზოთერმული პროცესებისათვის, როცა $T = \text{const}$ და $dT = 0$

$$sd\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (2-34)$$

(2-33) და (2-34) განტოლებებს *ჯიბსის ფაზათაშორისი ზედაპირის განტოლებებად* მოიხსენიებენ. რადგან ზედაპირის ყველა ექსტენსიური პარამეტრი თვითონ ამ ზედაპირის ფართზეა დამოკიდებული მაშინ აღსაქმელად უფრო მოხერხებული იქნება მათი ფართზე ფარდობის შემოტანა. თუ (2-34) განტოლების ორივე მხარე გაიყოფა s -ზე მივიღებთ ადსორბციის პროცესებისათვის **ჯიბსის ფუნდამენტურ განტოლებას**

$$-d\sigma = \sum_i (n_i / s) d\mu_i = \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (2-35)$$

სადაც Γ_i გამყოფი ზედაპირის ფართის ერთეულზე i -ური კომპონენტის სიჭარბეა, მოცულობით ფაზაში მის რაოდენობასთან შედარებით, ანუ იგივეა რაც *ჯიბსის ადსორბციის* სიდიდე.

(2-35)-დან გამომდინარე, ორკომპონენტიანი ხსნარებისათვის ჯიბსის ადსორბციის განტოლება შეიძლება ასეც ჩაიწეროს

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu} \quad (2-36)$$

რაც იმაზე მიუთითებს, რომ *ზედაპირულ შრეში ადსორბატის მოლეკულათა (ატომთა ან იონთა) სიჭარბე და შესაბამისად მათი ქიმიური პოტენციალის ზრდა, იმავედროულად ზედაპირული ენერჯიის ცვლილების სიჩქარესაც განაპირობებს.*

წონასწორობაში მყოფ თერმოდინამიკურ სისტემისათვის მისი ნებისმიერი კომპონენტის ქიმიური პოტენციალი ყველა ფაზისა და გამყოფი ზედაპირული ფენისათვის მუდმივი სიდიდეა, ამიტომ გახსნილი ნივთიერების ქიმიური პოტენციალი ხსნარის მთელ მოცულობაში გამოითვლება ფორმულით

$$d\mu = RT d \ln(\gamma c) \quad (2-37)$$

სადაც γ აქტიურობის კოეფიციენტი, ხოლო c კი ხსნარის კონცენტრაცია. ძლიერ განზავებული ხსნარებისათვის $\gamma = 1$, მაშინ (2-37) ფორმულას თუ ჩავსვამთ (2-35)-ში, მივიღებთ ორკომპონენტიანი და ძლიერ განზავებული სისტემებისათვის ჯიბსის ადსორბციის ფორმულას

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (2-38)$$

კონცენტრირებული ხსნარების შემთხვევაში (2-38) ფორმულაში კონცენტრაციის (c) ნაცვლად ჩაიწერება ან აქტიურობა a ან γC - ს ნამრავლი.

თუ საქმე გვაქვს “ორთქლი-სითხე” სისტემაში ორთქლის ადსორბციასთან, მაშინ (2-38) ფორმულა შემდეგნაირად ჩაიწერება

$$\Gamma = -\frac{p}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dp} \quad (2-39)$$

სადაც p ორთქლის წნევაა. ამ სახის დამოკიდებულებას განსაკუთრებით დიდი მნიშვნელობა ენიჭება “აირი-მყარი” სახის სისტემებში ადსორბციული პროცესების შესწავლისას.

ერთი შეხედვით, მოლეკულურ-კინეტიკური და თერმოდინამიკური მიდგომით აღწერილ ადსორბციის იზოთერმის განტოლებებს არაფერი საერთო არა აქვთ, მაგრამ თუ *შიშკოვსკის განტოლებას* (განტ. 2-3, იხ. გვ. 21) კონცენტრაციის მიმართ გაავადიფერენციალებთ, მივიღებთ

$$\frac{d\sigma}{dc} = -\frac{bc}{1+bc} \quad (2-40)$$

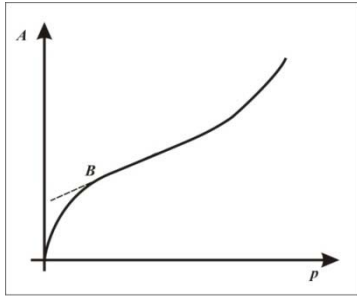
და 2-40 განტოლებას ჩავსვამთ ჯიბსის ადსორბციის განტოლებაში (2-38) მივიღებთ:

$$\Gamma = \frac{a}{RT} \cdot \frac{bc}{1+bc} \quad (2-41)$$

აღვნიშნოთ $\frac{a}{RT} = \Gamma_{\infty}$, მაშინ ლენგმიურის ადსორბციის იზოთერმის განტოლება მიიღებს შემდგომ სახეს

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \cdot \frac{bc}{1+bc} \quad (2-42)$$

რაც იძლევა იმის საშუალებას რომ დავასკვნათ - ჯიბსისა და ლენგმიურის აღსორბციის იზოთერმის განტოლებები გამოყვანილ იქნა სხვადასხვა ტიპის სისტემათათვის, მაგრამ მათ შორის არსებობს ღრმა აზრობრივი ურთიერთკავშირი, რომელიც შემდგომში მდგომარეობს: **სხვადასხვა ნივთიერების აღსორბცია სხვადასხვა აღსორბენტის ზედაპირზე მიმდინარეობს ერთიდაიგივე შინაგანი ფიზიკურ-ქიმიური კანონზომიერების დაცვით.** როგორც ხედავთ, ლენგმიურისა და ჯიბსის ერთი შეხედვით დამოუკიდებელ თეორიათა შორის მაკავშირებელი ხიდი, ზედაპირულ დაჭიმულობასა და აღსორბატის კონცენტრაციას შორის დამაკავშირებელი შიშკოვსკის მათემატიკური მოდელი აღმოჩნდა, რაც ზემოთ გამოთქმულ



ნახ.2.15. საფეხურობრივი აღსორბციის იზოთერმა

(იხ. ნახ.2.15), სადაც **B** წერტილიდან აბსცისათა ღერძის პარალელური მონაკვეთის ნაცვლად იზოთერმის მრუდი აღმაგალი მიმართულებით ვრცელდება, რაც თავის მხრივ ლენგმიურის, ჯიბსისა და ფრენდლიხის თეორიათა არასრულფასოვნებაზე მიუთითებს. ასეთი ტიპის მოვლენების ასახსნელად XX საუკუნის 20-იან წლებში პოლიანიმ შემოგვთავაზა აღსორბციის პოტენციალური თეორია. აღსორბციის ამ მოდელში გასარკვევად განვიხილოთ მისი ძირითადი დებულებები:

1. **აღსორბციის მოვლენა გამოწვეულია სუფთა ფიზიკური ბუნების ძალებით;**

მოსაზრებათა კიდევ ერთი დამადასტურებელი ფაქტია.

პოლიანის აღსორბციის პოტენციალური თეორია.

გამოცდილებამ გვიჩვენა, რომ აღსორბციის იზოთერმას ყოველთვის არა აქვს სტანდარტული სახე (იხ. ნახ.2.9). “აირი-მყარი” სისტემების შესწავლისას ხშირად ვხვდებით აღნიშნული კანონზომიერებებიდან გადახვევებს

2. აღსორბენტის ზედაპირზე არაა აქტიური ცენტრები, აღსორბციული ძალები მოქმედებენ ფაზათა გამყოფი ზედაპირის სიახლოვეს და ქმნიან უწყვეტ ძალოვან ველს;

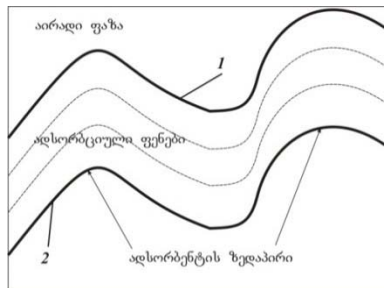
3. აღსორბციული ძალები მოქმედებენ საკმაო მანძილზე, ასე რომ საქმე გვაქვს გარკვეული სისქის მქონე აღსორბციულ ფენასთან, რომელიც მონოფენის სისქეზე მეტია და რომლის მოცულობა მაქსიმალურადაა დაკავებული აღსორბატის მოლეკულებით;

4. გამყოფი ზედაპირიდან მოშორებისას აღსორბციული ძალები თანდათანობით მცირდება და ბოლოს გარკვეულ მანძილზე ნულის ტოლი ხდება;

5. აღსორბენტის ზედაპირზე აღსორბატის მოლეკულის მიზიდვის ძალა არაა დამოკიდებული ზედაპირულ შრეში სხვა მოლეკულების რაოდენობაზე, ანუ შესაძლებელია პოლიმოლეკულური აღსორბცია;

6. აღსორბციული ძალები არ არის დამოკიდებული ტემპერატურაზე, ანუ ტემპერატურის ცვლილებით აღსორბციული შრის სისქე არ იცვლება (და არა აღსორბირებული ნივთიერების კონცენტრაცია).

ასეთი მიდგომა არ ეწინააღმდეგება ტემპერატურის მომატებისას აღსორბციის შემცირების ფაქტს, უბრალოდ, ამ დროს სითბური მოძრაობისა და დესორბციული პროცესების გააქტიურების ფონზე აღსორბციულ შრეში მცირდება აღსორბატის კონცენტრაცია, აღსორბენტის ზედაპირული ძალოვანი პოტენციალური ველი კი უცვლელი რჩება.



ნახ. 2.16. პოლიანის აღსორბციული შრის აღნაგობა

ნახ. 2.16-ზე სქემატურადაა ნაჩვენები აღსორბციული შრის ფენოვანი სტრუქტურა. როგორც ყველა ძალოვანი ველი, აღსორბციული ველიც შედგება ექვიპოტენციალური შრეებისაგან, რომლებიც აღნიშნულ ნახაზზე წყვეტილი წირებითაა გამოსახული.

აღსორბციული პოტენციალი ($E_{აღს.}$) ეწოდება ენერჯიის იმ

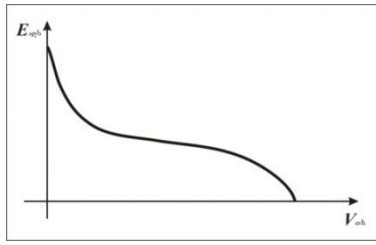
რაოდენობას, რომელიც საჭიროა აირად მდგომარეობაში მყოფი ერთი მოლი ადსორბატის მოლეკულების ადსორბციული შრიდან აირად ფაზაში გადასატანად. $E_{ადს.}$ მაქსიმალურია ადსორბენტის ზედაპირსა და ადსორბციულ შრეს შორის (ნახ.2.16-2 წირი), ხოლო ნულის ტოლია ადსორბციული შრისა და აირად ფაზას შორის (ნახ.2.16-1 წირი).

ადსორბციული პოტენციალის ცვლილებას ხშირად ადსორბციული შრის სისქესთან დაკავშირებით კი არ ადგენენ, არამედ აკავშირებენ ამ ფენის მოცულობასთან $E_{ადს.} = f(V)$ -ის სახით, რადგან მისი ექსპერიმენტალურად განსაზღვრა ბევრად უფრო იოლია. განვიხილოთ ადსორბციულ შრეში აირადი ადსორბატის მდგომარეობა მისთვის მახასიათებელ კრიტიკული ტემპერატურის ინტერვალში, ანუ როცა იგი თხევად მდგომარეობაში იმყოფება. ვთქვად 1 გრ. ადსორბენტის ზედაპირზე ადსორბციული შრის მოცულობაა $V_{ობ.}$, რომელიც შეიძლება გამოვითვალოთ შემდეგნაირად

$$V_{ობ.} = aV_{ბოლ.} \quad (2-43)$$

სადაც a 1 გრ. ადსორბენტზე ადსორბირებული ადსორბატის რაოდენობაა მოლებში, ხოლო $V_{ბოლ.}$ კი ადსორბატის კონდენსატის მოლური მოცულობაა. თუ ვიცით 1 გრ. ადსორბენტის ზედაპირული ფართი S , იოლად გამოვითვლით მასზე ადსორბირებული შრის სისქეს

$$l_{ობ.} = \frac{V_{ობ.}}{S} \quad (2-44)$$



ნახ. 2.17. პოლიანის მახასიათებელი მრუდის ტიპური მაგალითი

ზედაპირის სრული ფართის გაგება რთულად გადასაჭრელი პრობლემაა, ამიტომ პოლიანიმ შემოგვთავაზა აღსორბციული პოტენციალის $E_{აღს.} = f(V_{თხ.})$ სახის განტოლებით შესწავლა, რომლის გრაფიკული სახე ნახ. 2.17-ზეა მოყვანილი.

$$E_{აღს.} = f(V_{თხ.}) \quad \text{არაა}$$

დამოკიდებული ტემპერატურაზე და მას პოლიანის მახასიათებელ მრუდს უწოდებენ. პოლიანის პოლიმომლეკულური თეორია შესაძლებლად თვლის “აირი-მყარ” სისტემაში მიმდინარე აღსორბციული პროცესებისათვის აირის მდგომარეობის აღმწერი განტოლების გამოყენებას. ამიტომ აღსორბატის სიმკვრივესა (ρ) და მოცულობას (V) შორის კავშირის სახე ძალიან წააგავს აირის p, V -იზოთერმას. დაბალი ტემპერატურებისას თერმული მოძრაობის შემცირებისა და ზედაპირულ შრეში აღსორბატის კონცენტრაციის გაზრდის ფონზე, აღსორბციული ძალები ყველა პირობას ქმნიან იმისათვის, რომ ზედაპირულ შრეში მოხდეს აირადი აღსორბატის შეკუმშვა-კონცენტრირება და მისი შემდგომი კონდენსაცია, რის გამოც აღსორბატის კონდენსატის სიმკვრივე თხევადი ფაზის სიმკვრივეს ($\rho_{თხ.}$) უახლოვდება. ამ დროს მთელი აღსორბციული შრის მოცულობა დაკავებული იქნება თხევად მდგომარეობაში მყოფი აღსორბატით და მისი უკუმშვადობის გამო $\rho = f(V)$ მრუდი თითქმის აბსცისათა ღერძის პარალელურია. ამის შემდეგ მრუდი მკვეთრად ეშვება დაბლა და აღსორბატის სიმკვრივე აირადი ფაზის სიმკვრივის ტოლი ხდება, ანუ ამ დროს მიიღწევა აღსორბციული შრის ბოლო, ექვიპოტენციური ფენის ზედაპირი (იხ. ნახ. 2.16-1, იხ. გვ. 51), რომლის მერეც წყდება აღსორბციული ძალების მოქმედების არეალი და იწყება აირადი ფაზა.

მაღალი ტემპერატურების ინტერვალში მცირდება აღსორბციის სიღლიდე, ე.ი. მცირდება აღსორბციულ შრეში აღსორბატის კონცენტრაცია და სიმკვრივე, შესაბამისად აღსორბატი ისე იქცევა,

როგორც იდეალური აირი და $p=f(V)$ იზოთერმა აღიწერება იდეალური აირის იზოთერმის მსგავსად - $pV=RT$. ამ დროს ადსორბციულ შრეში ადსორბატის მთელი რაოდენობა აირად მდგომარეობაშია.

კრიტიკული ტემპერატურების ინტერვალში $p=f(V)$ დამოკიდებულების მრუდი ვან-დერ-ვაალსის იზოთერმის მრუდს მიაგავს, რაც იმაზე მიანიშნებს, რომ გამყოფი ზედაპირის სიხლოვეს ადსორბირებული ნივთიერების ერთი ნაწილი თხევად მდგომარეობაშია, ხოლო ადსორბციული შრის ზედა ფენებში მისი მეორე ნაწილი აირად მდგომარეობაშია. ამიტომ $p=f(V)$ მრუდის მკვეთრად ქვემოთ დაშვება, ადსორბატის თხევადი მდგომარეობიდან აირადში გადასვლაზე მიგვანიშნებს.

ზემოთ განხილულიდან გამომდინარე, პოლიანიმ მახასიათებელი მრუდების ასაგებად შემდეგი გზა აირჩია. i -ური წერტილის ადსორბციული პოტენციალი E_i შეიძლება გამოვსახოთ როგორც 1 მოლი აირის T_i ტემპერატურაზე შეკუმშვის მუშაობა, მაშინ

$$E_i = \int_{p_0}^{p_i} V dp \quad (2-45)$$

სადაც p_i თხევადი ადსორბატის წნევაა ზედაპირულ შრეში, ხოლო p_0 ადსორბატის წნევა აირად ფაზაში. (2-45) განტოლებაში თუ გავითვალისწინებთ, რომ იდეალური აირის განტოლებიდან $V=RT/p$, მაშინ მივიღებთ:

$$E_i = \int_{p_0}^{p_i} V dp = RT \int_{p_0}^{p_i} \frac{dp}{p} = RT \ln \frac{p_i}{p_0} \quad (2-46)$$

p_i მრავალი ნივთიერებისათვის ცნობილი სიდიდეა, p_0 კი ცდისეული მონაცემი. იმის გასაგებად, თუ რომელი V_i შეესაბამება E_i ხმარობენ (2-43) განტოლებას.

კრიტიკულზე დაბალი ტემპერატურებისათვის, როცა ადსორბციულ შრეში ადსორბატი ძირითადად თხევად მდგომარეობაშია, ამიტომ p_0 -ს სიდიდე ექსპერიმენტალურად შეიძლება განისაზღვროს და შემდეგ კი აიგოს $E_i=f(V_i)$ დამოკიდებულების მრუდი, რომელიც გვიჩვენებს, თუ როგორ ნაწილდება ადსორბციული პოტენციალი ადსორბციული შრის მოცულობაში, ეს კი

“აირი-სითხე” სისტემაში ადსორბციის მიმდინარეობის სრულ სურათს გვაძლევს. რაც შეეხება (2-46) ფორმულაში ტემპერატურის მონაწილეობას, ეს სულაც არ ნიშნავს იმას, რომ ტემპერატურის ცვლილებით იცვლება $E_i = f(V_i)$ დამოკიდებულების სახე. იგი მიგვანიშნებს იმაზე, რომ ტემპერატურის ცვლილებით p_i -ის იგივე სიდიდისას, შეიცვლება ადსორბციულ შრეში სითხე-აირის გამყოფი ზედაპირის მხოლოდ ადსორბციული პოტენციალი.

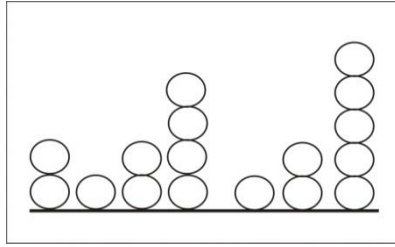
ადსორბციის ბეტ-თეორია. როგორც ვნახეთ, ადსორბციული პროცესების აღმწერი თეორიები არ არის უნივერსალური. პოლიანის თეორია კარგად ხსნის ფიზიკური ადსორბციისას მიმდინარე პროცესებს, ლენგმიურის თეორია კარგად აღწერს როგორც ქიმიურ, ისე ფიზიკურ ადსორბციას, ოღონდ საკვლევ სისტემათა შეზღუდულ არეალში. ამიტომ ლოგიკური იქნებოდა ლენგმიურისა და პოლიანის თეორიათა ძირითადი წარმოდგენების განზოგადებით მიეგნოთ ხარისხობრივად ახალი მათემატიკური მოდელისათვის, რომელიც ადსორბციის იზოთერმების უმეტეს ნაწილს ახსნიდა.

XX საუკუნის 30-40-იან წლებში *ბრუნაუერის, ემეტისა და ტელერის* მიერ შემოთავაზებულ იქნა ადსორბციის აღმწერი ახალი თეორია. მისი დასახელება ავტორთა გვარების პირველი ასოებისაგან შემდგარი აბრევიატურაა (ბეტ).

განვიხილოდ ამ თეორიის ძირითადი დებულებები:

1. ადსორბენტის ზედაპირზე განთავსებულია *ენერგეტიკულად თანაბარი აქტიური ცენტრები*, რომლებსაც შეუძლიათ გამყოფ ზედაპირზე ადსორბატის მოლეკულათა შეჩერება-დაკონცენტრირება;
2. ერთმანეთის მეზობლად ადსორბციული შრის ფენებში განაწილებულ ადსორბატის მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების ძალები არ განიხილებიან (ლენგმიურის თეორიასთან უფრო მეტი სიახლოვისათვის);
3. პირველი ადსორბციული ფენის თითოეული მოლეკულა მეორე ადსორბციული ფენის მოლეკულათათვის შესაძლო აქტიურ ცენტრადაა განხილული და ასე მე-3, მე-4 და ა.შ. ადსორბციული ფენებისათვის;

4. მეორე და ყოველი მისი მომდევნო ადსორბციული ფენის მოლეკულებს პირველი ფენის მოლეკულათა მდგომარეობისაგან განსხვავებული სტატისტიკური მდგომარეობა უკავიათ.



ნახ.2.18. ბეტ-თეორიის მიხედვით გამოსახული ადსორბციული შრეების სტრუქტურა

როგორც ნახ.2.18-დან ჩანს, ადსორბირებული ფაზა შეგვიძლია წარმოვიდგინოთ ადსორბციული კომპლექსების (ვერტიკალური მოლეკულური ჯაჭვების) ერთობლიობად, რომელიც პირველი ფენიდან ანუ ადსორბენტის ზედაპირიდან იწყება. ბეტ-თეორიას საკმაოდ გამარტივებული აქვს მეზობელად ადსორბირებულ

მოლეკულათა შორის ენერგეტიკული ურთიერთქმედება, ანუ ეს ჯაჭვები ერთმანეთთან არ ურთიერთქმედებენ. მიღებულია, რომ ადსორბატის ყოველი მოლეკულა ესაზღვრება მხოლოდ ორ, ზემოდან და ქვემოდან მეზობელ მოლეკულას, მაშინ როცა ამ მოლეკულას ბევრად უფრო მეტი რეალური “მეზობელი” მოლეკულა ჰყავს ირგვლივ. მიუხედავად ასეთი სახის გამარტივებისა, ბეტ-თეორია კარგად აღწერს მრავალი სახის ადსორბციულ პროცესს, რომელსაც სხვა დანარჩენი თეორიები ვერ ახერხებენ. პოლიანის თეორიასთან შედარებით ბეტ-თეორიას კიდევ ერთი დადებითი მხარე აქვს, ესაა ადსორბციის იზოთერმის აღმწერი ფორმულა, რომლისგანაც გარკვეულ პირობებში მიიღება ჯერ ლენგმიურის ადსორბციის იზოთერმა, ხოლო შემდეგ *ჰენრიის კანონის* აღმწერი მათემატიკური ფორმულა. აქ არ დავიწყებთ ბეტ-თეორიის ადსორბციის იზოთერმის გამოყვანას, რომელსაც საკმაოდ რთული მათემატიკური მექანიზმი აქვს, ამიტომ მხოლოდ მისი საბოლოო სახის ჩვენებით შემოვიფარგლებით.

ბრუნაუერი, ემეტი და ტელერი ამ განტოლების გამოყვანისას განიხილავდნენ ორთქლის მოლეკულების ადსორბციას ადსორბენტის გამყოფ ზედაპირზე, როგორც ერთეული ან ჯერადი ადსორბციული კომპლექსების წარმოქმნის კვაზიქიმიურ პროცესთა ერთობლიობას:

ორთქლი + ადსორბენტის ზედაპირი \rightleftharpoons ერთეული კომპლექსები + Q_1

ორთქლი + ერთეული კომპლექსები \rightleftharpoons ორმაგი კომპლექსები + Q_2

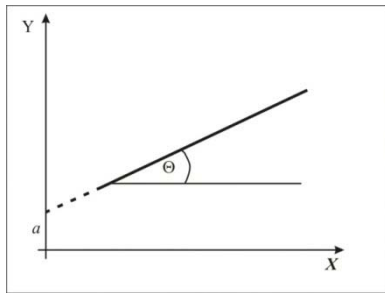
ორთქლი + ორმაგი კომპლექსები \rightleftharpoons სამმაგი კომპლექსები + Q_2 და ა.შ.

ამ დროს, პირველი ფენის ადსორბციის სითბო, ანუ ერთმაგი კომპლექსების წარმოქმნის სითბო (Q_1) ბევრად უფრო მეტია სხვა დანარჩენი ადსორბციული ფენების წარმოქმნის სითბოებთან შედარებით. მეორე, მესამე და ა.შ. დანარჩენი ფენების ადსორბციის სითბოები ფაქტიურად თანაბარი სიდიდის არიან და მოცულობითი კონდენსაციის სითბოს (Q_L) უტოლდებიან. მაშინ პოლიმოლეკულური ადსორბციის იზოთერმის განტოლება ასე გამოისახება

$$A = \frac{A_\infty C f}{1 - f} \cdot \frac{1}{1 + (C - 1) f} \quad (2-47)$$

სადაც A ადსორბირებული აირის მოცულობაა მუდმივ ტემპერატურასა და წნევაზე, C კი პოლიმოლეკულური ადსორბციის წონასწორობის მუდმივაა, ხოლო

$$f = \frac{P}{P_0} \quad (2-48)$$



ნახ.2.19. ბეტ-თეორიის იზოთერმის სწორხაზოვანი სახე

აქ ცდის პირობებში P_0 ნაჯერი ორთქლის წნევაა, V_m - ლენგმიურის მონოშრეში ადსორბირებული აირის მაქსიმალური მოცულობა, $C \approx \exp\left(\frac{\Delta E}{RT}\right)$, ΔE -ს ადსორბციის სითბოს უწოდებენ და იგი გამოითვლება ფორმულით $\Delta E = E_1 - E_L$, სადაც

E_1 ლენგმიურის ფენაში აირის ადსორბციის, ხოლო E_L კი აირის მოცულობითი კონდენსაციის სიბოჭობია. როცა $E_1 \gg E_L$, მაშინ $C \gg 1$ და თუ ამ დროს f -ის მნიშვნელობას ჩავსვამთ (2-47) ფორმულაში, მივიღებთ ბეტ-თეორიის პოლიემოლეკულური ადსორბციის იზოთერმის განტოლებას

$$\frac{p/p_0}{A(1-p/p_0)} = \frac{1}{A_\infty C} + \frac{C-1}{A_\infty C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (2-49)$$

თუ $\frac{p/p_0}{A(1-p/p_0)} = Y$, $\frac{p}{p_0} = X$ და მათ მნიშვნელობებს დავიტანთ

შესაბამისად ორდინატთა და აბსცისათა ღერძებზე, მაშინ მივიღებთ წრფივი სახით გამოსახულ ადსორბციის იზოთერმას (იხ. ნახ.2.19), რომლის გადაკვეთა ორდინატთა ღერძთან გვაძლევს $a = \frac{1}{A_\infty C}$, ხოლო აბსცისთა ღერძის მიმართ წრფის დახრილობის კუთხის ტანგენსი $tg\theta = \frac{C-1}{CA_\infty}$.

ე.ი. ცდისეული მონაცემების გამოყენებით შეიძლება გამოითვალოს A_∞ და C -ს რეალური სიდიდეები, ლენგმიურის შრეში ადსორბციის სიბოჭობა, მონომოლეკულური შრის მოცულობა და მასში განთავსებულ მოლეკულათა რაოდენობა. სშირად საცნობარო მასალებში მოყვანილია სხვადასხვა პოლარული ადსორბატის მოლეკულათა მიერ ადსორბენტის გამყოფ ზედაპირზე დაკავებული ფართი (S_0), ვიცით რა გამყოფ ზედაპირზე მათი მაქსიმალური კონცენტრაცია (A_∞), რომელიც ადსორბატის მიერ ყველა აქტიური ცენტრის დაკავებისას მიიღწევა, უკვე იოლად შეგვიძლია

დავადგინოთ ადსორბენტის სრული ზედაპირის ფართი შემდეგი ფორმულით

$$S_{\text{ზ}} = A_{\infty} \cdot N_A S_0 \quad (2-50)$$

სადაც N_A ავოგადროს რიცხვია. (2-50) განტოლებისა და ცდისეული მონაცემების გამოყენებით შესაძლებელია შებრუნებული ამოცანის გადაჭრა, ანუ ადსორბატის მოლეკულისათვის S_0 დადგენა.

სხვადასხვა ნაკლის მიუხედავად ბმტ-თეორია დღევანდლამდე მაინც ფიზიკური ადსორბციის აღმწერ ერთ-ერთ საუკეთესო მოდელად მიიჩნევა.

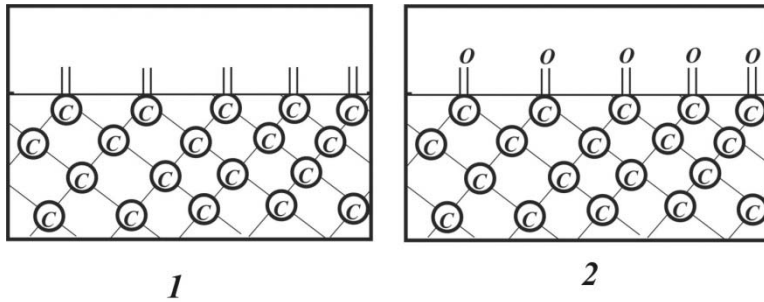
2.3.3 ადსორბციის სახესხვაობანი

ქიმიური ადსორბცია. ფიზიკური ადსორბციის გვერდით პრაქტიკაში ხშირად გვხვდება ქიმიური ადსორბცია (*ქემოსორბცია*). მათ შორის მკაფიო გამყოფი საზღვრის გავლება უძრავლეს შემთხვევაში შეუძლებელია. ადსორბცია ხშირად ფიზიკური ადსორბციით იწყება და გამყოფ ზედაპირზე ადსორბატის მოლეკულების დამაგრებისა და დაკონცენტრირების შემდეგ კი პროცესი გრძელდება ქიმიური ადსორბციით, ანუ ადსორბატის მოლეკულები ქიმიური ძალების ზემოქმედებით რეაქციაში შედიან აქტიურ ცენტრების წვეროებზე.

ამ დროს წარმოქმნილი ადსორბირებული ფენა მონომოლეკულურია და ბევრად უფრო მყარაააა შეჭიდული გამყოფ ზედაპირთან. ფიზიკური ადსორბციის სითბო 8-35 კჯ/მოლ სიდიდის ფარგლებში იცვლება, მაშინ როცა ქიმიური ადსორბციის სითბო 800 კჯ/მოლამდეც აღწევს. სწორედ ამიტომაა, რომ ტემპერატურის მომატებით მცირდება ფიზიკური და იზრდება ქიმიური ადსორბცია, რომლის სიდიდის ზრდა სწორედ ქიმიური ძალებითაა განპირობებული. ქიმიური რეაქციების დაწყებისათვის 40-130 კჯ/მოლ დონის მინიმალური ენერგეტიკული ბარიერის გადალახვაა საჭირო. სწორედ ამიტომაა რომ ქემოსორბციის პროცესის დამთავრების მერე ძალიან ძნელი ხდება დესორბციული მოვლენების დაწყება, რასაც

ბევრად უფრო მაღალი ტემპერატურა სჭირდება. ქიმიური აღსორბციის შემდეგ დესორბციული პროცესების მიმდინარეობისას, როგორც წესი აღსორბირებული ნივთიერება თავდაპირველი სახით უკან აღარ ან ვეღარ გამოიყოფა. მაგალითისათვის განვიხილოდ ჟანგბადის აღსორბცია ნახშირბადის ზედაპირზე (იხ. ნახ. 2.20).

ნახშირბადის გარემოსთან არსებულ გამყოფ ზედაპირზე განლაგებულია გაწყვეტილი (გაუწყვილებელი) ქიმიური ბმების მქონე ნახშირბადის ატომები (ნახ.2.20-1), სწორედ მათ საფუძველზე ხდება ნახშირბადის გამყოფ ზედაპირზე ჟანგბადის ატომთა აღსორბცია. ჟანგბადის აღსორბციის შემდეგ ფაზათა გამყოფი ზედაპირის სახეცვლილება ნახ.2.20-2-ზეა ნაჩვენები, ამ დროს ნახშირბადსა და ჟანგბადს შორის პრაქტიკულად ქიმიური ბმა ყალიბდება. ქემოსორბციის მიმდინარეობის ასეთი მექანიზმის გამო გარკვეულ ღონემდე



ნახ.2.20. ჟანგბადის აღსორბცია ნახშირბადის ზედაპირზე

ტემპერატურის მატებისას მცირდება აღსორბციის სიჩქარე. დესორბცია კი ჩვეულებრივზე უფრო მაღალ ტემპერატურებზე იწყება, ოღონდ ამ დროს გამოიყოფა არა თავდაპირველად აღსორბირებული ნივთიერება (ჩვენს შემთხვევაში – ჟანგბადი), არამედ CO ან CO₂. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, გამყოფ ზედაპირზე ნახშირბადისა და ჟანგბადის ატომებს შორის ურთიერთქმედების ენერგია E_{O-C} აღემატება ნახშირბადსა და ნახშირბადს შორის ურთიერთქმედების ენერგიას E_{C-C}.

ეს ფაქტი დადგენილ იქნა სხვადასხვა მკვლევართა მიერ და იგი შეიძლება შემდეგნაირად ჩამოყალიბდეს – ქიმიური აღსორბციის დროს ფაზათა შორის გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარე პროცესების

სითბო ბევრად აღემატება ცალ-ცალკე აღებულ მორეაგირე ქიმიურ ნივთიერებათა წარმოქმნის სითბოებს.

მიმოცვლითი აღსორბცია. ხშირია შემთხვევები, როცა აღსორბენტს, რომელზეც უკვე აღსორბირებულია გარკვეული სახის იონები, შევუცვლით რა სადისპერსიო გარემოს ქიმიურ შედგენილობას, მოქმედებას იწყებს მის ზედაპირსა და გარემოს შორის იონთა მიმოცვლითი პროცესი, ანუ *აღსორბენტის ზედაპირზე მანამდე უკვე აღსორბირებულ ნაწილაკთა შეცვლა ხსნარში მყოფ გარკვეული სახის, იგივე ნიშნა და ექვივალენტური რაოდენობის იონებზე.* ასეთ პროცესს *მიმოცვლითი აღსორბცია* ეწოდება, რომელიც რიგი თავისებურებებით ხასიათდება:

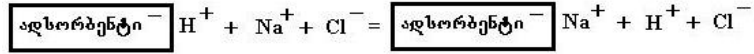
1. მიმოცვლითი აღსორბცია სპეციფიური ხასიათისაა, ანუ მიმოცვლით პროცესებში მონაწილეობას იღებენ მხოლოდ გარკვეული სახის იონები, რაც მის ქიმიურ მოვლენებთან სიახლოვეზე მიუთითებს. *მიმოცვლით აღსორბციაზე ძლიერ მოქმედებს მყარი ფაზის ზედაპირისა და აღსორბატის იონთა ბუნება.* ანსხვავებენ *მჟავა და ფუძე აღსორბენტებს*, რომლებსაც ხსნარებთან იონთა მიმოცვლა შეუძლიათ. მჟავური ტიპის აღსორბენტები გარემოსთან (ხსნართან) მიმოცვლიან კათიონებს, ხოლო ფუძე აღსორბენტები კი ანიონებს. ცნობილია *ამფოტერული ტიპის აღსორბენტებიც*, რომლებიც გარემოს ქიმიური შემადგენლობის მიხედვით მასთან ხან კათიონებს ცვლიან, ხან კი ანიონებს.

2. მიმოცვლითი აღსორბცია ყოველთვის შექცევადი ხასიათის არაა, ანუ ხანდახან შეუძლებელი ხდება გარემოს ქიმიური შედგენილობის შეცვლით უკვე აღსორბირებულ იონთა დესორბცია.

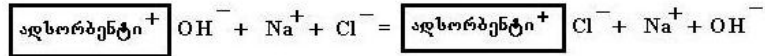
3. მიმოცვლითი აღსორბციის სიჩქარე ბევრად უფრო ნაკლებია მოლეკულური აღსორბციის სიჩქარეზე. იგი მცირდება, როცა იონთა მიმოცვლა გარემოსთან აღსორბენტის სიღრმისეული ფენებიდან მიმდინარეობს. ასეთ დროს დიფუზიური მოვლენების ფონზე აღსორბციის სიჩქარის შემცირება, ანუ აღსორბენტის სიღრმისეული ფენებიდან გამყოფი ზედაპირისაკენ იონთა მიგრაციის (გადაადგილების) სიჩქარე დიფუზიური ძალებითაა განპირობებული, რომელიც სიჩქარით ბევრად ჩამოუვარდება აღსორბციულ პროცესებს.

4. ხშირად აღსორბენტი გარემოსთან წყალბადის (H^+) ან ჰიდროქსიდის (OH^-) იონებს ცვლის, ასეთ შემთხვევებში გარემოს (ხსნარის) pH-ის სიდიდე იცვლება. ეს პროცესები შემდეგნაირად შეიძლება გამოვსახოთ:

ა) მჟავური ტიპის აღსორბენტათვის



ბ) ფუფე ტიპის აღსორბენტათვის



ნიკოლსკის მიერ შემოთავაზებულ იქნა ორი სახის იონთათვის მიმოცვლითი აღსორბციის ფორმულა

$$\frac{\frac{1}{g_1^{z_1}}}{\frac{1}{g_2^{z_2}}} = k \frac{\frac{1}{a_1^{z_1}}}{\frac{1}{a_2^{z_2}}} \quad (2-51)$$

სადაც G_1 და G_2 აღსორბენტის ზედაპირზე (ან მის სიდრ-მეში) იონთა შემცველობაა გ.ექვივალენტი/გ-ში, a_1 და a_2 ხსნარის მხრიდან მიმოცვლაში მონაწილე იონების აქტიურობებია, Z_1 და Z_2 იონთა ვალენტობები, ხოლო k კი პროპორციულობის კოეფიციენტი. ძლიერ განზავებულ ხსნარებში აქტიურობის ნაცვლად იონთა კონცენტრაციების გამოყენება შეიძლება. ერთ ვალენტია იონებისათვის (2-51) ფორულა მარტივდება და შემდეგ სახეს იღებს

$$g_1/g_2 = k(c_1/c_2) \quad (2-52)$$

მიმოცვლით აღსორბციას დიდი გამოყენება აქვს როგორც სახალხო მეურნეობაში, ისე ტექნიკაში. მაგალითად, ნიადაგს უნარი აქვს სასუქებთან შეხებისას თავისთავზე დააადსორბიროს კალიუმის,

ამონიუმის იონები და საკმაო ხანს შეაკავოს ისინი, რაც საკმარისია იმისათვის, რომ მოხდეს მათი ნარგავთა ფესვებისაკენ დიფუზია. შემდგომ კი ადსორბციის გზით ხდება ზემოთ აღნიშნულ იონთა შეწოვა ნარგავთა ღეროებში, რაც ნარგავთა კვების საფუძველია. მიმოცვლით ადსორბციას იყენებენ ხისტი წყლის დასარბილებლად, ანუ ამ მეთოდით ხდება კალციუმისა და მაგნიუმის იონების ადსორბენტის ზედაპირზე ადსორბცია-დაკონცენტრირება. ამისათვის ინტენსიურად გამოიყენება ბუნებრივი წარმოშობის ცეოლითები (პერმუტიტი და გლაუკონიტი) და ხელოვნური იონმიმომცვლელი ფისები. მიმოცვლით ადსორბციას იყენებენ აგრეთვე ძლიერ განზავებული ხსნარებიდან საჭირო სახეობის იონთა გამოსაყვანად და მიკროელემენტების მინარევებისაგან წყლის გასასუფთავებლად. ამ მეთოდის გამოყენებისას ადსორბენტის ზედაპირზე ხდება მიკროელემენტთა იონების ადსორბცია და შემდგომ ადსორბენტის რეგენერაციისას მათი ან სუფთა სახით გამოყოფა, ან ადსორბენტის გასუფთავება მისი ხელმეორედ გამოყენების მიზნით.

მოლეკულური ადსორბცია. “მყარი-ხსნარი” სახის სისტემებში ადსორბციული პროცესი მიმდინარეობს ორი მიმართულებით, ესაა ხსნარებიდან მყარი ადსორბენტის ზედაპირზე *მოლეკულური* და *იონური ადსორბცია*. ასეთი სახის სისტემებში გამხსნელის ფაქტორის ზემოქმედების გამო ადსორბციული პროცესები სულ სხვაგვარად მიმდინარეობს.

განვიხილოთ *მოლეკულური ადსორბცია* “მყარი-ხსნარი” სახის სისტემებში. ამ დროს ხსნარიდან ადსორბირებული ნივთიერების რაოდენობა ადსორბენტის 1 გ-ზე გადაანგარიშებით იქნება

$$A = \frac{(c_0 - c)v}{m} 1000 \quad (2-53)$$

სადაც c_0 და c ადსორბატის საწყისი და წონასწორული კონცენტრაციებია, v – ადსორბატის ხსნარის მოცულობა დმ³, m – ადსორბენტის მასა გ-ში, 1000 კი მმოლ/გ-ზე გადაყვანილი კოეფიციენტია. ხშირად ისე ხდება, რომ ექსპერიმენტის მიმდინარეობისას ცნობილია ადსორბენტის ხვედრითი ზედაპირული ფართი, მაშინ m -ის მაგივრად იხმარება s_{Σ} , ანუ ადსორბციის სიდიდის განზომილება იქნება მმოლ/სმ².

გახსნილ ნივთიერებათა საკმაოდ მაღალი კონცენტრაციებისთვისაც კი მყარი ადსორბენტის ზედაპირზე მოლეკულური ადსორბცია საკმაოდ კარგად აღიწერება ფრენდლიხისა და ლენგმიურის განტოლებებით. მყარი ფაზის ზედაპირული დაჭიმულობის ექსპერიმენტულად განსაზღვრის სირთულე რომ არ უშლიდეს ხელს, ასეთი ადსორბციული პროცესები საკმაო სიზუსტით შეიძლება აღწერილ იქნას ჯიბის განტოლებითაც. თუმცაღა, ჯიბის ადსორბციის სიდიდე შეიძლება სხვაგვარადაც იქნას გამოთვლილი

$$\Gamma = \frac{n(N_0 - N)}{m \cdot S_{\text{ხვ}}} \quad (2-54)$$

სადაც n ხსნარში ადსორბატის მოლთა საერთო რაოდენობაა, N_0 მისი მოლური წილია ადსორბციაში, N კი ადსორბენტთან წონასწორულ მდგომარეობაში მყოფი ადსორბატის მოლური წილი, ხოლო m და $S_{\text{ხვ}}$ შესაბამისად ადსორბენტის მასა და ხვედრითი ზედაპირული ფართობია.

“მყარი-ხსნარი” ტიპის სისტემებში ადსორბციის სიდიდე დამოკიდებულია ადსორბენტის, გამხსნელისა და ადსორბატის ზედაპირულ დაჭიმულობაზე, პოლარობაზე, ადსორბენტის ფორიანობაზე, ხსნარის კონცენტრაციასა და ადსორბციის დროზე. განვიხილოთ თვითოეული ცალ-ცალკე.

ხსნარებიდან მოლეკულური ადსორბციის პროცესის დასახასიათებლისას გასათვალისწინებელია თვითონ გამხსნელის ადსორბციაც, რომელიც გარკვეულ შემთხვევებში გახსნილი ნივთიერების კონკურენტადაც შეიძლება მოგვევლინოს, რაც უფრო მცირეა ადსორბენტზე გამხსნელის მოლეკულების ადსორბცია, მით მეტია ადსორბატის ადსორბცია. თუ ამოსავალ წერტილად მივიჩნევთ საყოველთაოდ ცნობილ ფაქტს, რომ ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს ადსორბენტის ზედაპირთან მიმართებაში ახასიათებთ მცირე ზედაპირული დაჭიმულობა, მაშინ შეგვიძლია დავასკვნათ, რომ რაც უფრო მეტი ზედაპირული დაჭიმულობა ექნება ადსორბენტის ზედაპირის მიმართ გამხსნელს, მით უფრო მცირე ექნება მისი ადსორბცია და შესაბამისად მით უფრო დიდი იქნება აღნიშნული მყარი ადსორბენტის ზედაპირზე ადსორბატის

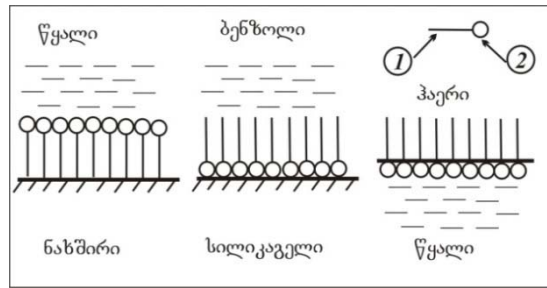
აღსორბციის სიდიდე. სწორედ გამსხნელის დიდი ზედაპირული დაჭიმულობის გამო წყალხსნარებიდან აღსორბციის სიდიდე უფრო მეტია, ვიდრე ორგანული გამსხნელებიდან (სპირტი, ბენზოლი და ა.შ.).

რაც შეეხება აღსორბენტის, აღსორბატისა და გამსხნელ ნივთიერებათა პოლარობას, საყოველთაოდ ცნობილი ფაქტია, რომ *პოლარულ აღსორბენტზე კარგად აღსორბირდება პოლარული, ხოლო არაპოლარულზე კი არაპოლარული აღსორბატები.*

ასე რომ მხედველობაშია მისაღები გამსხნელისა და გახსნილ ნივთიერებათა მოლეკულების პოლარობა. **რებინდერის** მიერ მიგნებულ იქნა პოლარობის გათანაბრების წესი. ამ წესის თანახმად, **C** ნივთიერება აღსორბირდება **A** და **B** ნივთიერებათა გამყოფ ზედაპირზე მაშინ, როცა მისი იქ არსებობა ხელს შეუწყობს **A** და **B** ნივთიერებათა პოლარობის განსხვავების გათანაბრებას, სხვაგვარად რომ ვთქვათ, **C** ნივთიერების დიელექტრიკული შეღწევადობის სიდიდე **A** და **B** ნივთიერებათა დიელექტრიკულ შეღწევადობათა სიდიდეებს შორის უნდა იყოს - $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$ ან $\epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$.

პოლარობის გათანაბრების წესიდან გამომდინარეობს შემდეგი დასკვნა, რომ *რაც უფრო მეტია გამსხნელისა და გახსნილი ნივთიერების პოლარობათა შორის განსხვავება, ანუ რაც უფრო ნაკლებად ხსნადია ნივთიერება გამსხნელში, მით უფრო აქტიურად აღსორბირებს იგი მყარი აღსორბენტის ზედაპირზე.*

რებინდერის წესიდან შეიძლება გამოვიტანოთ კიდევ ერთი დასკვნა, რომ *ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებათა დიფილური მოლეკულები – ერთი პოლარული (ნახ. 2.21-1), მეორე კი არაპოლარული ნაწილი (ნახ. 2.21-2) აღსორბენტისა და ხსნარის გამყოფ ზედაპირზე აღსორბციისას ორიენტირებული არიან, ისე რომ მათი პოლარული ნაწილი (-COOH, -OH ან გაუჯერებელი ბმები) მიმართულია პოლარული ფაზისაკენ, ხოლო არაპოლარული (ნახშირწყალბადური ჯაჭვი) კი არაპოლარული ფაზისაკენ (ნახ. 2.21).*



ნახ.2.21. ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებათა დიფილური მოლეკულების ორიენტაცია სხვადასხვა პოლარობის მქონე ფაზათა საზღვარზე. დიფილური მოლეკულის 1 – არაპოლარული ნაწილი, 2 – პოლარული ნაწილი

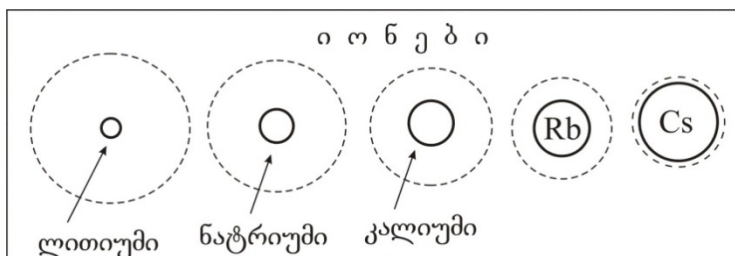
ამ ძირითად კანონზომიერებათა გვერდით აღმოჩენილ იქნა სხვა კერძო სახის წესებიც:

- მოლეკულური წონის მატებასთან ერთად იზრდება ადსორბატის ადსორბციის სიდიდე;
- ალიფანტურ ნახშირწყალბადებთან შედარებით არომატული ნახშირწყალბადების ადსორბციის უნარი ყოველთვის უფრო მაღალია;
- მყარი ადსორბენტის ზედაპირზე ცხიმოვანი მჟავების ადსორბციისას დაცულია *ტრაუბეს წესი* (იხ. 22 გვ.).

ადსორბციის სიდიდეზე დიდი გავლენა აქვს ადსორბენტის ფორიანობისა და ადსორბატის მოლეკულათა ზომებსაც. ადსორბენტის ფორიანობის ზრდა საგრძნობლად ზრდის ადსორბატის ადსორბციას და პირიქით, ადსორბატის დიდი ზომის მოლეკულებს უჭირთ ადსორბენტის მცირე ზომის ფორებში შეღწევა. აქედან შეიძლება გამოვიტანოთ შემდეგი დასკვნა, რომ **ფორების ზომების ზრდა და ადსორბტივის მოლეკულათა ზომების შემცირება ზრდის ადსორბციული მოვლენების სიჩქარეს, პირიქით კი ამცირებს მას.**

იონური ადსორბცია. ასეთი სახის ადსორბცია ცალკე განსახილველია, რადგან იგი ვერ აღიწერება მოლეკულური ადსორბციის წესებით. ყოველდღიურ ცხოვრებასა და ტექნიკაში მეტი პრაქტიკული მნიშვნელობა ელექტროლიტთა წყალხსნარებს ენიჭება. ასეთი სახის პროცესებისათვის დიდი მნიშვნელობა აქვს ადსორბენტის შემადგენლობას, მისი ზედაპირის ფორმასა და

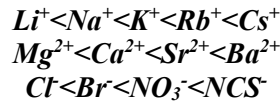
სტრუქტურას. რადგან სადისპერსიო გარემოდან იონების აღსორბცია მხოლოდ აღსორბენტის ზედაპირზე მყოფ პოლარულ მოლეკულებსა ან იონებზე მიდის, ამიტომ **იონურ აღსორბციას ხშირად პოლარულ აღსორბციას უწოდებენ**. აღსორბენტის ზედაპირის დამუხტულ მიკრომონაკვეთებზე გარემოდან აღსორბირდება მათ საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონები, რომელთა აღსორბციულ აქტიურობაზე ძლიერ მოქმედებს იონთა რადიუსი. ერთნაირი ვალენტობის მქონე იონებიდან უფრო მეტად აღსორბირებს დიდი რადიუსის მქონე იონები. ეს იმით აიხსნება, რომ რაც მეტია იონის რადიუსი მით მეტია მისი ზედაპირული ფართი და ნაკლებია ზედაპირული მუხტი, შესაბამისად მცირდება ასეთი იონების ჰიდრატაციის ხარისხი და ამასთანავე ჰიდრატული ფენის სისქეც. აღსორბციისას კი ეს იწვევს იონის ზედაპირის აღსორბენტის დამუხტულ ზედაპირთან დაახლოებას და მათ შორის ბევრად უფრო ძლიერი ელექტროსტატიკური (კულონის) მიზიდულობის ძალა იწყებს მოქმედებას, ვიდრე პატარა რადიუსის მქონე იონთან შედარებით, რომელსაც დიდი ზედაპირული მუხტის გამო ჰიდრატირებული შრის სისქე ბევრად უფრო მეტი აქვს. ამიტომ ასეთი იონის მიზიდვის ძალა აღსორბენტის ზედაპირზე ბევრად უფრო მცირეა და იგი ვეღარ იკავებს აღსორბატის დიდ რაოდენობას. ასეთ შემთხვევაში აღსორბციის სიდიდეც მცირეა. ნახ. 2.22-ზე ნათლად ჩანს იონების რეალურ და ჰიდრატირებულ რადიუსებს შორის განსხვავება.



ნახ.2.22. ერთვალენტანი იონების რეალური და ჰიდრატირებული (ჰუნქტირებით) რადიუსების შედარება

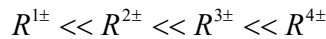
კოლოიდურ ქიმიაში კარგადაა ცნობილი *ლიოტროპული*, ან სხვანაირად, *ჰოფმეისტერის რიგები*, სადაც იონები დალაგებულია

აღსორბციის უნარის ზრდის მიხედვით. მაგალითისათვის მოვიყვანთ ზოგიერთ მათგანს:

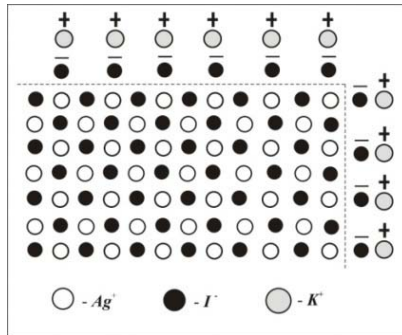


აქ მოყვანილ ლიოტროპულ რიგებში ცეზიუმის, ბარიუმისა და NCS^- -ის იონებს აღსორბციის ყველაზე დიდი უნარი აქვთ.

იონთა აღსორბციის უნარი დიდადაა დამოკიდებული მათ ვალენტობაზე. რაც უფრო დიდია აღსორბატის იონის ვალენტობა, მით მეტია აღსორბენტის პოლარულ ცენტრებთან მათი მიზიდულობის ძალა და შესაბამისად აღსორბციის სიდიდეც. ლიოტროპული რიგების მსგავსად იონების დალაგებას ვალენტობის მიხედვით შეიძლება ჰქონდეს შემდეგი სახე:



პანეტისა და ფაიანსის მიხედვით სსნარიდან მყარი (კრისტალური) აღსორბენტის ზედაპირზე იონთა აღსორბციის



ნახ. 2.23. ვერცხლის იოდიდის კრისტალის “დაშენება” კალიუმის იოდიდის სსნარში

პროცესი ძალიან ჰგავს კრისტალიზაციის პროცესს, რომლის დროსაც კრისტალი იზრდება სსნარიდან მის შემადგენლობაში მყოფი იონების ან მათი მსგავსი იონების დაშენება-გამოკრისტალების პროცესის ხარჯზე. მაგალითად, თუ AgI -ის კრისტალებს შევიტანთ KI -ის სსნარში, მაშინ კრისტალისა და სსნარის გამყოფ ზედაპირზე აღსორბციას დაიწყებს იოდის და არა კალიუმის იონები.

იგივე კრისტალურ ნივთიერებას თუ შევიტანთ $AgNO_3$ -ის სსნარში, მაშინ აღსორბციას დაიწყებს ვერცხლის კათიონები (იხ. ნახ. 2.23, სადაც წვეტილი წირით გამოსახულია AgI -ის კრისტალის საწყისი ზედაპირი).

ასეთ პროცესს **სპეციფიური აღსორბცია** ეწოდება. აქვე აღსანიშნავია ის ფაქტიც, რომ კრისტალის ზედაპირზე იონთა დაშენება ხდება ხსნარიდან არა მარტო მის ქიმიურ შემადგენლობაში მყოფი იონებით, არამედ მათი იზომორფული იონებითაც. ამ დროს წარმოქმნილი აღსორბციული ფენა აღსორბენტის კრისტალურ ზედაპირთან ძლიერი ქიმიური და ელექტროსტატიკური ძალების მეშვეობითაა დაკავშირებული და იგი მყარი დისპერსული ფაზის ზედაპირის მუხტის განმსაზღვრელ ფენად ითვლება. ე.ი. **სპეციფიური აღსორბციის შედეგად მიღებული იონური შრე მყარ ზედაპირს გარკვეული ნიშნისა და სიდიდის მუხტს აძლევს**. ამის მერე სადისპერსიო არიდან კულონის ძალების მოქმედებით პირველი აღსორბციული ფენის მიერ ხდება საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების მიზიდვა *ორმაგი ელექტრული შრის ძვერივი ფენის* წარმოქმნით. მის სტრუქტურასა და აღნაგობაზე დიდადაა დამოკიდებული კოლოიდური სისტემის მდგრადობა და მისი მახასიათებელი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

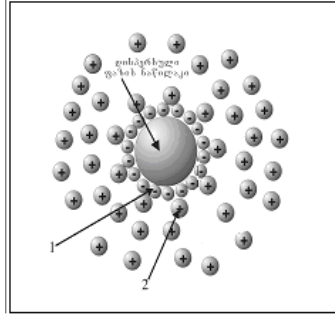
2.4. ორმაგი ელექტრული შრე

ბუნებაში, ტექნიკასა და ყოველდღიურ ცხოვრებაში ძალზე ხშირია სადისპერსიო არიდან დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე იონთა აღსორბცია, რაც იწვევს აღნიშნულ ზედაპირებზე ორმაგი ელექტრული შრის (ოეშ) წარმოქმნას. ეს კი თავის მხრივ კოლოიდური სისტემების სტრუქტურას, აგრეგატული მდგრადობის ზრდასა და საკვლევი სისტემის მახასიათებელი ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებების ჩამოყალიბებას განაპირობებს.

2.4.1. ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნა

ოეშ-ის ჩამოყალიბება ხდება ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე იონების ფიზიკური და ქიმიური აღსორბციის საფუძველზე, რის შედეგადაც ჯერ *პოტენციალგანმსაზღვრელი, პირველი ელექტრული ფენა წარმოიქმნება, რომლის მუხტის საერთო სიდიდესა და ნიშანს*

სპეციფიური აღსორბციისას აღსორბირებული იონის რაობა განსაზღვრავს, შემდეგ კი ელექტროსტატიკური ძალების გავლენით სადისპერსიო არედან მიიზიდება საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტით დამუხტული იონები და ამით მთავრდება ორმაგი ელექტრული შრის ჩამოყალიბების პროცესი. როცა საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების მუხტი ოეშ-ის მკვრივ ფენაში სრულად ვერ ანეიტრალებს პოტენციალგანმსაზღვრელი შრის მუხტს, მაშინ ნარჩენი მუხტის ელექტრომაგნიტური ველი სადისპერსიო არედან მიიზიდავს საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონებს, მაგრამ სითბური მოძრაობის (ბროუნის მოძრაობა) გამო ველარ ამაგრებს მათ პირველი ფენის



ნახ.2.24. ოეშ-ის აღნაგობა

(ოეშ-ის მკვრივი ფენის) სიახლოვეს, რაც თავის მხრივ იწვევს ასეთი იონების გადანაწილებას პოტენციალწარმოქმნელი ფენის ირგვლივ გარკვეულ მანძილზე. ასეთი ფენა უფორმო ანუ დიფუზიურია. **დისპერსული ფაზის ნაწილაკს, მის ირგვლივ განლაგებულ ოეშ-ის მკვრივ და დიფუზიურ ფენებთან ერთად კოლოიდური სისტემის მიცელას უწოდებენ.** ნახ. 2.24-ზე წარმოდგენილია კოლოიდური სისტემის მიცელის ზოგადი მოდელი, სადაც 1 – პოტენციალგანმსაზღვრელ იონთა ფენაა, 2 – საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული და ელექტროსტატიკური ძალებით მიზიდული მეორე დიფუზიური ფენის იონებია.

მიცელის სტრუქტურის აღსაქმელად შევაჯამოთ კოლოიდური სისტემის აღნაგობის ჩამოსაყალიბებლად გასავლელი გზა

1. სპეციფიური აღსორბციის გზით დისპერსული ფაზის ზედაპირზე სადისპერსიო არედან გარკვეული სახეობის იონების დაკონცენტრირება და *პირველი, პოტენციალწარმოქმნელი ფენის ჩამოყალიბება*;

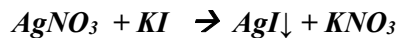
2. ელექტროსტატიკური ბუნების მქონე ძალების მოქმედებით ოეშ-ის პირველ ფენაზე სადისპერსიო გარემოდან მიიზიდებიან საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონები, რის შედეგადაც

პოტენციალწარმოქმნელი ფენის გარშემო ყალიბდება საწინა-
აღმდეგო ნიშნისა მაგრამ იგივე სიდიდის მუხტის მქონე ოეშ-ის
მკვრივი და დიფუზიური ფენები;

3. თუ ოეშ-ის მკვრივი ნაწილის ელექტრული მუხტი სრულად ვერ
ანეიტრალებს პირველი ფენის იონთა მუხტის სიდიდეს, მაშინ
ნარჩენი (გაუნეიტრალელებელი) მუხტის მიერ სადისპერსიო გარემოდან
ხდება საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონთა ელექტროსტატიკური
მიზიდვა და მათი კონცენტრაციის გაზრდა პოტენციალგანმ-
საზღვრელი ფენის ირგვლივ, სადაც ისინი ერთის მხრივ ელექტრო-
სტატიკური მიზიდულობის ძალების მოქმედებითა და მეორეს მხრივ
იონთა სითბური (ბროუნის) მოძრაობით თანაბრად განაწილდებიან
აღნიშნულ სივრცულ არეალში და წარმოქმნიან ოეშ-ის მეორე,
მკვრივი ფენის გაგრძელების დიფუზიურ ნაწილს. რის შედეგადაც
მთავრდება კოლოიდური სისტემის ელემენტარული სტრუქტურული
ერთეულის, მიცელის ჩამოყალიბება.

ოეშ-ის ასეთი სტრუქტურა და კოლოიდური სისტემის
შემადგენელი ნაწილაკების, მოლეკულებისა და იონების სითბური
(ბროუნის) მოძრაობა განაპირობებს როგორც კოლოიდური სისტემის
კინეტიკურ და აგრეგატულ მდგრადობას, ისე მის მახასიათებელი
ფიზიკურ-ქიმიურ თვისებათა ერთობლიობის ჩამოყალიბებას.

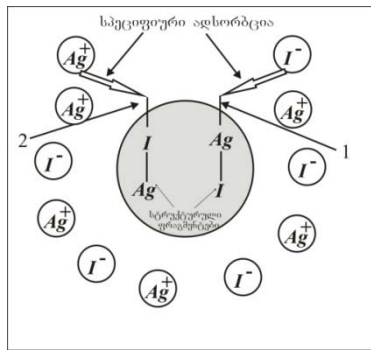
როგორც ვხედავთ ოეშ-ის ჩამოყალიბებაში გადამწყვეტი
როლი სადისპერსიო არიდან იონთა სპეციფიკურ აღსორბციას ენი-
ჭება. სპეციფიკური აღსორბციის ფიზიკურ-ქიმიური აზრის გასაანა-
ლიზებლად განვიხილოთ საყოველთაოდ ცნობილი AgI -ის
კოლოიდური სისტემის მიღება ქვემოთ მოყვანილი წყალხსნარში
მიმდინარე ქიმიური რეაქციის მიხედვით



თუ მორეაგირე ნივთიერებანი ($AgNO_3$ და KI) აღებულია
სტექიომეტრიული კოეფიციენტების ზუსტი დაცვით, მაშინ
სარეაქციო არეში (წყალში) მიღება AgI -ის უხსნადი მოლეკულები,
რომლებიც ვან-დერ-ვაალსური მიზიდულობის ძალთა გავლენით
ერთმანეთს ეწებებიან, ყალიბდება AgI -ის მოლეკულათა კონგლო-
მერატი. იგი ზომებში თანდათან იზრდება, მსხვილდება და ბოლოს
სიმძიმის ძალის მოქმედებით სარეაქციო არიდან თეთრი ფანტელების

სახით ილექება. დისპერსული ფაზის (ამ შემთხვევაში AgI) მოლეკულებისა და მაკროდისპერსული ნაწილაკების ურთიერთშეწებების, გამსხვილებისა და გამოლექვის პროცესს **კოაგულაციას** უწოდებენ.

თუ რეაქციაში მონაწილე რომელიმე საწყისი რეაგენტი ჭარბი რაოდენობითაა აღებული (მაგალითისათვის - KI), მაშინ ზემოთ მოყვანილი ქიმიური რეაქციის დამთავრებისას სადისპერსიო გარემოში AgI -ის უხსნად მოლეკულებთან ერთად K^+ , NO_3^- და I^- იონები იქნებიან. ამათგან პატენისა და ფაიანსის წესის (იხ. გვ.67) გამო მარტო იოდის იონი იღებს მონაწილეობას AgI -ის ნანოკონგლომერატის ზედაპირზე მიმდინარე სპეციფიკურ ადსორბციაში. როგორც ნახ. 2.26-დან ჩანს ვერცხლის იოდიდის კოლოიდური ზომის ნაწილაკის გამყოფი ზედაპირის ჩამოყალიბებისას ხდება AgI -ის მოლეკულაში იონური ბმების გახლეჩა, რის შედეგადაც ზედაპირზე



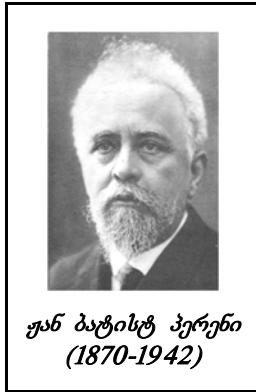
ნახ.2.25. სპეციფიკური ადსორბცია AgI -ის კოლოიდური ნაწილაკის ზედაპირზე.

წარმოიქმნება ორი სახის “აქტიური ცენტრი”, პირველი (ნახ. 2.25-1), სადაც ენერგეტიკული და გეომეტრიული თვალსაზრისით მოიაზრება იოდის იონი და ასეთი სახის ცენტრებზე ყოველთვის მისი (ან მისი მსგავს, იზომორფულ) იონების “მოთხოვნა” იქნება. მეორე სახის (ნახ.2.25-2) ცენტრებზე კი ვერცხლის იონის ნაკლებობაა და ყოველთვის ასეთი სახის (ან მის მსგავს, იზომორფულ)

იონებზე იქნება “მოთხოვნილება”. ე.ი. ვერცხლის იოდიდის დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე შესაძლებელია მხოლოდ ვერცხლის ან იოდის ან მათი იზომორფული იონების ადსორბცია, რადგან მხოლოდ ისინი ქმნიან AgI -ის ზედაპირზე პირველ, პოტენციალგანმსაზღვრელ იონურ ფენას. სწორედ ამიტომ ხშირად სპეციფიკურ ადსორბციის პროცესს გამოკრისტალების მოვლენას აღარებენ.

2.4.2. ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობის თეორიები

კოლოიდური ქიმიის განვითარების დასაწყისში, კოლოიდური სისტემების ელექტრული თვისებების აღმოჩენის შემდეგ

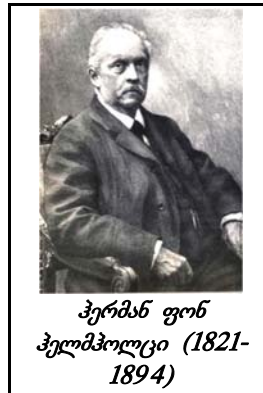


(1809 წ., პროფ. რეისი), ოემ-ის აღნაგობის ზოგად კანონზომიერებათა შესწავლა და მათი მათემატიკური მოდელის დადგენა ერთ-ერთ ძირითად პრობლემად იქცა, რადგან მისი ყოველმხრივად შესწავლა მეცნიერებს გზას უხსნიდა კოლოიდური სისტემების მახასიათებელი პარამეტრების ფიზიკური არსის გახსნასა და ფიზიკურ-ქიმიურ-ტექნოლოგიური თვისებების მიზნობრივ მართვაში. ყოველივე ამან ხელი შეუწყო კოლოიდური ნაწილაკის ორმაგი ელექტრული შრის სტრუქტურის აღმწერი

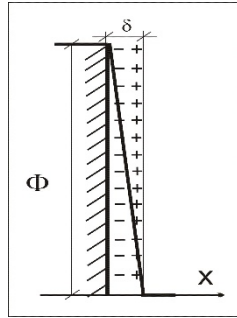
თეორიების ჩამოყალიბებას.

ჰელმჰოლცისა და ჰერენის თეორია. ამ თეორიის თანახმად კოლოიდურ სისტემებში ჩამოყალიბებული ორმაგი ელექტრული შრე ბრტყელი კონდენსატორის მსგავსადაა წარმოდგენილი (ნახ.2.26), რომლის პირველი დამუხტული შრე წარმოიქმნება მყარი ფაზის ზედაპირზე ადსორბირებული პოტენციალგანმსაზღვრელი იონებისაგან, ხოლო მეორე კი საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონებით, რომელიც მყარი ფაზის ზედაპირთან ახლოს სადისპერსიო გარემოშია მოთავსებული. ამის გამოა, რომ ასეთი აღნაგობის ორმაგ ელექტრულ შრეში ექსპერიმენტალურად პოტენციალის ვარდნის დიდი სიჩქარეებია დაფიქსირებული.

ჰელმჰოლცისა და ჰერენის თეორიის მიხედვით ოემ-ის ზედაპირული მუხტის სიდიდე (როგორც ბრტყელი კონდენსატორის შემთხვევაში) განისაზღვრება შემდეგი ფორმულით:



$$\sigma = \frac{\varepsilon}{4\pi\Delta} \varphi_0 \quad (2-55)$$



ნახ.2.26. ოეშ-ის აღნაგობა ჰელმ-ჰოლცისა და პერენის თეორიის მიხედვით

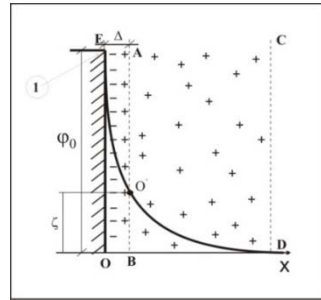
სადაც ε სადისპერსიო გარემოს აბსოლუტური დიელექტრიკული შეღწევადობაა, φ_0 – დისპერსულ ფაზასა და სადისპერსიო გარემოს შორის პოტენციალთა სხვაობა ანუ გამყოფი ზედაპირის თერმოდინამიკური პოტენციალია, ხოლო δ კი ორმაგი ელექტრული შრის სისქეა.

ჰელმჰოლცისა და პერენის თეორიის მიხედვით ორმაგი ელექტრული შრის ბოლოს პოტენციალთა სხვაობა ნულის

ტოლია, რაც სრულად გამორიცხავს კოლოიდური სისტემების ელექტროკინეტიკურ თვისებებს. ამიტომ ამ თეორიას უფრო ისტორიული ინტერესის თვალსაზრისით განიხილავენ.

გუისა და ჩეპმენის თეორია. 1910-1913 წლებში ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად გუიმ და ჩეპმენმა გამოაქვეყნეს ოეშ-ის აღნაგობის ახალი თეორია. ამ თეორიის მიხედვით საწინა-

აღმდეგოდ დამუხტული იონები განლაგებულნი არიან არა მარტო პოტენციალგანმსაზღვრელი შრის სიახლოეს, მკვირვ იონურ ფენაში (ნახ.2.27, AB სიბრტყემდე), არამედ გაფანტულები არიან გამყოფი ზედაპირიდან გარკვეულ მანძილზე (ნახ.2.27, AB და CD სიბრტყეებს შორის). ასეთი



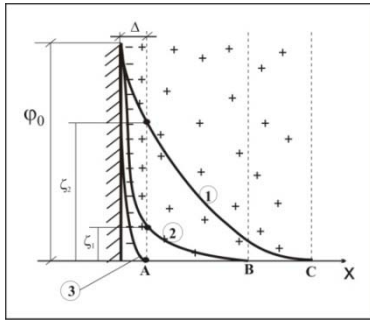
ნახ.2.27. ოეშ-ის აღნაგობა გუისა და ჩეპმენის თეორიის მიხედვით

სტრუქტურის დიფუზური შრის წარმოქმნას განაპირობებს ერთის მხრივ ზედაპირზე პოტენციალწარმოქმნელი იონების მიერ ელექტროსტატიკური ძალების საშუალებით საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტების მიზიდვა და მეორეს მხრივ კი ბროუნის სითბური

მოდრაობა, რომლის საფუძველზე ამ იონების ყველა მიმართულებით თანაბარი გაფანტვა მიმდინარეობს. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირთან სიახლოვეს ($OB = \Delta$ მანძილზე) ელექტროსტატიკური ძალების მოქმედება ჭარბობს, რის გარეთაც სითბური მოძრაობის გავლენის ზრდასთან ერთად მათი მოქმედება თანდათანობით მცირდება და საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონთა მიერ დიფუზური ფენა ყალიბდება.

მკვრივ და დიფუზურ შრეთა გამყოფ **AB** სრიალის ზედაპირს (ნახ.2.27), ელექტრული პოტენციალის განსაზღვრული სიდიდე ახასიათებს, რომელსაც კოლოიდურ ქიმიში *ელექტროკინეტიკური ანუ ძეტა* (ζ) *პოტენციალი* ეწოდება (ნახ.2.27, **OB** მონაკვეთის შესაბამისი პოტენციალი). იგი ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე პოტენციალის სრული ვარდნის გარკვეული ნაწილი და სრიალის ზედაპირის ენერგეტიკული მახასიათებელია. რაც უფრო ნაკლებად ანეიტრალებს (აკომპენსირებს) ოეშ-ის მკვრივ ფენაში საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონთა ჯამური მუხტი პოტენციალგანმსაზღვრელ იონთა ჯამურ მუხტს, მით უფრო დიდი იქნება ნარჩენი (გაუნიეტრალებელი) მუხტი, ζ -პოტენციალის სიდიდე და შესაბამისად მეტი იქნება დიფუზური ფენის სისქეც (ნახ.2.27, **BD** მონაკვეთი). ეს თავის მხრივ *ზრდის მეზობელი მიცელების ცენტრებს შორის მანძილს, მინიმუმადე დაჰყავს კოაგულაციური პროცესები და შესაბამისად აძლიერებს კოლოიდური სისტემის აგრეგატულ მდგრადობას.*

დიფუზური ფენის სისქე დამოკიდებულია არა მარტო ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალების სიდიდეზე, არამედ კოლოიდური სისტემის ტემპერატურაზე და შესაბამისად სისტემის შემადგენელ ნაწილაკთა სითბური მოძრაობის ინტენსიურობაზეც. ანუ რაც მეტია ტემპერატურა, მით უფრო ინტენსიურია იონთა სითბური მოძრაობა და მათი კინეტიკური ენერგია, შესაბამისად უფრო იზრდება დიფუზური ფენის სისქე. ტემპერატურის აბსოლუტური ნულის მიდამოებში ნაწილაკთა სითბური მოძრაობა მინიმალურია და ამიტომ საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონთა მთლიანი რაოდენობა დისპერსული ფაზის გამყოფი ზედაპირის უშუალო სიახლოვეს იქნება თავმოყრილი. ამ დროს ოეშ-ის სტრუქტურა ჰელმჰოლცის შრეს ემსგავსება. ამდაგვარად, *ოეშ-ის*



ნახ.2.28. ინდიფერენტული ელექტროლიტის კონცენტრაციის გავლენა ოქმ-ის სტრუქტურაზე

თხევებს, როცა იცვლებოდა პოტენციალწარმოქმნელი იონების სახეობა და მათი კონცენტრაცია, რაც ზემოთ აღწერილი ფიზიკური და ქიმიური პროცესების გამო ζ პოტენციალსა და შესაბამისად, კოლოიდური მიცელის სტრუქტურასაც ცვლიდა. საინტერესოა განვიხილოთ, თუ როგორ იმოქმედებს ოქმ-ზე ინდიფერენტულ იონთა სახეობისა და კონცენტრაციის ცვლილება. ინდიფერენტულია ის ელექტროლიტი, რომელიც არ შეიცავს პოტენციალწარმოქმნელ იონებს.

ნახ.2.28-ზე მოყვანილია ორმაგ ელექტრულ შრეში პოტენციალის ვარდნის დამოკიდებულების მრუდები ინდიფერენტული ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე (კონცენტრაცია იზრდება (1)-დან მე-(3) მრუდისაკენ). როგორც ვხედავთ, სადისპერსიო არეში ინდიფერენტული ელექტროლიტის კონცენტრაციის ზრდა საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების კონცენტრაციის ზრდას იწვევს. ამ პროცესზე კი პირდაპირპროპორციულადაა დამოკიდებული დიფუზური შრის სისქე. როგორც ნახ.2.28-დან ჩანს ინდიფერენტული ელექტროლიტის გარკვეული კონცენტრაციისას კოლოიდური სისტემისათვის შეიძლება მიღწეულ იქნას *იზოელექტრული* მდგომარეობა, როცა ოქმ-ში სრიალის ზედაპირის პოტენციალი (ζ -პოტენციალი) ნულის ტოლია (ნახ.2.28-3, წერტილი A).

გუი-ჩეპმენის ოქმ-ის თეორიის საფუძვლად დებაი-ჰიუკელის ძლიერი ელექტროლიტების თეორიაა აღებული, რომელიც დამუხტული ნაწილაკის ირგვლივ იონური ატმოსფეროს შექმნას

ჰელმჰოლც-პერენის თეორია გუი-ჩეპმენის თეორიის კერძო შემთხვევას წარმოადგენს ტემპერატურის აბსოლუტური ნულის მიდამოებში.

გარდა ზემოთ მოყვანილისა, ოქმ-ის აღნაგობა ძლიერაა დამოკიდებული სადისპერსიო არეში განთავსებულ იონთა რაობასა და კონცენტრაციაზე. აქამდე განვიხილავდით ძირითადად ისეთ შემ-

ითვალისწინებს (ჩვენს შემთხვევაში დისპერსული ფაზის ნაწილაკი პოტენციალწარმოქმნელი ფენით + დიფუზური შრე), რომლის სისქე ($1/\chi$) შეიძლება გამოითვალოს შემდეგი ფორმულით

$$\frac{1}{\chi} = \sqrt{\frac{\varepsilon RT}{8\pi F^2 \sum c_i Z_i}} \quad (2-56)$$

სადაც ε - სადისპერსიო გარემოს აბსოლუტური დიელექტრიკული შეღწევადობაა, R - აირთა უნივერსალური მუდმივა, T - აბსოლუტური ტემპერატურა, F - ფარადეის რიცხვი, c_i - სხვადასხვა ბუნების იონთა კონცენტრაცია, ხოლო Z_i კი მათი ვალენტობაა.

როგორც ვხედავთ, (2-56) ფორმულის წევრთა უმეტესობა მუდმივი სიდიდეა, ამიტომ შეიძლება მოვახდინოთ მისი გამარტივება, რის შედეგადაც მივიღებთ შემდეგი სახის განტოლებას:

$$\frac{1}{\chi} = k \frac{1}{\sqrt{\sum c_i Z_i}} \quad (2-57)$$

სადაც k მუდმივაა, ხოლო $c_i Z_i$ კი *ხსნარის იონური ძალა*. აქედან გამომდინარე, რაც უფრო მეტია საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონთა კონცენტრაცია და ვალენტობა, მით ნაკლები იქნება იონური ატმოსფეროს სისქე. აღნიშნული მოდელი კარგად აღწერს ელექტრულ მოვლენებს კოლოიდურ სისტემებში.

ყოველივე ზემოთ აღნიშნულიდან ვასკვნით, რომ ჯ-პოტენციალის შემცირებასა და დიფუზური შრის შეკუმშვაზე საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ ინდიფერენტულ იონთა კონცენტრაცია და მათი ვალენტობის მოქმედებს.

გუი-ჩეპმენის თეორიასაც აქვს თავისი ნაკლოვანი მხარეები, რომელთაგანაც მხედველობაში მისაღებია შემდეგი:

1. ეს თეორია განიხილავს რა იონებს გარკვეული მუხტის მქონე მატერიალურ წერტილებად, არ ითვალისწინებს მათ გეომეტრიულ ფორმასა და ზომას, სოლვატაციურ და პოლარიზაციულ თვისებებს, რის გამოც შესაძლებელია დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე იონთა რაგინდ მცირე მანძილებზე მიახლოება. ეს კი თავის მხრივ შესაძლებელს ხდის **ოეშ**-ში საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონთა კონცენტრაციის ძლიერ გაზრდის საშუალებას, რაც არ შეესაბამება ემპირიულ შედეგებს.

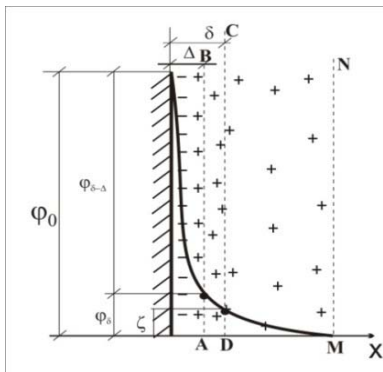
2. გუი-ჩეპმენის თეორია ვერ ხსნის კოლოიდურ სისტემებში საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე პოლივალენტური იონების შეყვანისას ორმაგი ელექტრული შრის გადამუხტვას, ანუ ζ -პოტენციალის ნიშნისა და სიდიდის შეცვლას.

3. განხილული თეორია უფრო ხშირად განზავებული კოლოიდური სისტემების აღსაწერად გამოყენება და დიდ განსხვავებას იძლევა კონცენტრირებული სისტემებისათვის.

ოემ-ის შტერნის თეორია. 1924 წელს შტერნმა შემოგვთავაზა *ოემ-ის* აღნაგობის თეორიის თავისეული ინტერპრეტაცია, რომელიც ჰელმჰოლც-პერენისა და გუი-ჩეპმენის თეორიების ერთგვარი გამაერთიანებელი ხილია. ამ თეორიის ერთ-ერთი ძირითადი ამოსავალი წერტილი *აღსორბციული ან ელექტროსტატიკური ძალების გავლენით დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე დაკონცენტრირებულ იონთა გეომეტრული ზომაა*, რის გამოც *ოემ-ის* ჩამოყალიბებასა და განვითარებაში ისეთი დამატებითი მახასიათებელი თვისებების ანგარიშის გაწვევა საჭირო, როგორებიცაა იონის ზედაპირული მუხტის სიდიდე, სოლვატაციის (ან ჰიდრატაციის) ხარისხი, *იონის პოლარიზებადობა და აღსორბციული ძალების მიერ *ოემ-ის* მეორე ფენის სტრუქტურული მოდიფიცირება.*

შტერნის თეორიის მიხედვით არ იცვლება წარმოდგენა სპეციფიური აღსორბციის შედეგად პოტენციალწარმომქმნელი პირველი ელექტრული შრის ჩამოყალიბებაზე. მაგრამ საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული მეორე ფენის ჩამოყალიბებაში კი ელექტროსტატიკური ბუნების მქონე მიზიდულობის ძალებთან ერთად აქტიურად ერთვება იონთა მახასიათებელი აღსორბციული ბუნების მქონე ძალები, რომლებიც შედარებით უფრო შორ მანძილზე მოქმედნი არიან, თუმცაღა ელექტროსტატიკურ ძალებთან შედარებით მათი სიდიდე მანძილის ზრდასთან ერთად ბევრად უფრო სწრაფად მცირდება.

მეორე ფენის სტრუქტურაზე ასეთი სახის შემოქმედება მისი სისქის გარკვეულ ზრდას იწვევს.



ნახ.2.29. ოეშ-ის აღნაგობა შტერნის თეორიის მიხედვით

თუ ჰელმჰოლცისა და გუიჩეპმენის თეორიებში ოეშ-ს განიხილავდნენ როგორც საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების δ სისქის მკვრივ, ორ მონოფენას (ნახ.2.29, AB ზედაპირამდე), შტერნის თეორიაში აღსორბციული ძალების გავლენით, მეორე ფენაში საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების მიერ მისი მოდიფიცირებისას ასეთ იონთა რიცხვი იზრდება, რასაც თან სდევს

მეორე ელექტრული შრის სისქის (δ) ზრდა (იხ. ნახ.2.29, CD ზედაპირამდე).

ზემოთ მოყვანილიდან გამომდინარე, გამყოფი ზედაპირიდან AB ზედაპირამდე ჰელმჰოლც-პერენის ოეშ-თან გვაქვს საქმე, AB და CD ზედაპირებს შორისაა მოთავსებული შტერნის ფენა, ხოლო CD და MN ზედაპირებს შორის კი გუიჩეპმენის ორმადი ელექტრული შრე თავდება. სრიალის ზედაპირის მდებარეობა დღემდე გაურკვეველია და იგი რეალურად უნდა მდებარეობდეს AB და CD ზედაპირებს შორის. მდგომარეობის გასამარტივებლად (როგორც ეს ნახ.2.29-ზეა მოცემული), რაგდანაც CD ზედაპირამდე დიფუზურ შრესთან შედარებით შენარჩუნებულია მეორე ელექტრულ შრეში საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების მაღალი კონცენტრაცია, ხშირად მას სრიალის ზედაპირს, ხოლო მის პოტენციალს კი ζ -პოტენციალს უწოდებენ.

შტერნის მიხედვით კოლოიდურ სისტემაზე საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების დამატებას აღსორბციული შრის შეკუმშვა-შემცირებმდე მივყავართ, რაც გამოწვეულია CD ზედაპირის პოტენციალის შემცირებასა და საბოლოოდ მისი სიდიდის დანულებამდე. ამ დროს პოტენციალწარმოქმნიელი იონების მუხტი სრულადაა განეიტრალებული საწინააღმდეგო ნიშნის იონების

მუხტის მიერ, შესაბამისად ქრება ადსორბციული შრე და რჩება მხოლოდ ჰელმჰოლცის ორმაგი ელექტრული შრის მსგავსი ოემ-ი. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, ჰელმჰოლცის ოემ-ი შტერნის ოემ-ის მოდელის კერძო შემთხვევაა. თუ ინდიფერენტული იონების კონცენტრაციას შევამცირებთ, მაშინ დაიწყება ელექტროკინეტიკური პოტენციალის ზრდა, რაც შესაბამისად დიფუზიური შრის ზომებში გადიდებას, მის ფონზე კი კოლოიდური სისტემის სტაბილურობისა და აგრეგატული მდგრადობის გაზრდას გამოიწვევს.

შტერნის თეორიის მიხედვით ოემ-ში საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების განაწილება ძლიერაა დამოკიდებული აღნიშნულ იონთა ვალენტობაზე, იონურ რადიუსზე, სოლვატაციის (ჰიდრატაციის), პოლარიზაციისა და ადსორბციის უნარსა და ხარისხზე.

რაც უფრო მაღალია კოლოიდურ სისტემაში გარედან შეყვანილი საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონის ვალენტობა, მით უფრო აქტიურად ანეიტრალებს იგი პოტენციალწარმოქმნელ იონთა მუხტს. ამ დროს ორმაგ ელექტრულ შრეში მოქმედებენ ელექტროსტატიკური და ადსორბციული მიზიდულობის ძალები, რომელთაც იონთა გარკვეული კონცენტრაციის მიღწევისას შეუძლიათ მოახდინონ ოემ-ის გადაძუტვა ანუ ოემ-ის მეორე, საწინააღმდეგო ნიშნის შრის მუხტი გადააჭარბებს პირველი, პოტენციალწარმოქმნელი შრის მუხტის სიდიდეს და თვითონ ხდება პოტენციალწარმოქმნელი ფენა. ამ დროს ხარისხობრივად იცვლება პოტენციალწარმოქმნელი ფენის სტრუქტურა, პოტენციალი, ოემ-ის აგებულება და თვითონ კოლოიდური სისტემა თავის მახასიათებელი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებით. რაც უფრო დიდია საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონის ვალენტობა, მით უფრო მცირდება ζ-პოტენციალი და შესაბამისად დიფუზიური შრის სისქეც. თუ საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონებს ერთნაირი ვალენტობა აქვთ, მაშინ მათი აქტიურობის შედარება შეიძლება ისეთი თვისებებით, როგორცაა სოლვატაციის, პოლარიზაციისა და ადსორბციის უნარი და იონთა რადიუსი.

თანაბარი ვალენტობის შემთხვევაში რაც უფრო დიდია იონის რადიუსი, მით უფრო მცირეა სოლვატაციის უნარი, ან მცირეა მისი ზედაპირული მუხტი

$$q_{ზღვ} = \frac{\pm q_{\alpha\beta}}{4\pi r^2} = \frac{\pm n q_{ელექ}}{4\pi r^2} \quad (2-58)$$

სადაც $q_{ზღვ}$ – იონის ზედაპირული მუხტია [კულონი/ A^2], $q_{ელექ}$ – ელექტრონის მუხტია, $q_{\alpha\beta} = \pm n q_{ელექ}$ – იონის მუხტის სიდიდეა და იგი ვალენტობის (n) პირდაპირპროპორციულია.

2.4.3. ζ -პოტენციალის დამოკიდებულება გარე პარამეტრებზე

ზემოთ განხილული საკითხების საფუძველზე იოლი მისახვედრია, რომ ζ -პოტენციალი ძალიან მგრძობიარეა სხვადასხვა სახის გარე ფაქტორების ზემოქმედებაზე. რადგან ζ -პოტენციალის სიდიდე და ნიშანი პირდაპირ მიუთითებს **ოეშ**-ის სტრუქტურასა, კოლოიდური სისტემის ძირითად ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებსა და ხშირ შემთხვევაში კოლოიდური სისტემის მდგრადობაზე, უპრიანი იქნება უფრო საფუძვლიანად განვიხილოთ და შევისწავლოთ მისი ცვლილების ძირითადი კანონზომიერებანი.

ინდიფერენტული ელექტროლიტების ზემოქმედება ζ -პოტენციალზე. ინდიფერენტული ელექტროლიტების სისტემაში შეყვანისას განსახილველია ორი ძირითადი შემთხვევა:

- **პირველი**, როცა კოლოიდურ სისტემაში შეგვყავს ისეთი ელექტროლიტი, რომლის შემადგენელი ერთ-ერთი იონი **ოეშ**-ის სტრუქტურაში მონაწილე საწინააღმდეგოდ დამუხტულ იონთა იდენტურია;
- **მეორე**, როცა სისტემაში შეგვყავს ისეთი ელექტროლიტი, რომელსაც სტაბილიზატორ ელექტროლიტთან არ აქვს საერთო იონები.

პირველი შემთხვევა განხილული იყო **ოეშ**-ის აღნაგობის გუი-ჩეპმენისა და შტერნის თეორიებში. მისი ძირითადი არსი მდგომარეობს შემდეგში, რომ ასეთი სახის ინდიფერენტული ელექტროლიტის სისტემაზე დამატებისას მცირდება კოლოიდური ნაწილაკის დიფუზიური შრის სისქე და მისი სიდიდე მისწრაფვის მკვრივი (ჰელმჰოლცისა და პერენის) ორმაგი ელექტრული შრის

სისქისაკენ, რისი შედეგაც წ-პოტენციალის სიდიდის შემცირება და ბოლოს ნულთან გატოლებაა. კოლოიდური სისტემის ასეთ მდგომარეობას *იზოელექტრულს* უწოდებენ.

მეორე შემთხვევა, როცა სისტემაში შეგვყავს ისეთი ელექტროლიტი, რომელსაც სტაბილიზატორ ელექტროლიტთან არ აქვს საერთო იონები, *პირველისაგან განსხვავდება იმით, რომ ამ დროს ადვილი აქვს საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონთა და იმავე ნიშნის მუხტის მქონე სხვა იონთა ექვივალენტური ურთიერთგაცვლის მოვლენას*. ამ დროს ყველაზე მარტივი შემთხვევაა, როცა საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტულ იონებს აქვთ ერთნაირი მუხტი, რაც შეესაბამება გუი-ჩეპმენის **ოეშ**-ის სტრუქტურას, და არაა გასათვალისწინებელი ასეთი სახის იონთა აღსორბციული პოტენციალები. ამ დროს მათი ურთიერთ თანაფარდობა შეიძლება განისაზღვროს *ნიკოლსკის ფორმულით*

$$g_1/g_2 = k(c_1/c_2)$$

მაგრამ, თუ საწინააღმდეგო ნიშნის იონთა ვალენტობა განსხვავებული იქნება ერთმანეთისაგან, მაშინ კოლოიდური ნაწილაკის ზედაპირთან ახლო შრეებში მათი გადანაწილებისას წონასწორობა გადახრილი იქნება უფრო მაღალი ვალენტობის იონისაკენ (შტერნის **ოეშ**-ის სტრუქტურა) და ასეთი პროცესების აღწერა შესაძლებელი იქნება შემდეგი ფორმულით

$$g_1/g_2 = f(c_1/c_2) \quad (2-59)$$

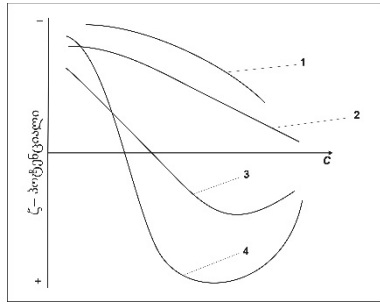
f-კოეფიციენტი ითვალისწინებს სხვადასხვა სახისა და ვალენტობის მქონე იონთა აღსორბციული პოტენციალების სიდიდეებს და აღიწერება შემდეგი სახის ფორმულით

$$f = \exp\left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{RT}\right) \quad (2-60)$$

სადაც $(\theta_1 - \theta_2)$ სისტემაში არსებული და გარედან შეყვანილი საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების აღსორბციულ პოტენციალთა სხვაობაა.

ხშირია შემთხვევები, როცა $(\theta_1 - \theta_2)$ -ის სიდიდე იმდენად დიდია, რომ ხდება არა მარტო წ-პოტენციალის დანულება, არამედ

მისი ნიშნის შეცვლაც კი, რასაც კოლოიდური ნაწილაკის გადა-
 მუხტვას უწოდებენ (იხ. ნახ.2.31).



ნახ. 2.30. სხვადასხვა ვალენტობის მქონე ინდიფერენტული იონების კონცენტრაციის გავლენა მინის დისპერსიის ζ-პოტენციალის სიდიდეზე.

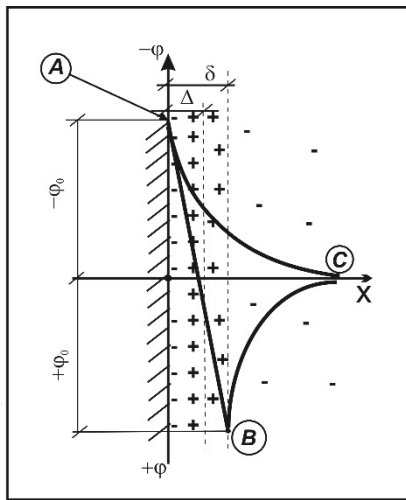
ასეთი მოვლენები გვხვდება, როცა კოლოიდურ სისტემას უმატებენ სამ, ოთხ ან უფრო მაღალი ვალენტობის მქონე იონებს. როგორც ნახ.2.30-დან ჩანს ერთ- (ნახ.2.30-1) და ორვალენტიანი (ნახ.2.30-2) იონების კონცენტრაციის ზრდა სადისპერსიო გარემოში მონოტონურად ამცირებს ζ-პოტენციალის სიდიდეს, ხოლო სამ- (ნახ.2.30-3) და ოთხვალენტიანი იონების (ნახ.2.30-4) კონცენტრაციის ზრდას კი მინის დისპერსული ფხვნილების გამყოფ ზედაპირზე ζ-პოტენციალის ნიშ-

ნის შეცვლამდეც (ზედაპირის გადამუხტვამდე) კი მივყავართ. სადისპერსიო არეში საწინააღმდეგო ნიშნის, მაღალი ვალენტობისა და დიდი ადსორბციული პოტენციალის მქონე იონთა კონცენტრაციის ზრდა ოქმ-ის მეორე ფენაში მათი რაოდენობის ისეთ ზრდას იწვევს, რომ ხდება არა მარტო პირველი (პოტენციალწარმომქმნელი) შრის მუხტის განეიტრალება, არამედ თვითონ მეორე შრე იცვლის თავის დანიშნულებას და ხდება პოტენციალწარმომქმნელი შრე, რომელზეც სადისპერსიო გარემოდან ელექტროსტატიკური ძალების მოქმედებით მიიზიდება საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონები. შესაბამისად იცვლება ორმაგი ელექტრული შრის სტრუქტურა, რასაც თან სდევს კოლოიდური სისტემის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური და ტექნოლოგიური თვისებების ცვლილება.

არაინდიფერენტული ელექტროლიტების ზემოქმედება ζ -პოტენციალზე. ამ შემთხვევაში სადისპერსიო არეში შეყვანილი ელექტროლიტი შეიცავს ისეთ იონს, რომელიც შედის დისპერსული ფაზის ქიმიურ შემადგენლობაში, შესაბამისად მონაწილეობას იღებს მის ზედაპირზე მიმდინარე სპეციფიურ ადსორბციაში და ახდენს კრისტალური სტრუქტურის ეგრეთწოდებული “დაშენების” გაგრძელებას.

ზემოთხსენებული სახის ელექტროლიტები ორი მიმართულებით ახდენენ ზემოქმედებას ოეშ-ზე:

1. კოლოიდურ სისტემაზე მცირე რაოდენობით დამატებისას ასეთი ელექტროლიტის პოტენციალწარმოქმნელი იონი ზრდის ζ -პოტენციალს;
2. დიდი რაოდენობით ასეთი ელექტროლიტის დამატებისას კი ხდება გამყოფი ზედაპირის მიმართ პოტენციალწარმოქმნელი იონის მოქმედების გაჯერება, რის შედეგადაც ჩერდება ელექტროკინეტიკური პოტენციალის ზრდა.



ნახ.2.31. არაინდიფერენტული ელექტროლიტის გავლენა φ_0 და ζ -პოტენციალების სიდიდების ცვლილებაზე.

აღნიშნული პროცესი ნახ.2.31-ზეა აღწერილია, სადაც ინდიფერენტული იონის დამატებისას პოტენციალის ვარდნას ოეშ-ში AC მრუდი აღწერს, არაინდიფერენტული ელექტროლიტის მცირე რაოდენობით დამატებისას გამყოფი ზედაპირის პოტენციალის ზრდასა და მუხტის ნიშნის შეცვლას AB მრუდი აღწერს, ხოლო BC – კი ახლად წარმოქმნილი პოტენციალის ვარდნას.

ამის დამადასტურებლად განვიხილოთ ისევ AgI -ის ზოლის მიღება. თუ ვერცხლის ნიტრატი დამატებული ჭარბი რაოდენობით,

მაშინ AgI -ის გამყოფ ზედაპირზე მიმდინარეობს ვერცხლის იონების სპეციფიკური ადსორბცია, რის შედეგადაც კოლოიდური ნაწილაკის ზედაპირის მუხტი დადებითია, ხოლო საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონის როლს კი NO_3^- -ის იონები ასრულებენ. თუ ასეთ კოლოიდურ სისტემაში შევიყვანთ დამატებით KI -ის ჭარბ რაოდენობას, მაშინ დისპერსულ არეში მყოფი ვერცხლის ნიტრიდი მთლიანად შევა რეაქციაში კალიუმის იოდიდთან და დანარჩენი იოდის იონები გამყოფ ზედაპირზე ჩაანაცვლებენ Ag^- იონებს, რასაც მივყავართ პოტენციალწარმომქმნელი იონის შეცვლამდე, რაც თავის მხრივ იწვევს φ_0 და ζ როგორც სიდიდის, ასევე ნიშნის შეცვლასაც. კოლოიდური სისტემის მახასიათებლების ასეთი კარდინალური შეცვლას მის ფიზიკურ-ქიმიური თვისებების შეცვლამდე მივყავართ, რის შედეგადაც სრულიად განხვავებული თვისებების მქონე ახალი სახის კოლოიდურ სისტემას ვიღებთ.

თუ $ოეშ$ -ში გადაძაბვას ისეთი იონების მეშვეობით ვაღწევთ, რომლებიც არ შედიან დისპერსული ფაზის შემადგენლობაში (ინდიფერენტული იონები) და შესაბამისად ვერ ადსორბირდებიან გამყოფ ზედაპირზე, მაგრამ ახასიათებთ მაღალი ადსორბციული პოტენციალი საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტის მქონე პოტენციალწარმომქმნელ იონებთან შედარებით, მაშინ გადაძაბვის პროცესის დამთავრებისას იცვლება მხოლოდ ζ -პოტენციალი, ზედაპირის თერმოდინამიკური პოტენციალი (φ_0) კი უცვლელი რჩება, რაც იმაზე მიუთითებს, რომ ამ დროს $ოეშ$ -ის სტრუქტურაში ძირითადი გარდაქმნები მის მეორე ფენაში მიმდინარეობს, რის შედეგადაც იგი თვითონ ხდება პოტენციალწარმომქმნელი ფენა.

სადისპერსიო გარემოს pH -ის გავლენა ζ -პოტენციალზე. ζ -პოტენციალზე ძლიერ მოქმედებს სადისპერსიო არის pH -ის ცვლილება. მისი მცირე სიდიდეებისას ($pH < 7$) სადისპერსიო არეში H^+ იონები პრევალირებს, რომლებიც მცირე ზომითა და დიდი ძვრადობით ხასიათდებიან და გააჩნიათ მაღალი ადსორბციული უნარი.

როცა $pH > 7$, მაშინ სადისპერსიო არეში OH^- იონები ჭარბობს, რომელთაც დიდი დიპოლური მომენტი და მაღალი ადსორბციის უნარი ახასიათებთ.

ყოველივე ზემოდ თქმულის საფუძველზე H^+ და OH^- იონები ძალიან აქტიურები არიან ადსორბციულ პროცესებში, ცვლიან რა პოტენციალწარმოქმნელ შრესა და შესაბამისად მთლიანად კოლოიდურ სისტემას.

კოლოიდური სისტემის კონცენტრაციის გავლენა ζ -პოტენციალზე. კოლოიდური სისტემის დისპერსული ფაზის განზავება-კონცენტრაცია მნიშვნელოვან გავლენას ახდენს ζ -პოტენციალის სიდიდეზე, რის საფუძველი შეიძლება დაიწყოს შემდეგი მოვლენები:

- კოლოიდური სისტემის განზავებისას კლებულობს დისპერსული ფაზის რაოდენობა სადისპერსიო გარემოს ძირითადი ნივთიერების რაოდენობის ზრდის ხარჯზე (ჰიდროზოლების შემთხვევაში ეს უკანასკნელი წყალია), რაც იწვევს მასში გახსნილი ელექტროლიტების კონცენტრაციის შემცირებას. ეს კი თავის მხრივ იწვევს საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების კონცენტრაციის შემცირებას, რასაც თან სდევს ζ -პოტენციალისა და დიფუზური შრის სისქის გაზრდა. ამ დროს იცვლება η -ის ზომა (კონცენტრირებისას იკუმშება, განზავებისას იზრდება). სისტემის ზედმეტ განზავებას კოლოიდური სისტემის დაშლასთან მიყვარათ, ხოლო კოლოიდური სისტემის კონცენტრირება კი საწინააღმდეგო პროცესს ააქტიურებს;
- კოლოიდური სისტემის განზავებას შეიძლება დისპერსული ფაზის გამყოფი ზედაპირიდან პოტენციალწარმოქმნელი იონების კონცენტრაციის შემცირება ანუ დესორბცია (კონცენტრირებისას კი ადსორბცია) მოჰყვეს.

რომელი პროცესის ინტენსიურობაც დააჭარბებს მეორისას, კოლოიდური სისტემა შესაბამისად მოიქცევა: ან შეიკუმშება (გაფართოვდება) η -ი ან კიდევ მოხდება პოტენციალწარმოქმნელი იონების ადსორბცია (დესორბცია).

ტემპერატურის გავლენა ζ -პოტენციალზე. ტემპერატურის ზრდისას ინტენსიურდება ბროუნის მოძრაობა, რაც ამცირებს η -ის მეორე ფენაში საწინააღმდეგოდ დამუხტული იონების კონცენტრაციას და შესაბამისად ზრდის დიფუზური შრის სისქეს. მხედველობაში მისაღება ის ფაქტიც, რომ ტემპერატურის გაზრდამ შეიძლება დისპერსული ფაზის ზედაპირზე ადსორბირებული პოტენციალწარმოქმნელი იონების დესორბცია გააძლიეროს. ეს

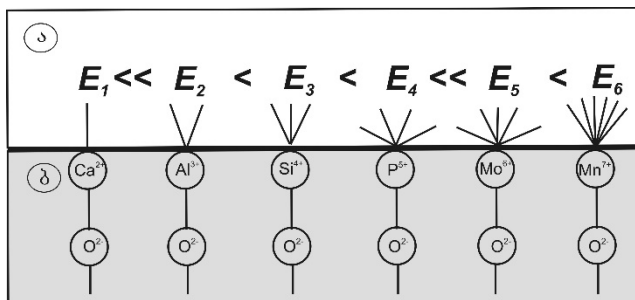
მოვლენა კი ჯ-პოტენციალის შემცირებით მიმდინარეობს. ჯ-პოტენციალის ტემპერატურული ცვლილების სახე კოლოიდური სისტემის ინდივიდუალური თვისებებზეცაა დამოკიდებული. გასათვალისწინებელია ის ფაქტიც, რომ დღესდღეობით კონცენტრაციისა და ტემპერატურის გავლენა ჯ-პოტენციალის სიდიდეზე კარგად არაა შესწავლილი.

დისპერსული ფაზის სტრუქტურული ბუნების გავლენა ჯ-პოტენციალზე. დისპერსული ფაზის ქიმიური შედგენილობა დიდ ზეგავლენას ახდენს ოემ-ის ჩამოყალიბებაზე, ჯ-პოტენციალის სიდიდესა და ნიშანზე. ცნობილი ფაქტია, რომ დისპერსული ფაზის გამყოფი ზედაპირისა (ფი) და შესაბამისად ჯ-პოტენციალის სიდიდეები დამოკიდებულია დისპერგირებისას გაწყვეტილ ქიმიურ ბმათა რაოდენობაზე (მათ ზედაპირულ კონცენტრაციაზე), მაგრამ ცუდადაა შესწავლილი მახასიათებელ პოტენციალთა დამოკიდებულება გაწყვეტილ ბმათა ბუნებაზე, ამ ბმათა სიძლიერესა და დისპერსულ ფაზაში მყოფი ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების რაობასა და კონცენტრაციაზე. ამ უკანასკნელთა არსებობაზეა დამოკიდებული დისპერსული ფაზის ნივთიერების დისპერგირებისას გაწყვეტილ ბმათა ჯამური ენერგიის სიდიდე, სპეციფიურ ადსორბციაში მონაწილე პოტენციალწარმომქმნელი იონების რაობა, მათი ზედაპირული კონცენტრაცია, ოემ-ის მახასიათებელი პოტენციალების სიდიდე, ნიშანი და შესაბამისად მთლიანად კოლოიდური სისტემის შინაგანი სტრუქტურა და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებები.

რთული შედგენილობის მქონე მინანქრების თვითშეწონადი სუსპენზიების მისაღებად ეფექტურია მათ შემადგენლობაში ისეთი ზედაპირულად აქტიური, პოლივალენტური ნივთიერებების შეყვანა, როგორებიცაა მანგანუმის, მოლიბდენისა და ვოლფრამის ოქსიდები. დისპერგირებისას ქიმიური ბმა წყდება და გამყოფ ზედაპირზე ან ანიონი, ან კათიონი რჩება. რადგან მინანქრის ფრიტა შედგება ოქსიდებისაგან, მაშინ გამყოფ ზედაპირზე შეიძლება დარჩეს ან ჟანგბადის იონი ან ნახ.2.32-ზე ნაჩვენები ანიონები.

ნახატზე მოყვანილია დისპერსული ფაზის ზედაპირზე დარჩენილი გაუჯერებელი ბმების მაქსიმალური რაოდენობა. ტუტე და ტუტემიწა ელემენტების იონები ყველაზე ნაკლები ენერგიით ხასიათდებიან. შემდეგ მოდის ამფოტერულ ნივთიერებათა იონები,

რომლებიც pH -ის გარკვეული მნიშვნელობის არეში თვითონ ქმნიან კოლოიდურ სისტემებს (მაგ. ალუმინის ჰიდროქსიდი). მათ რიცხვს მიეკუთვნება აგრეთვე სილიციუმის დიოქსიდიც. ნახატიდან ჩანს, რომ მინანქრის ფრიტაში ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებათა (მოლიბდენის, ვოლფრამისა და მანგანუმის ოქსიდთა) დამატებისას



ნახ.2.32. გამყოფი ზედაპირზე აქტიური ცენტრების ენერგიების გადანაწილება ნივთიერებათა რაობის მიხედვით.

ხდება ზედაპირული ენერგიის ნახტომისებური მატება, რაც სადისპერსიო არის ქიმიური შედგენილობაზე დაყრდნობით სპეციფიური აღსორბციის პროცესის ინტენსიფიკაციას და დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა ზედაპირზე განვითარებული ოქსიდის ჩამოყალიბებას იწვევს. დისპერსული ფაზის გამყოფი ზედაპირის მაღალ ენერგიაზე და სადისპერსიო არის იონურ შედგენილობაზე პირდაპირპროპორციულადაა დამოკიდებული φ და ζ -პოტენციალთა სიდიდე და ნიშანი. ჩამოყალიბებული ოქსიდის განვითარებული სტრუქტურა კი თავის მხრივ ხელს უწყობს კოლოიდური სისტემის სტაბილური მდგომარეობის დიდი ხნის განმავლობაში შენარჩუნებას. სადისპერსიო გარემოს იონური შედგენილობის წინასწარ გააზრებული ცვლილებით შეიძლება მიღებულ იქნას საჭირო ტექნოლოგიური და ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და მაღალი სტაბილურობის მქონე მინანქრის მდგრადი თვითშეწონადი სუსპენზიები.

ელექტროფორეზი და ζ -პოტენციალი კოლოიდურ სისტემებში.

II თავის ძირითადი დასკვნები

1. კოლოიდური სისტემების თვისებებს ძირითადად განაპირობებს დისპერსულობის ხარისხი, ფაზათა შორის გამყოფი ზედაპირის ფორმა, სტრუქტურა, ქიმიური შემადგენლობა და მისი საფისპერსიო გარემოსთან ურთიერთქმედების ხარისხი;

2. დისპერსული ფაზის კოლოიდურ ზომებამდე დანაწევრებისას გამყოფ ზედაპირზე წარმოიშვება გაწყვეტილ და დაუკმაყოფილებელ ქიმიურ ბმათა დიდი სიმრავლე, რომელიც თავის მხრივ განაპირობებს ასეთ სისტემებში დიდი სიდიდის ზედაპირული ჭარბი ენერგიის წარმოქმნას, მაღალ ზედაპირულ დაჭიმულობას და ა.შ. ამ დროს დისპერსულ ფაზასა და სადისპერსიო არეს შორის ენერგეტიკული ბარიერი იზრდება, ეს კი ლიოფობური კოლოიდური სისტემების კინეტიკური უმდგრადობის საწინდარია;

3. ჭარბი ზედაპირული ენერგიის შემცირება შეიძლება აღსორბციის საშუალებით. ამ დროსა დისპერსული ფაზის ზედაპირზე წარმოიქმნება იონების, ატომების ან მოლეკულათა გარკვეული სისქის შრე, რომელიც ბუფერ-სტაბილიზატორის როლს ასრულებს დისპერსულ ფაზასა და სადისპერსიო არეს შორის, რაც ფაზათა გასაყარზე ამცირებს რა ზედაპირულ დაჭიმულობას შესაბამისად მცირდება თავისუფალი ზედაპირული ენერგია და კოლოიდური სისტემა გადადის შედარებით უფრო სტაბილურ მდგომარეობაში;

4. დასველების ხარისხის შესაფასებლად დასველების კუთხის θ სიდიდეა მიღებული, რომელიც, როგორც წესი, ყოველთვის სითხის მხრიდან აითვლება.

5. რეზინდერის მიერ შემოღებულ იქნა მყარ ნივთიერებათა ზედაპირის დასველების ხარისხის შეფასების მარტივი სისტემა - თუ წყალი ასველებს მყარი ნივთიერების ზედაპირს, მაშინ ასეთ ზედაპირებს *ჰიდროფილურს*, ხოლო თუ არ ასველებს *ჰიდროფობურს* უწოდებენ.

6. *აღსორბცია* დისპერსული ფაზის ზედაპირზე სადისპერსიო გარემოდან მასში გახსნილი იონების, ატომების ან მოლეკულების გადანაწილების, დაგროვებისა და კონცენტრირების პროცესია.

7. აღსორბციული პროცესების მიმდინარეობა ამცირებს თავისუფალ ზედაპირულ ენერგიას, რაც განაპირობებს ამ მოვლენის ეგზოთერმულობას. არსებობს აღსორბციის ორი სახეობა – ფიზიკური და ქიმიური აღსორბცია. აქედან პირველი შექცევადი პროცესია და ხასიათდება დინამიკური წონასწორობით, მეორე კი განპირობებულია ძლიერი ქიმიური ბმების ჩამოყალიბებით. ასეთი სისტემებისათვის დამახასიათებელი არაა დესორციული მოვლენები.

8. აღსორბციის შებრუნებულ პროცესს *დესორბციას* უწოდებენ, რომელიც გამოწვეულია როგორც ბროუნის მოძრაობის ინტენსიფიკაციით (სისტემის ტემპერატურის მომატების ხარჯზე), ისე საკვლევ სისტემაში მიმდინარე სხვა დიფუზიური პროცესებითაც.

9. იმ ფაზას, რომლის ზედაპირზეც ხდება მოლეკულების, ატომების ან იონების დაგროვება-კონცენტრირება - *აღსორბენტი* ეწოდება. როგორც წესი, ეს ფაზა სადისპერსიო გარემოსთან შედარებით უფრო მკვრივია, ამიტომ აღსორბენტი შეიძლება იყოს მხოლოდ თხევად ან მყარ მდგომარეობაში. სადისპერსიო გარემოს შემადგენელ იმ კომპონენტებს, რომლებიც აღსორბენტის ზედაპირზე კონცენტრირდებიან *აღსორბტივს* ან *აღსორბატს* უწოდებენ. ისინი ყოველთვის აირად ან თხევად ფაზაში იმყოფებიან.

10. აღსორბციის რაოდენობრივად აღსაწერად კი ძირითადად ორ სიდიდეს იყენებენ: *აბსოლუტური აღსორბციას (A)*, რომელიც აღსორბენტის ზედაპირის ფართის ან მასის ერთეულზე განაწილებული აღსორბატის მოლეების რაოდენობაა [მოლი/გ ან მოლი/მ²] და *ჯიბსის აღსორბცია (Γ)* - სადისპერსიო არესთან შედარებით ზედაპირულ შრეში აღსორბატის რაოდენობრივი სიჭარბეა მოლეებში, რომელიც განაწილებულია აღსორბენტის ზედაპირის ფართის ან მასის ერთეულზე [მოლი/გ ან მოლი/მ²].

11. კოლოიდური სისტემების მრავალფეროვნების გამო ჯერ არაა შემუშავებული აღსორბციის საერთო, გლობალური თეორია, ამიტომ სხვადასხვა სისტემებისათვის გამოიყენებენ ისეთ თეორიებს, როგორებიცაა ლევმიურის, ჯიბსის, პოლიანისა და ბეტ-თეორიები.

12. აღსორბციის ძირითადი სახესხვაობანია: ქიმიური, ფიზიკური, მიმოცვლითი, მოლეკულური და იონური აღსორბციები.

13. *ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნა* ხდება ფაზათაგამყოფ ზედაპირზე იონების ფიზიკური და ქიმიური ადსორბციის საფუძველზე, რის შედეგადაც ჯერ პირველი პოტენციალგანმსაზღვრელი ელექტრული ფენა წარმოიქმნება, რომლის მუხტის საერთო სიდიდესა და ნიშანს სპეციფიკურად ადსორბირებული იონის რაობა განსაზღვრავს, შემდეგ კი ელექტროსტატიკური ძალების გავლენით სადისპერსიო არიდან მიიზიდება საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტით დატვირთული იონები და ამით მთავრდება ორმაგი ელექტრული შრის (ოეშ) ჩამოყალიბების პროცესი.

14. *ოეშ-ის აღნაგობის* ზოგად კანონზომიერებათა შესწავლა და მათი აღმწერი მათემატიკური მოდელის დადგენა ერთ-ერთ ძირითად ამოცანად იქცა, რადგან მისი ყოველმხრივად შესწავლა მეცნიერებს გზას უხსნიდა კოლოიდური სისტემების მახასიათებელი პარამეტრების ფიზიკური არსის გახსნასა და მათ ფიზიკურ-ქიმიურ-ტექნოლოგიური თვისებების მიზნობრივ მართვაში. დღეისათვის ცნობილია ოეშ-ის აღნაგობის სამი ძირითადი თეორია: ჰელმჰოლცისა და პერენის, გუისა და ჩეპმენისა და შტერნის თეორიები.

15. *წ-პოტენციალის* სიდიდე და ნიშანი პირდაპირ მიუთითებს ოეშ-ის სტრუქტურაზე. შესაბამისად იგი კოლოიდური სისტემის ძირითადი ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებისა და ხშირ შემთხვევაში კოლოიდური სისტემის მდგრადობის განმსაზღვრელი ერთ-ერთი ძირითადი პარამეტრია.

3. კოლოიდური სისტემების მიღება

დისპერსული სისტემების მრავალსახეობა მათი მიღების მრავალრიცხოვანი მეთოდებიდან გამომდინარეობს. დისპერგირება და კონდენსაცია თავისუფალდისპერსიული სისტემების მიღების ძირითადი მეთოდებია, რომელთა საშუალებითაც მიიღება სუსპენზიები, ემულსიები, ზოლები და ა.შ.

დისპერგირება დიდი ნაწილაკების უფრო მცირე ზომის ნაწილაკებად დაწვრილმანებაა, *კონდენსაცია* კი - ჰომოგენური სისტემის მოლეკულების, ატომების ან იონების ასოციაციის (გაერთიანების)

შედეგად მაღალდისპერსიული ჰეტეროგენული სისტემის წარმოქმნა. განვიხილოთ თითოეული მეთოდი ცალ-ცალკე.

3.1. კოლოიდური სისტემების მიღების დისპერგაციული მეთოდი

თანამედროვე ტექნიკაში მყარი სხეულების დისპერგირება ერთ-ერთ ყველაზე გავრცელებულ და მრავალტონაჟიან პროცესს წარმოადგენს. მარცვლეულის, ცემენტის, ნახშირის, ლაქებისა და საღებრების პიგმენტების დაფქვა, სამთო მადნების მოპოვება და დაფქვა ფლოტაციური გამდიდრებისა და გადამუშავების წინ დისპერგაციის პროცესს მიეკუთვნება.

რომ დავარღვიოთ (დავშალოთ) მყარი სხეული ან სითხე და მივიღოთ ახალი გამყოფი ზედაპირი, საჭიროა დავძლიოთ ამ სხეულში მოქმედი კოჰეზიური ძალები, რომლებიც სხეულის მთლიანობის შენარჩუნების გარანტია.

დისპერგირებისას კონდენსირებული ნივთიერება თავიდან მოცულობით დეფორმაციას განიცდის და მხოლოდ ამის შემდეგ ხდება მისი დაშლა. შესაბამისად, დისპერგირებისთვის საჭირო მუშაობა იყოფა ორ ნაწილად: ერთი ნაწილი იხარჯება სხეულის მოცულობით დეფორმაციაზე, მეორე კი – ახალი ზედაპირის წარმოქმნაზე.

დეფორმაციის მუშაობა სხეულის მოცულობის (V) პროპორციულია

$$W_{დეფ} = KV \quad (3.1)$$

სადაც K არის პროპორციულობის კოეფიციენტი, რომელიც ერთეულოვანი მოცულობის მქონე ნივთიერების დეფორმაციის მუშაობის ტოლია.

დისპერგაციისას ახალი ზედაპირის წარმოქმნის მუშაობა ზედაპირის ნაზრდის პროპორციულია და შეიძლება ასე გამოისახოს:

$$W_s = \sigma \Delta S \quad (3.2)$$

სადაც W_s ახალი ზედაპირის ფართობის ერთეულის წარმოქმნაზე დახარჯული მუშაობაა, ხოლო (ΔS) კი ახლად წარმოქმნილი გამყოფი ზედაპირის ფართის ნაზრდია. დისპერგირებაზე დახარჯული სრული მუშაობა კი გამოისახება რეზინდერის განტოლებით:

$$W = W_{დეფ} + W_s = KV + \sigma \Delta S \quad (3.3)$$

მოცულობითი დეფორმაცია სხეულის მოცულობის პროპორციულია, მოცულობა კი სხეულის ხაზოვანი ზომის (d) კუბის პროპორციულია ($V \sim d^3$). ზედაპირის ცვლილება მისი საწყისი ზედაპირის ანუ სხეულის ხაზოვანი ზომის კვადრატის პროპორციულია ($S \sim d^2$), აქედან გამომდინარე ფორმულა (3.3) შემდგენიარად შეიძლება გამოვსახოდ:

$$W = K_1 d^3 + K_2 d^2 \sigma = d^2 (K_1 d + K_2 \sigma) \quad (3.4)$$

ამ განტოლებიდან ჩანს, რომ დიდი ზომის სხეულების შემთხვევაში შეიძლება ზედაპირის წარმოქმნის მუშაობის უგულებელყოფა, მაშინ დისპერგირების მუშაობა დეფორმაციის მუშაობით განისაზღვრება. მცირე ზომის სხეულების შემთხვევაში კი შეიძლება დეფორმაციის მუშაობა უგულებელყოფით და დისპერგაციის სრული მუშაობა ძირითადად ახალი ზედაპირის წარმოქმნის მუშაობით, ანუ კოჰეზიური ძალების დაძლევაზე დახარჯული მუშაობით განისაზღვრება.

დაწვრილმანებისას მასალა იშლება პირველ რიგში სტრუქტურული დეფექტების ადგილებში (მაკრო და მიკრო ბზარები), ამიტომ დაწვრილმანების ხარისხის გაზრდისას მასალის სიმტკიცე იზრდება, რაც მისი შემდგომი დაწვრილმანებისათვის საჭირო ენერგიის ხარჯს ზრდის.

მასალის დაწვრილმანება შეიძლება გაადვილდეს რებინდერის ეფექტის გამოყენებით, რომელიც ზედაპირულად აქტიური ნითიერების მეშვეობით მასალის სიმტკიცის აღსორბციულ შემცირებას გულისხმობს. რებინდერის მიხედვით, მყარი სხეულის კრისტალური მესერის დეფექტებიან ადგილებში ვითარდება მიკრობზარები, რომლებიც ამცირებენ სხეულის მექანიკურ სიმტკიცეს. ზედაპირულად აქტიური ნითიერება კი აღწევს რა ასეთი ტიპის ბზარებში წარმოქმნის გამყოფ ზედაპირზე ზანის აღსორბციულ შრეს, რაც იწვევს ზედაპირული ენერგისა და შესაბამისად მყარი სხეულის მექანიკური დაწვრილმანებისთვის საჭირო მუშაობის შემცირებას.

დისპერგაციის მეთოდით დისპერსიული სისტემების მისაღებად გამოიყენება შემდეგი მექანიკური მოწყობილობები: სამსხვრეველები, როდინები, სანჯღრეველები, მფრქვევანები, ცენტრიფუგები, მბრუნავი დისკები და ა.შ.

მყარი და თხევადი ფაზების კოლოიდურ ზომებამდე დასაქუც-მაცებლად გამოიყენება სხვადასხვა კონსტრუქციის წისქვილები. ლაბორატორიებსა და სამრეწველო პირობებში დისპერგირებას ახდენენ

უმეტესად ბურთულებიან წისქვილში, იგი შედგება ცილინდრული ფორმის დოლისაგან, რომელიც ნაწილობრივ შევსებულია იმავე მასალისაგან დამზადებული ბურთულებით (ფოლადი, აგატი, ფაიფური). ასეთი სახის წისქვილებში შესაძლებელია მშრალი და სველი დაფქვა. სველი დაფქვისას ცილინდრში ათავსებენ დასაწვრილმანებელი ნივთიერების უხეშ ფრაქციას, სადისპერსიო გარემოს ნივთიერებასა და სტაბილიზატორს. დაბალი ბრუნვის სიხშირისას ბურთულები მხოლოდ დაგორავენ და დაწვრილმანება ხეხვით ხდება. წისქვილის დოლის საშუალო ბრუნთა სიჩქარეებისას ბურთულები ცენტრიდანული ძალის მოქმედებით ეკვრიან მის კედელს და წარმოქმნილი ხახუნის ძალის გავლენით გარკვეულ სიმაღლეზე აწევის შემდეგ წყდება და ეცემა ქვემოთ დარჩენილ ბურთულებს, რაც იწვევს მათ შორის მოთავსებული ნივთიერებების ცვეთას, მსხვრევასა და დაფქვას. ბრუნვის სიჩქარის კიდევ უფრო გაზრდისას ბურთულები ცენტრიდანული ძალის გავლენით ეკვრიან წისქვილის დოლის კედელს და წყდება დაფქვის პროცესი. დაფქვის კარგი შედეგის მისაღებად წისქვილში ბურთულების მოცულობა დოლის მოცულობის 30–40%-ს, ხოლო სადისპერგაციო მასალის მოცულობა კი 20%-ს უნდა შეადგენდეს.

მშრალი დაფქვის შემთხვევაში 50 მიკრონზე მცირე ზომის ნაწილაკების მიღება შეუძლებელია. სველი დაფქვის შემთხვევაში კი სტაბილიზატორის თანაობისას შეიძლება მივიღოთ დისპერსიები, რომელთა ნაწილაკების ზომა კოლოიდურთან ახლოა. ბურთულებიან წისქვილს სხვა წისქვილებთან შედარებით ახასიათებს რიგი უპირატესობანი:

- დაფქვა მიმდინარეობს დახურულ გარემოში აქროლადი გამხსნელის დანაკარგის გარეშე;
- წისქვილის მომსახურება ძალიან მარტივია.

მის ნაკლს წარმოადგენს დაბალი წარმადობა, ბურთულების ცვეთა, რაც მიღებული დისპერსიის გაჭუჭყიანებას იწვევს, დისპერგირების პროცესის დიდი დრო, სამუშაო ადგილზე ხმაურის მაღალი დონე.

ამჟამად ენერჯის დანახარჯის შემცირების მიზნით იყენებენ ახალი ტიპის აპარატებს, კერძოდ, წისქვილებს, რომლებშიც დისპერგირება გაადვილებულია პერიოდული, მაღალი სიხშირის მექანიკური რხევებით, პლანეტარულ და ჭავლიან წისქვილებს და ა.შ. ამ

უკანასკნელში მილსადენიდან მაღალი წნევით გამოძინარი უხეშდის-პერსიული სუსპენზიის ორი ჭავლი კვეთს ერთმანეთს, რაც განაპირობებს დისპერსიულობის ხარისხის სწრაფ ზრდას.

ლიოფილური კოლოიდური სისტემები წარმოიქმნება შესაბამის გამხსნელში დისპერსული ფაზის თავისთავადი დისპერგირებით. პროცესი მიმდინარეობს სისტემის თავისუფალი ენერგიის შემცირების ხარჯზე და ამიტომ ასეთი სისტემები თერმოდინამიკურად მდგრადები არიან.

ლიოფობური კოლოიდური სისტემების მისაღებად ფაზის დისპერგირებისათვის საჭიროა გარკვეული მუშაობის შესრულება. ამის გამო ეს სისტემები თერმოდინამიკურად არამდგრადია, ფლობენ ჭარბ თავისუფალ ენერგიას, რომლის სწრაფვა თავისთავადი შემცირებისაკენ იწვევს ნაწილაკების შეწყებასა და კუთრი ზედაპირის შემცირებას, რაც ხელს უწყობს კოლოიდური სისტემის დაშლას.

ლიოფობურ კოლოიდურ სისტემებში სუსპენზიებისა და ემულსიების დისპერგაციის მეთოდით მიღება ხდება სპეციალური კონსტრუქციის კოლოიდურ წისქვილებში. მისი მუშაობის პრინციპი ემყარება უძრავ სტატორსა და დიდი სიჩქარით მოძრავ როტორს შორის არსებულ მცირე მანძილი ან ურთიერთ დიდი სიჩქარით მოძრავ დისკებს შორის მოთავსებულ სუსპენზიასა და ემულსიაში ცენტრიდანული ძალის მოქმედებით დამრღვევი ზემოქმედების წარმოქმნას. ეს იწვევს ნივთიერების დაწვრილმანებას კოლოიდური ზომის ნაწილაკებად.

ფართოდ გამოიყენება აგრეთვე ულტრაბგერითი და ელექტრული მეთოდები. ულტრაბგერით მეთოდს იმ შემთხვევაში მიმართავენ, როდესაც სადისპერგაციო ნივთიერებას მცირე სიმტკიცე ახასიათებს. მეთოდის მექანიზმი საბოლოოდ არ არის დადგენილი. სავარაუდოდ დისპერგირების დროს დისპერსული ფაზის სხეულში დაშლელი ზემოქმედება აღიძვრება სითხეში ულტრაბგერითი ტალღების გავლისას, როგორც სწრაფადმონაცვლეობითი ლოკალური (ადგილობრივი) შეკუმშვა-გაფართოების გამო, ისე კავიტაციის (სითხეში გახსნილი ჰაერით შევსებული ღრუების წარმოქმნა და გაქრობა) შედეგად. დროის უმცირეს მონაკვეთში წნევის მკვეთრი ლოკალური ცვლილება (1000 ატმ. რივის) იწვევს არა მარტო სითხის, არამედ მყარი სხეულის დანაწევრებას.

დისპერგაციის ელექტრული მეთოდი კი ემყარება სადისპერსიო გარემოში მოთავსებულ ლითონის ორ ელექტროდს შორის ვოლტაჟის რაკალის წარმოქმნას. მაღალ ტემპერატურაზე ხდება ლითონის გაფრქვევა

უმცირეს ნაწილაკებად და ცივ სადისპერსიო გარემოში მათი შეწყობების (კონდენსაციის) შედეგად მიიღება კოლოიდური ხსნარი – ზოლი. ამ მეთოდს ხშირად *დისპერგირების კომბინირებული მეთოდი* ეწოდება რადგან მიმდინარეობს ჯერ დისპერსული ფაზის გაფრქვევა-დისპერგირება, ხოლო შემდეგ კი მიღებული ნაწილაკების კონდენსაცია.

დისპერგაციის მეთოდით ზოლების მიღებას აქვს თავისი ნაკლი, ესაა ენერგიის დიდი ხარჯი და მაღალდისპერსული სისტემების მიღწევის შეუძლებლობა. ამიტომ უპირატესობა კონდენსაციის მეთოდს ენიჭება.

3.2. კოლოიდური სისტემების მიღების კონდენსაციური მეთოდი

კოლოიდური სისტემების მიღების კონდენსაციური მეთოდი არ მოითხოვს გარედან მუშაობის ხარჯვას. საჭირო პირობების შერჩევას ამ მეთოდით შეიძლება ნებისმიერი დისპერსულობის მქონე კოლოიდური სისტემა მივიღოთ. არსებობს *ფიზიკური* და *ქიმიური კონდენსაციის მეთოდები*.

ფიზიკური კონდენსაციის ხერხებია *აირადი ფაზიდან დისპერსული ფაზის კონდენსაცია* ან *კიდევ გადაჯერებული და გადაცივებული სითხეებიდან წვრილდისპერსული ფაზის გამოყოფა* და *გამხსნელის შეცვლის მეთოდი*. პირველი ხერხის თვალსაჩინო მაგალითია ნისლის წარმოქმნა. კონდენსაციის მეთოდის ფიზიკური არსი მდგომარეობს შემდეგში - სისტემის პარამეტრების შეცვლისას, კერძოდ ტემპერატურის შემცირებისას სითხის ან მყარი ფაზის ზედაპირზე ორთქლის წნევა წონასწორულ წნევაზე მეტი შეიძლება აღმოჩნდეს, რის გამოც აირად ფაზაში წარმოიქმნება ახალი თხევადი ფაზა ანუ სისტემა ხდება ჰეტეროგენული აეროზოლის წარმოქმნით. *ამ ხერხით მიღებული სისტემები უმეტესად პოლიდისპერსიულია*. ლიოზოლები მიღება შესაძლებელია ცივ ზედაპირებზე დისპერსიული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს წარმოქმნილი ნივთიერებების ორთქლის ერთდროული კონდენსაციითაც.

გამხსნელის შეცვლის მეთოდი დაფუძნებულია სისტემის პარამეტრების ისეთ ცვლილებაზე, როცა სადისპერსიო ფაზის ნივთიერების ქიმიური პოტენციალი დისპერსულ გარემოში წონასწორულზე მეტი ხდება და მისი ცვლილების წონასწორობისკენ სწრაფვის ტენდენცია სისტემაში ახალი ფაზის წარმოქმნას იწვევს. ამ მეთოდში,

ცივ ზედაპირებზე ორთქლის კონდენსაციისაგან განსხვავებით, ცვლიან სადისპერსიო გარემოს შედგენილობას. მაგალითად, გოგირდის ნაჯერ სპირტსხსნარზე დიდი ოდენობით წყლის დამატებისა და აქტიური შერევისას მიღებული სპირტ-წყალხსნარი გოგირდით გადაჯერებული აღმოჩნდება, რაც გოგირდის მოლეკულების აგრეგაციის გამო იწვევს აღნიშნული ხსნარიდან ახალი ფაზის გამოყოფას და შედეგად მიიღება გოგირდის ჰიდროზოლი.

ქიმიური კონდენსაციის მეთოდი გადაჯერებული ხსნარებიდან ახალი ფაზის გამოყოფას ემყარება. ოღონდ იმ განსხვავებით, რომ დისპერსიული ფაზის წარმოქმნილი ნივთიერება გარკვეული ქიმიური რეაქციის საფუძველზე მიიღება. ნებისმიერი ქიმიური რეაქცია, რომელიც ახალი ფაზის წარმოქმნით მიმდინარეობს შესაძლებელია ახალი კოლოიდური სისტემების მისაღებად გამოდგეს. ასეთ რეაქციებს შეიძლება მიეკუთვნებოდეს დაჟანგვა-აღდგენის, მიმოცვლის და ჰიდროლიზის რეაქციები.

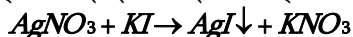
მიუხედავად იმისა, თუ რომელ მეთოდს ვიყენებთ კოლოიდური სისტემების მისაღებად აუცილებლად დაცული უნდა იქნას ორი ძირითადი პირობა:

1) ნივთიერება, რომლის ზოლის მიღებაც გვინდა, არ უნდა იხსნებოდეს სადისპერსიო გარემოში, რაც სისტემის ჰეტეროგენულობას განაპირობებს.

2) აგრეგატულად მდგრადი ზოლის მისაღებად აუცილებელია სისტემაში არსებობდეს *სტაბილიზატორი*, რომელიც დისპერსიული ფაზის ნაწილაკებისა და შესაბამისად მთლიანად კოლოიდური სისტემის სტაბილიზაციას იწვევს. იგი შეიძლება იყოს როგორც სარეაქციო არეში გარედან სპეციალურად შეტანილი ნივთიერება, ისე მიმდინარე რეაქციის რომელიმე რეაგენტი ან პროდუქტი. სტაბილიზატორები, თავიანთი ბუნებიდან გამოდინარე, იწვევენ სხვადასხვა მექანიზმით ზოლების სტაბილიზაციას. სტაბილიზატორი ელექტროლიტის მოვალეობაა წარმოქმნას დისპერსიული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს საზღვარზე ორმაგი ელექტრული შრე (ოემ). ორმაგი ელექტრული შრის აგებულება და მასში იონების მოწესრიგებული გადანაწილება იწვევს დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების ზედაპირის ერთნაირი ნიშნის მუხტით დაფარვას, რაც მიცელათა ურთიერთქმედების დროს მათ ურთიერთგანზიდვას

უზრუნველყოფს და ამის საფუძველზე იზრდება ზოლის აგრეგატული მდგრადობა.

განვიხილოთ კონდენსაციის მეთოდით, მიმოცვლის რეაქციის საფუძველზე ვერცხლის იოდიდის ჰიდროზოლის მიღება:

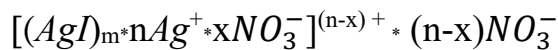


AgI წყალში უხსნადი ნივთიერებაა, ამიტომ ის მიმოცვლის რეაქციის შედეგად ახალი ფაზის სახით იწყებს გამოიყოფას - ზოლის მიღების პირველი პირობა დაცულია. სისტემაში კოლოიდური დონის დისპერსიულობის ხარისხის შესანარჩუნებლად საჭიროა სტაბილიზატორის არსებობა. ჩვენს შემთხვევაში სტაბილიზატორად შეიძლება გამოდგეს ორივე მორეაგირე ნივთიერება, თუ რომელიმე მათგანს ჭარბი რაოდენობით ავიღებთ.

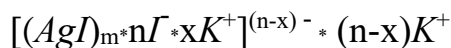
$AgNO_3$ -ის სიჭარბისას m რაოდენობა AgI -ის მოლეკულის ასოციაციის შედეგად (m - ათეულობით ათასი მოლეკულაა) წარმოიქმნება დიდი ზომის აგრეგატი, რომლის ზედაპირზე სარეაქციო არედან სპეციფიკური ადსორბციის საშუალებით ადსორბირებს n რაოდენობით პოტენციალგანმსაზღვრელი ვერცხლის იონი (Ag^+). აგრეგატი ვერცხლის იონებთან ერთად წარმოქმნის ბირთვის, რომლის ზედაპირი დადებითადაა დამუხტული. ახლადწარმოქმნილი დადებითი მუხტის მქონე ბირთვი კი ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალების საშუალებით სარეაქციო არედან მიიზიდავს x (როცა $x < n$) რაოდენობის NO_3^- -ის ანიონს. ასეთ იონებს *საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონები* ეწოდება და ისინი პოტენციალგანმსაზღვრელ იონებთან ერთად დისპერსული ფაზის გამყოფ ზედაპირზე ორმაგი ელექტრული შრის მკვირვ ფენას წარმოქმნიან, სადაც აღნიშნული იონები ძლიერი ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალების საშუალებით უძრავად არიან დაკავშირებული აგრეგატის ზედაპირთან. აგრეგატს ორმაგი ელექტრული შრის მკვირვ ფენასთან ერთად *ნაწილაკი* ეწოდება.

საწინააღმდეგო იონების დანარჩენი ($n - x$) რაოდენობა კი თბური (ბროუნის) მოძრაობის გამო იმყოფება ბირთვისგან მოშორებით დიფუზიურ შრეში და ნაწილაკისკენ მიიზიდება მხოლოდ ელექტროსტატიკური ძალებით. კოლოიდურ ნაწილაკს დიფუზიურ შრესთან ერთად მიცელა ეწოდება. მიცელა ელექტრონეიტრალურია. იცელა სტრუქტურულად გამოსახულია ნახ. 2.25, (გვ. 69).

ზემოთ აღნიშნულიდან გამომდინარე AgI-ის კოლოიდური სისტემის მიცელა შეიძლება სხვაგვარადაც ჩაიწეროს:

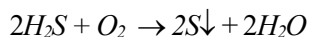


სტაბილიზატორად KI გამოყენებისას კოლოიდურ ნაწილაკს ექნება უარყოფითი ზედაპირული მუხტი, რადგან პოტენციალგანმსაზღვრელი იონის როლს ამ შემთხვევაში იოდის იონი შეასრულებს. იცელა კი შემდეგნაირად ჩაიწერება:

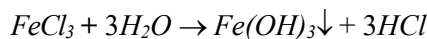


ზოგადად, პოტენციალგანმსაზღვრელი იონის როლს სტაბილიზატორი ელექტროლიტის ის იონი ასრულებს, რომელიც აგრეგატის ნივთიერების ქიმიურ შემადგენლობაში შედის (*პნეტ - ფაანსის წესი*).

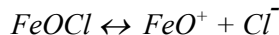
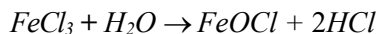
დაჟანგვის რეაქციით ზოლის მიღების უმარტივესი მაგალითია გოგირდის ჰიდროზოლის მიღება გოგირდწყალბადის დაჟანგვით წყლის გარემოში



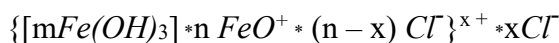
ჰიდროლიზით კოლოიდური სისტემების მიღების მაგალითია მძიმე ლითონების ჰიდროქსიდების ზოლების სინთეზი. მაგალითად, რკინის ჰიდროქსიდის ზოლს მივიღებთ თუ მდუღარე წყალში ჩავუმატებთ მცირე რაოდენობით $FeCl_3$



დუღილი ხელს უწყობს სისტემიდან წყლის ორთქლთან ერთად HCl-ის მოცილებას. ამ დროს სტაბილიზატორის როლს ასრულებს $FeOCl$, რომელიც წარმოიქმნება $FeCl_3$ -ის არასრული ჰიდროლიზის შედეგად.



$Fe(OH)_3$ -ის ჰიდროზოლის მიცელა შემდეგნაირად გამოისახება:



ასე რომ, რა მეთოდითაც არ უნდა მოხდეს კოლოიდური სისტემის მიღება მისი მინიმალური ნაწილაკის, მიცელის სტრუქტურა ისევ ორმაგი ელექტრული შრის საფუძველზე იქნება აგებული.

3.3. კოლოიდური სისტემების გასუფთავება

ხშირად ამა თუ იმ მეთოდით მიღებული კოლოიდური სისტემები სხვადასხვა სახის მინარევებს შეიცავენ, რომლებიც ზოლის დესტაბილიზაციის ანუ მისი აგრეგატული მდგრადობის დარღვევისა და კოაგულაციის ინიციატორებად გვევლინებიან. ამიტომ კოლოიდურ ქიმიამი ზოლების მინარევებისაგან გაწმენდა აუცილებელ და გადაუდებელ ამოცანათა რიცხვს მიეკუთვნება.

დაბალმოლეკულური მინარევებისაგან ლიოზოლების გასაწმენდად იყენებენ ორ ძირითად მეთოდს - *დიალიზსა* და *ულტრაფილტრაციას*.

დიალიზი არის ნახევარგამტარი ტიხრით შეზღუდული დიფუზია. დიალიზის ხელსაწყო – დიალიზატორი წარმოადგენს ნახევრად გამტარი მასალის, მემბრანისაგან დამზადებულ პარკს, რომელშიც ათავსებენ გასასუფთავებელ კოლოიდურ სისტემას. პარკი ჩაშვებულია ჭურჭელში, რომელშიც ცირკულირებს წყალი.

დაბალმოლეკულური მინარევი ნივთიერებების მცირე ზომის მოლეკულები გადიან მემბრანაში, კოლოიდური ნაწილაკები ვერ აღწევენ მემბრანის ფორებში და რჩებიან პარკში გაწმენდილი კოლოიდური ხსნარის სახით. ჩვეულებრივ ნახევრად გამტარი ტიხრის სახით ხშირად გამოიყენება პერგამენტი, ცელოფანი, კერამიკული ფილტრები, სპეციალური დანიშნულების მემბრანები, რომლებიც დამზადებულია ცელულოზის ნიტრატის ხსნარისაგან – კოლოდიუმისაგან. დიალიზი საკმაოდ ხანგრძლივი პროცესია. დიალიზის ინტენსიფიკაცია ხდება იმ ზედაპირის გაზრდით, სადიალიზო სითხის ფენის შემცირებით, გარე სითხის (წყლის) უწყვეტი ცირკულირებითა და გათბობით, რაც ხელს უწყობს და აჩქარებს დიფუზიურ პროცესებს.

დღეისათვის არსებობს სრულყოფილი კონსტრუქციის მრავალი დიალიზატორი, რომლებიც უზრუნველყოფს დიალიზის პროცესის მაღალ სიჩქარესა და გასუფთავების საჭირო ხარისხს.

ელექტროდიალიზი. ლიოზოლები მინარევების სახით ძირითადად ელექტროლიტებს შეეცავენ. ასეთ შემთხვევაში დიალიზის პროცესი შეიძლება დაჩქარდეს, თუ სადიალიზო სითხეს მუდმივ ელექტრულ ველში მოვითავსებთ. ელექტროდიალიზი უფრო ეფექტურია, თუ ზოლი წინასწარ გასუფთავებულია ჩვეულებრივ დიალიზატორში ანუ იგი გაწმენდილია დაბალმოლეკულური ორგანული მინარევებისაგან.

ელექტროდიალიზს ხშირად იყენებენ კონცენტრირებული სუსპენზიების, პასტების გრუნტისაგან სხვადასხვა სახის მარილების მოსაცილებლად, ზღვის, ტბისა და მდინარის წყლის გასამტენარებლად, სამრეწველო ჩანადენი წყლების, ვაქცინების, შრატისა და სხვა მრავალი დისპერსიული სისტემის გასაწმენდად.

ულტრაფილტრაცია. ხშირად საკვლევი მიზნებისა და საწარმო-ტექნოლოგიური ამოცანების გადასაჭრელად აუცილებელია დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს ერთმანეთისაგან სრული დაცილება. ასეთ ვაყოფას ახორციელებენ *ულტრაფილტრაციისა და ცენტრიფუგირების* მეშვეობით.

ულტრაფილტრაცია ეწოდება დისპერსიული ფაზის სადისპერსიო გარემოსაგან განცალკევების პროცესს, როდესაც ნახევრად გამტარი მემბრანა ასრულებს კოლოიდური ნაწილეკებისა და მაკრომოლეკულების შემაკავებელი ფილტრის როლს.

ულტრაფილტრაციის განხორციელება შეიძლება ორი გზით:

ა) გასაფილტრი თხევადი სისტემის სვეტის ჰიდროსტატიკური წნევით;

ბ) ხელოვნურად შექმნილი წნევითა სხვაობის მეშვეობით.

ულტრაფილტრაცია პირველი ხერხით ძალიან ნელა მიმდინარეობს, რის გამოც მას პრაქტიკულად არ იყენებენ. ხელოვნურ წნევითა სხვაობას აღწევენ ან ფილტრის ქვეშ გაუხშობის შექმნით (ულტრაფილტრაცია ვაკუუმში), ან წნევის გაზრდით გასაფილტრ ხსნარზე (ულტრაფილტრაცია წნევის ქვეშ).

დიდი წნევების გამოყენება განსაკუთრებით ხშირად გამოიყენება მაღალმოლეკულური ნაერთების ხსნარების ფილტრაციისას, რომლებიც ჭეშმარიტ ხსნარებსა და ზოლებზე ბევრად უფრო ნელა იფილტრება. რადგან ულტრაფილტრაციის პროცესი ყოველთვის წნევის ან ვაკუუმის ქვეშ მიმდინარეობს, გამფილტრავი მემბრანა ყოველთვის წვრილნახვრეტებიან ფირფიტას ეფინება.

წერილობითი მემბრანებში მაღალი წნევის ქვეშ დიალიზის დროს ხდება არა მხოლოდ კოლოიდური ნაწილაკების, არამედ გახსნილი მოლეკულებისა და ელექტროლიტის იონების შეკავებაც კი. ამ პროცესს *ჰიპერფილტრაცია* ანუ *შებრუნებული ოსმოსი* ეწოდება. იგი ფართოდ გამოიყენება ბუნებრივი და ტექნიკური წყლების გასაწმენდად.

აღნიშნული მეთოდი შეიძლება გამოყენებულ იქნას აგრეთვე კოლოიდური სისტემის ნაწილაკთა მონოდისპერსიულობის ხარისხის გასაზრდელად, რაც სხვადასხვა ზომის ფორებიანი ულტრაფილტრების გამოყენებითაა მხოლოდ შესაძლებელი და ამ მეთოდით დაყოფილ-გასუფთავებული სისტემების დისპერსულობის ხარისხის დადგების სიზუსტეს ზრდის.

III თავის ძირითადი დასკვნები

1. კოლოიდური სისტემების მიღების ძირითადი მეთოდებია *დისპერგირება* და *კონდენსაცია*. *დისპერგირება* არის დიდი ნაწილაკის დაწვრილმანება უფრო მცირე ზომის ნაწილაკებად, რომელიც შეიძლება განხორციელდეს სხვადასხვა მექანიკური მოწყობილობებით: მსხვრევანებით, როდინით, სანჯღრეველათი, მფრქვევარებით, ცენტრიფუგებითა და სხვადასხვა კონსტრუქციის წისქვილებით. *კონდენსაცია* არის ჰომოგენური სისტემებიდან მოლეკულების, ატომების ან იონების გაერთიანების (ასოციაციის) და ახალი ფაზის გამოკრისტალლების შედეგად მაღალდისპერსიული ჰეტეროგენული სისტემის წარმოქმნა. კონდენსაციის პროცესი შეიძლება განხორციელდეს როგორც ქიმიური ისე ფიზიკური პროცესების საფუძველზე.
2. ზოლის ნებისმიერი მეთოდით მიღებისას დაცული უნდა იქნას ორი ძირითადი პირობა:
 - ნივთიერება, რომლის ზოლის მიღებაც გვინდა სადისპერსიო გარემოში უხსნადი ან მცირედ ხსნადი უნდა იყოს. ეს უზრუნველყოფს სისტემის ჰეტეროგენულობას.
 - აგრეგატულად ძველად ზოლის მისაღებად სისტემებში აუცილებლად უნდა არსებობდეს ერთი ნივთიერება მაინც, რომელიც იწვევს წარმოქმნილი ფაზის ნაწილაკების სტაბილიზაციას ასეთ ნივთიერებებს სტაბილიზატორებს უწოდებენ.

3. ელექტროლიტი სტაბილიზატორი ფაზათა გამყოფ ზედაპირზე წარმოქმნის ორმაგ ელექტრულ შრეს, რომლის ერთი ფენა შედგება მყარი ფაზის ზედაპირზე აღსორბირებული სტაბილიზატორის იმ იონებისაგან, რომლებიც შედიან დისპერსული ფაზის მოლეკულის შედგენილობაში. მათ *პოტენციალგანმსაზღვრელი* იონები ეწოდება. საწინაარმდეგო ნიშნის მქონე იონები კი იმყოფებიან დისპერსული ფაზის ნაწილაკების ირგვლივ და გაცოფილი არიან ორ ფენად. ერთი ნაწილი ელექტროსტატიკური და აღსორბციული ძალების გავლენით მიზიდება ზედაპირთან ძალიან ახლოს და წარმოქმნის ორმაგი ელექტრული შრის მკვრივ ფენას, მეორე ნაწილი კი თბური მოძრაობის გამო იმყოფება მოშორებით, დიფუზიურ შრეში, რომლებზეც დისპერსული ფაზის გამყოფი ზედაპირის მხრიდან მხოლოდ ელექტროსტატიკური მიზიდულობის ძალა მოქმედებს. ორმაგი ელექტრული შრის ამგვარი სტრუქტურა იწვევს დისპერსული ფაზის ნაწილაკების დაბუხტვას ერთნაირი ნიშნით, რაც მათ შორის განზიდვას და შესაბამისად ზოლის აგრეგატულ მდგრადობას უზრუნველყოფს.
4. დაბუხტულ დისპერსულ ფაზას (ბირთვის) ოეშ-ის მკვრივ ფენასთან ერთად *კოლოიდური ნაწილაკი* ეწოდება, რომელსაც პოტენციალ-განმსაზღვრელი იონის მუხტი აქვს. ნაწილაკს დიფუზიურ შრესთან ერთად კი *მეცლა* ეწოდება, რომელიც ელექტრონეიტრალურია.
5. კოლოიდურ სისტემაში მოძრავი (კინეტიკური) ერთეული კოლოიდური ნაწილაკია.

4. დისპერსული სისტემების ძირითადი თვისებები

4.1. დისპერსული სისტემების მოლეკულურ-კინეტიკური თვისებები

მოლეკულურ-კინეტიკური თეორია სწავლობს მოლეკულების თავისთავადი მოძრაობის კანონებს. ჭეშმარიტ ხსნართა ზოგიერთი თვისება სწორედ ასეთი მოძრაობითაა განპირობებული და დამოკიდებულია არა შედგენილობაზე, არამედ მოცულობის ან მასის ერთეულში მოლეკულათა რიცხვზე. ხსნარების ასეთ *კოლექტიურ თვისებებს* მიეკუთვნება:

დიფუზია, ოსმოსური წნევა, ხსნარის ორთქლის წნევა, დუღილის და გაყინვის ტემპერატურების ცვლილება.

გრემის ნაშრომების მიხედვით, კოლოიდურ სისტემებში მან ვერ აღმოაჩინა დიფუზიისა და ოსმოსის მოვლენები. სწორედ ეს თვისებებია კოლოიდური სისტემებისა და ჭეშმარიტ ხსნარებს შორის ძირითადი განმასხვავებელი ნიშნები.

შემდგომი გამოკვლევებით შესაძლებელი გახდა კოლოიდური ნაწილაკების მოძრაობაზე უშუალოდ ექსპერიმენტული დაკვირვება, რომელიც XIX-XX საუკუნის მიჯნაზე მოლეკულურ-კინეტიკური თეორიის ტრიუმფად იქცა. ეს ექსპერიმენტული ფაქტები დაკავშირებულია ბროუნის მოძრაობის აღმოჩენასთან, რომელიც დიდი ხნის მანძილზე გამოცანად რჩებოდა.

4.1.1. ბროუნის მოძრაობა

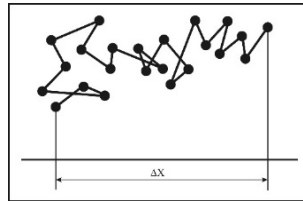
ინგლისელი ბოტანიკოსი ბროუნი (1828 წ.) მიკროსკოპში აკვირდებოდა ყვავილის მტვრიანას მიკრონაწილაკების მოძრაობას წყალში და შეამჩნია, რომ ისინი უწყვეტად და უწესრიგოდ (ქაოტურად) მოძრაობდნენ. შემდგომში ბროუნმა დაადგინა, რომ ასეთი მოძრაობა დამახასიათებელია ნებისმიერი არაორგანული და ორგანული წარმოშობის მცირე ზომის ნაწილაკებისათვის და ეს მოვლენა მით უფრო ინტენსიურად მჟღავნდება, რაც უფრო მაღალია გარემოს ტემპერატურა, ნაკლებია ნაწილაკის მასა და გარემოს სიბლანტე. ასეთ მოძრაობას *ბროუნის მოძრაობა* ეწოდა.

აინშტაინმა და *სმოლუხოვსკიმ* ბროუნის მოძრაობის თეორიული ინტერპრეტაცია ერთმანეთისაგან დამოუკიდებლად შექმნეს. ამ თეორიის თანახმად დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების უწყვეტი და ქაოტური მოძრაობის მიზეზი მათზე სადისპერსიო გარემოს (სითხე ან აირი) მოლეკულების დაჯახებაა.

თუ კოლოიდური ნაწილაკი სადისპერსიო გარემოს მოლეკულებზე ბევრად უფრო დიდი ზომისა და შესაბამისად დიდი მასის მქონეა, მაშინ მის ზედაპირზე ყოველი მხრიდან გარემოს მოლეკულების დაჯახებით განპირობებული იმპულსები კომპენსირებულია ანუ მოქმედ ძალთა ტოლქმედი ნულის ტოლია და ამის გამო ნაწილაკი არ გადაადგილდება. მცირე ზომის ნაწილაკის შემთხვევაში კი მის ზედაპირზე სხვადასხვა მხრიდან მოლეკულების დაჯახებათა განსხვავებული ინტენსივობის გამო, იგი გარე მოქმედ ძალთა ტოლქმედი ძალის მიმართულებით იწყებს მოძრაობას.

მაშასადამე, **კოლოიდურ სისტემაში ბროუნის მოძრაობა სადისპერსიო გარემოს მოლეკულათა მოძრაობის შედეგია. ამით შესაძლებელი გახდა მოლეკულებისა და ატომების რეალურად არსებობის ექსპერიმენტულად დამტკიცება.**

ბროუნის მოძრაობის რაოდენობრივი დახასიათებისათვის აინშტაინისა და სმოლუხოვსკის მიერ შემოტანილი იქნა τ დროში ნაწილაკის საშუალო გადაადგილების (ΔX) ცნება. ეს არის ისეთი წრფის მონაკვეთი, რომელიც პორიზონტალური პროექციის სიბრტყეში აერთებს ნაწილაკის მოძრაობისას მის საწყის მდებარეობას ($\tau=0$) τ დროის შემდეგ ნაწილაკის მდებარეობასთან (იხ. ნახ. 4.1). ნაწილაკის გადაადგილება ყველა მიმართულებით როგორც ნიშნით, ისე მოდულით შემთხვევითია და გადაადგილების (გადაძვრის) საშუალო არითმეტიკული მნიშვნელობა შეიძლება ნულის ტოლიც კი აღმოჩნდეს. ამიტომ ანგარიშობენ გადაძვრის საშუალო კვადრატულ მნიშვნელობას:



ნახ.4.1. ბროუნის მოძრაობის სქემა

$$\overline{\Delta X^2} = \frac{\overline{\Delta X_1^2} + \overline{\Delta X_2^2} + \dots + \overline{\Delta X_n^2}}{n}$$

სადაც n დაკვირვებათა რიცხვია.

r რადიუსის მქონე სფერულ ნაწილაკათვის საშუალო კვადრატული გადაძვრა შემდეგნაირად გამოითვლება

$$\overline{\Delta X^2} = \frac{RT\tau}{3\pi\eta rN} \quad (4.1)$$

სადაც R აირთა უნივერსალური მუდმივაა, T - აბსოლუტური ტემპერატურა, τ - დაკვირვების დრო, η - საღისპერსიო გარემოს სიბლანტე, r - ნაწილაკის რადიუსი, N კი - ავოგადროს რიცხვია. კოლოიდური სისტემებისათვის აღნიშნული განტოლების ექსპერიმენტული შემოწმება *პერენმა* ჩაატარა ცნობილი T , η და r მნიშვნელობების მქონე მასტიკის ზოლის მაგალითზე. ნაწილაკის საშუალო გადაძვრის გაზომვის საფუძველზე მან ავოგადროს რიცხვი გამოთვალა, რომელიც კარგად ემთხვეოდა სხვა მეთოდებით გამოთვლილ მის მნიშვნელობებს.

ამრიგად დამტკიცდა, რომ კოლოიდური ნაწილაკები ხასიათდებიან აშკარად გამონათული თბური (ბროუნის) მოძრაობით. აქედან გამომდინარე ვასკენით, რომ **ბროუნის მოძრაობის ქოტურობა მთელ საღისპერსიო გარემოში დისპერსული ფაზის თანაბარი განაწილებას უნდა იწვევდეს.**

4.1.2. დიფუზია

თბური მოძრაობის შედეგად ხსნარის მთელ მოცულობაში მის შემადგენელ ნივთიერებათა კონცენტრაციების თავისთავად გათანაბრებას მათი მოლეკულების ან ატომების ურთიერთ შერევის საფუძველზე **დიფუზია** ეწოდება.

იგი ხსნარებისა და კოლოიდური სისტემებისათვის საერთო თვისებაა. დიფუზიის რაოდენობრივად დახასიათებისათვის განვიხილოთ ნივთიერების განაწილების პროცესი სივრცესა და დროში.

ვთქვათ, კოლოიდური სისტემა (ან მოლეკულური ხსნარი) სუფთა გამხსნელისაგან ან განსხვავებული კონცენტრაციის ხსნარისგან გამოყოფილია მოძრავი ტიხრით. ტიხრის ფრთხილად ამოღების შემდეგ, დაიწყება ამ ორ სითხეს შორის დიფუზიის პროცესი – ნაწილაკთა თავისთავადი გადაადგილება მაღალიდან დაბალი კონცენტრაციის მიმართულებით ($C_1 > C_2$). კონცენტრაციის ცვლილება იწყება ხსნართა შეხების საზღვარზე ანუ სადაც კონცენტრაციის გრადიენტი (dc/dx) მაქსიმალურია. მოლებით გამოსახული ერთი ნივთიერების ნაკადი მეორეში (n) გამოითვლება ფიკის *I კანონის* თანახმად:

$$dn = -DS \frac{dc}{dx} d\tau \quad (4.2)$$

“–” ნიშნავს, რომ პროცესი მიმართულია კონცენტრაციის შემცირებისაკენ. D დიფუზიის კოეფიციენტია და იგი ნივთიერების იმ რაოდენობის ტოლია, რომელიც 1 წმ-ში 1 სმ² ფართის მქონე სითხის კვეთაში გადის, როცა $dc/dx=1$. მისი განზომილებაა [სმ²/წმ].

D - დიფუზიის პროცესის რაოდენობრივი მახასიათებელია და დამოკიდებულია სისტემის ტემპერატურაზე, ნაწილაკთა ზომაზე, მათ მოძრაობის სიჩქარესა და გარემოს სიბლანტეზე

$$D = \frac{RT}{6 \pi \eta r N} \quad (4.3)$$

სადაც η საღისპერსიო გარემოს სიბლანტეა, r კი - ნაწილაკის რადიუსი. (4.3) განტოლებას *აინშტაინის განტოლება* ეწოდება, რომელიც ერთმანეთთან აკავშირებს დიფუზიის კოეფიციენტს ნაწილაკის ზომასთან. (4.2) განტოლების გამოყენებით ცნობილი dc/dx პირობებში დიფუნდირებული ნივთიერების რაოდენობის გაზომვის გზით ექსპერიმენტულად შეიძლება განისაზღვროს D -ს მნიშვნელობა. ამ წესით გაზომილი $D \sim 10^{-5}$ სმ²/წმ ჩვეულებრივი მოლეკულებისათვის, ხოლო კოლოიდური ნაწილაკებისათვის კი $D = 10^{-7} \div 10^{-9}$ სმ²/წმ, ანუ 2 ÷ 4 რიგით უფრო მცირეა, რაც სრულიად მისაღებია თუ გავითვალისწინებთ, რომ კოლოიდურ სისტემებში ძალიან მცირეა ნაწილაკობრივი კონცენტრაცია და შესაბამისად მათი კონცენტრაციის გრადიენტიც (dc/dx).

ცნობილი დიფუზიის კოეფიციენტის (D) შემთხვევაში (4.3) განტოლებიდან შეიძლება განისაზღვროს დისპერსული ფაზის ნაწილაკის ზომა და შესაბამისად კოლოიდური სისტემის დისპერსულობის ხარისხი. გარდა ამისა, აინშტაინის განტოლება D -სა და $\overline{\Delta X}^2$ შორის მათემატიკური კავშირის დადგენის საშუალებასაც იძლევა.

(4.1) და (4.3) განტოლებათა შედარებიდან მივიღებთ:

$$\overline{\Delta X}^2 = 2D\tau \quad (4.4)$$

(4.4) განტოლება *აინშტაინ-სმოლუხოვსკის განტოლების* სახელითაა ცნობილი, რომლის გამოყენებით ექსპერიმენტულად გაზომილი $\overline{\Delta X}^2$ -ის საფუძველზე საკმაო სიზუსტით შეიძლება განისაზღვროს D და r სიდიდეები.

ამრიგად მივდივართ იმ დასკვნამდე, რომ *კოლოიდური სისტემები ხასიათდებიან მცირე, მაგრამ გაზომვადი დიფუზიით, რომელიც დიფუნდირებული ნაწილაკების ზომისა და შესაბამისად საკვლევი სისტემის დისპერსულობის ხარისხის განსაზღვრის საშუალებას იძლევა.*

4.1.3. ოსმოსური წნევა

დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების თბური მოძრაობის გამო კოლოიდური სისტემები, ჰეშმარიტი ხსნარების მსგავსად ხასიათდებიან *ოსმოსური წნევით*, რომლის აღძვრის მექანიზმი და კანონზომიერებები ფიზიკური ქიმიის კურსშია განხილული.

ვანტ-ჰოფის კანონის თანახმად, იდეალური ხსნარებისათვის ოსმოსური წნევა იანგარიშება ფორმულით:

$$P_{osm} = RTc \quad (4.5)$$

სადაც c ხსნარის მოლური კონცენტრაციაა.

თუ შემოვიღებთ ნაწილაკთა კონცენტრაციის ცნებას, მაშინ ეს განტოლება შეიძლება გამოყენებულ იქნას კოლოიდური სისტემებისათვისაც. *კოლოიდურ სისტემაში კინეტიკური ერთეული მიცელაა*. ამიტომ კონცენტრაციის ერთეულად მოცულობის ერთეულში ნაწილაკების რიცხვი შეიძლება შემდეგნაირად დავთვალოთ V

$= cN$, ხოლ მათი მასური კონცენტრაცია კი $c = \frac{V}{N}$, სადაც N

ავოგადროს რიცხვია. ვანტ-ჰოფის განტოლებაში c -ს შეცვლა v/N -ით კოლოიდური სისტემისათვის ოსმოსური წნევის გამოსათვლელ ფორმულას იძლევა:

$$P_{\text{ოსმ}} = RT \frac{V}{N} = vKT \quad (4.6)$$

სადაც K ბოლცმანის მუდმივაა ($K = \frac{R}{N}$).

მუდმივი ტემპერატურისა და მასური კონცენტრაციის პირობებში ნაწილაკების რიცხვის ზრდის ანუ დისპერსულობის ხარისხის ზრდის შესაბამისად იზრდება სისტემის ოსმოსური წნევაც.

თუ ორი ერთნაირი ბუნების ზოლი განსხვავებულია ნაწილაკობრივი კონცენტრაციებით, მაგრამ შეიცავენ ერთნაირი ზომის ნაწილაკებს, მაშინ $c_1 = m v_1$ და $c_2 = m v_2$ (m - ნაწილაკის მასაა), ხოლო

$$P_{\text{ოსმ}1} = m v_1 RT \quad \text{და} \quad P_{\text{ოსმ}2} = m v_2 RT,$$

ან

$$\frac{P_{\text{ოსმ}1}}{P_{\text{ოსმ}2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (4.7)$$

ე.ი. კოლოიდურ სისტემებში ოსმოსური წნევა ნაწილაკთა მოცულობითი, მასური ან ნაწილაკობრივი კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია.

იმ შემთხვევაში, თუ ზოლები მასური კონცენტრაციებით ერთმანეთის ტოლია ($c_1 = c_2$), მაგრამ ნაწილაკების ზომით განსხვავდებიან, მაშინ

$$P_{\text{ოსმ}1} = \frac{c}{m_1} KT \quad \text{და} \quad P_{\text{ოსმ}2} = \frac{c}{m_2} KT$$

$$\frac{P_{ოსმ1}}{P_{ოსმ2}} = \frac{m_2}{m_1}$$

სადაც $m = \rho V$. სფერულ ნაწილაკათვის $V = \frac{4}{3} \pi r^3$, ამიტომ

$$\frac{P_{ოსმ1}}{P_{ოსმ2}} = \frac{r_2^3}{r_1^3} \quad (4.8)$$

ე.ი კოლოიდურ სისტემებში ოსმოსური წნევა ნაწილაკის მასის ან რადიუსის კუბის უკუპროპორციულია. ასეთი დამოკიდებულება კი საშუალებას იძლევა ექსპერიმენტულად გაზომილი ოსმოსური წნევის საფუძველზე გამოთვლილ იქნას კოლოიდური სისტემის ნაწილაკთა ზომა ან მათი დისპერსიულობის ხარისხი.

ვანტ-ჰოფის კანონიდან გამომდინარე, ჭეშმარიტ ხსნარებთან შედარებით კოლოიდურ სისტემებში ოსმოსური წნევა გაცილებით მცირე სიდიდის უნდა იყოს, რადგან ერთნაირი მასური კონცენტრაციების შემთხვევაში კოლოიდური ნაწილაკების ზომა გაცილებით უფრო დიდია, ვიდრე ჭეშმარიტ ხსნარებში, შესაბამისად უფრო მცირეა მათი ნაწილაკობრივი კონცენტრაციები, ამის გამო $P_{ოსმ}$ ძალიან მცირე სიდიდეა. სწორედ ამ მიზეზის გამო გრემმა ვერ შეძლო კოლოიდურ სისტემებში ოსმოსური წნევის დაფიქსირება ან გაზომვა.

4.1.4. სელიმენტაცია

თავისუფალდისპერსულ სისტემაში დისპერსული ფაზის ნაწილაკებს სადისპერსიო გარემოს მთელ მოცულობაში თავისუფალი გადაადგილების უნარი აქვთ. ძლიერ განზავებულ სისტემებში სადაც ეს მოძრაობა ნაწილაკთა შორის ურთიერთდაჯახებებით არაა შეზღუდული, თითოეული ნაწილაკი დამოუკიდებლად მოძრაობს. ამის მაგალითია სუსპენზიები, ემულსიები,

აეროზოლები. დისპერსული ფაზის ნაწილაკების დალექვა ან ტივტივი სითხის ზედაპირზე ასეთ სისტემათა საერთო თვისებაა.

სელიმენტაცია სიმძიმის ძალის გავლენით ნაწილაკთა დალექვის პროცესია. თითოეულ ნაწილაკზე მოქმედი სიმძიმის ძალა

(F_1) მისი ეფექტური მასის ($m-m_0$) პროპორციულია:

$$F_1 = (m-m_0)g = V(\rho-\rho_0)g \quad (4.9)$$

სადაც m და m_0 ნაწილაკისა და სადისპერსიო გარემოს მასებია, V - ნაწილაკის მოცულობა, ρ და ρ_0 კი დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს სიმკვრივებია. როდესაც $\rho > \rho_0$, მაშინ ნაწილაკი ილექება, ხოლო როცა $\rho < \rho_0$ მაშინ ნაწილაკები ტივტივებენ სითხის ზედაპირზე, ანუ ადგილი აქვს უარყოფით სელიმენტაციას.

ნაწილაკის მოძრაობისას თხევად ან აირად გარემოში აღიძვრება ხახუნის ძალა ($F_{\text{ხახ}}$), რომელიც ნაწილაკის მოძრაობის სიჩქარის (U) პროპორციულია:

$$F_{\text{ხახ}} = BU$$

სადაც B ხახუნის კოეფიციენტია. ნაწილაკზე მოქმედ ძალათა ტოლქმედი ტოლია

$$F = F_1 - F_{\text{ხახ}}$$

ხახუნის ძალა იზრდება ნაწილაკის მოძრაობის დაწყებიდან U -ს ზრდის შესაბამისად და როცა მყარდება წონასწორული მდგომარეობა, ხახუნის ძალა გაუტოლდება სელიმენტაციის გამომწვევ ძალას. თავიდან ნაწილაკთა თანაბარაჩქარებული მოძრაობა ამ მომენტისთვის თანაბარი ხდება და ნაწილაკი მოძრაობს მუდმივი სიჩქარით. ე.ი. $F_1 = F_{\text{ხახ}}$ ან სხვაგვარად:

$$V(\rho-\rho_0)g = BU$$

საიდანაც

$$U = \frac{V(\rho-\rho_0)}{B} g \quad (4.10)$$

სფერულ ნაწილაკათვის სტოქსის კანონის თანახმად, $B = 6\pi\eta r$, ამის გათვალისწინებით:

$$U = \frac{2r^2(\rho-\rho_0)g}{9\eta} \quad (4.11)$$

თუ აღვნიშნავთ, რომ

$$K = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (4.12)$$

მაშინ

$$r = K\sqrt{U} \quad (4.13)$$

ცდით განსაზღვრული სედიმენტაციის სიჩქარის (U) საფუძველზე (4.13) ფორმულის გამოყენებით შეიძლება გამოითვალოს ნაწილაკის რადიუსი და კოლოიდური სისტემის დისპერსულობის ხარისხი.



ულტრამიკროპტეროგენულ სისტემებში ნაწილაკთა დალექვა ძალიან ნელა მიმდინარეობს. ასეთ სისტემებში სედიმენტაციის მოსახდენად 1912 წელს რუსი მეცნიერის *დუმანსკის* მიერ გამოყენებულ იქნა *ცენტრიდანული ველი*.

ამის საფუძველზე შვედმა მეცნიერმა *სვედბერგმა* შექმნა *ცენტრიფუგა*, რომლის ბრუნვის სიხშირე აღწევდა რამდენიმე ათას ბრუნს წამში, ხოლო ცენტრიდანული აჩქარება კი $\sim 10^6$ გ-ს.

დისპერსულ სისტემებში სედიმენტაციის განხილვისას აუცილებლად გასათვალისწინებელია დიფუზიის მოვლენა, რადგან მას შეუძლია შეაფერხოს ნაწილაკების დალექვის პროცესი. *დალექვას თან ახლავს სითხის ზედა ფენებში ნაწილაკთა კონცენტრაციის შემცირება, რასაც კონცენტრაციის გრადიენტის წარმოქმნა მოჰყვება.* ეს კი იწვევს ქვემოთ ზევით დიფუზიურ ნაკადს, რომელიც, *ფიკის პირველი კანონის* თანახმად, შეიძლება შემდეგნაირად გამოისახოს:

$$j_{\text{დიფ}} = -D \frac{dv}{dx} = -\frac{KT}{6\pi\eta r} * \frac{dv}{dx} \quad (4.14)$$

სედიმენტაციის ნაკადი კი მიმართულია ზემოდან ქვემოთ და ტოლია

$$j_{სედ} = U v = \frac{2r^2(\rho - \rho_0)g}{9\eta} * v \quad (4.15)$$

დისპერსულ სისტემებში ამ ორი ნაკადის სიდიდეთა თანაფარდობა განსაზღვრავს ნაწილაკების ქცევას. ნაწილაკის ზომის გაზრდით სელიმენტაციის ნაკადი იზრდება უფრო ჩქარა ($j_{სედ} \sim r^2$), ვიდრე მცირდება დიფუზიის ნაკადი ($j_{დიფ} \sim \frac{1}{r}$).

თუ $j_{სედ} > j_{დიფ}$, დიფუზია შეიძლება უგულბელვყოთ და ასეთი სისტემები სელიმენტაციურად არამდგრადია, რაც მიკროჰეტეროგენული სისტემებისთვისაა დამახასიათებელი. თუ $j_{დიფ} > j_{სედ}$, მაშინ ნაწილაკები თანაბრად არიან განაწილებულნი სისტემის მთელ მოცულობაში. ასეთ შემთხვევაში შეიძლება სელიმენტაციის უგულბელყოფა და სისტემები სელიმენტაციურად მდგრადია, რაც ულტრამიკროჰეტეროგენული სისტემებისათვის (ზოლები) არის დამახასიათებელი. ზოლებში ნაწილაკების დალექვისას გარკვეული დროის შემდეგ შეიძლება დადგეს მომენტი, როდესაც $j_{სედ} = j_{დიფ}$. ამ დროს წყდება ნივთიერების გადატანა ორივე მიმართულებით და მყარდება სელიმენტაციურ-დიფუზიური წონასწორობა. ნივთიერების განაწილება სიმაღლის მიხედვით პიფსომეტრული კანონის შესაბამისად ხდება

$$c = c_0 e^{-mgh/KT} \quad (4.16)$$

სადაც c სითხეში ნაწილაკების კონცენტრაციაა h სიმაღლეზე, c_0 ნაწილაკთა კონცენტრაციაა ჭურჭლის ფსკერზე, m კი ნაწილაკების მასა.

(4.16) განტოლების თანახმად ტემპერატურის მუდმივობის პირობებში სითხის სვეტის სიმაღლისა (h) და ნაწილაკების მასის (m) ზრდის შესაბამისად კოლოიდური სისტემის ნაწილაკების კონცენტრაცია მცირდება. ამ განტოლებითა და ნაწილაკობრივი კონცენტრაციის განსაზღვრის გზით შეიძლება განისაზღვროს ნაწილაკთა ზომა ორ სხვადასხვა სიმაღლეზე. (4.16) განტოლების საფუძველზე სვედბერგმა გამოთვალა ავოგადროს რიცხვი, რომელიც სხვა მეთოდით მიღებულ შედეგებთან კარგ თანხვედნაშია.

4.1.5. სელიმენტაციური ანალიზი

(4.13) განტოლება საფუძვლად უდევს *სელიმენტაციურ ანალიზს*, რომელიც დისპერსული ანალიზის ერთ-ერთი მეთოდია და ფართოდ გამოიყენება უხეშდისპერსული სისტემების შესწავლისას. მეთოდი გულისხმობს ნაწილაკების დალექვის სიჩქარის ექსპერიმენტული გაზომვის საფუძველზე სუსპენზიაში ნაწილაკების ზომის (დისპერსიულობის ხარისხის) დადგენას. სელიმენტაციური ანალიზის მეთოდს უდიდესი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს, რადგანაც დისპერსიულობის ხარისხი მრავალი სამრეწველო (ცემენტი, ბეტონი, პიგმენტები, მინანქარი, ჭიქურები, შლიკერები) და ბუნებრივი (ქვიშა, გრუნტი, ნიადაგი) მასალების საწარმოო მაჩვენებლებს განსაზღვრავს.

დალექვისას მონოდისპერსიულ სისტემაში ყველა ნაწილაკი ერთნაირი სიჩქარით მოძრაობს. ამის გამო სუსპენზიაში სადისპერსიო გარემოსა და დისპერსულ ფაზას შორის ჩნდება მკვეთრი გამყოფი საზღვარი, რომელიც თანდათან ქვევით იწევს და საზომ ცილინდრში მისი გადაადგილების სიდიდისა და დროის გაზომვით შეძლება განისაზღვროს ნაწილაკთა დალექვის სიჩქარე:

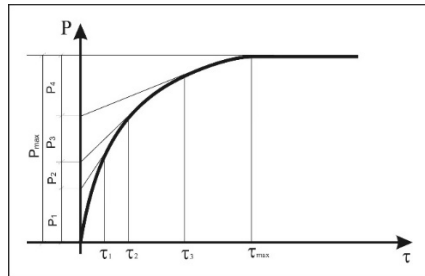
$$U = \frac{H}{\tau} \quad (4.17)$$

სადაც H საზომ ცილინდრში სუსპენზიის სვეტის სიმაღლეა, τ - კი დალექვის დრო. დალექვის სიჩქარის სიდიდისა და (4.13) ფორმულის გამოყენებით კი გამოითვლება ნაწილაკთა რადიუსი.

რეალურ სისტემები თითქმის ყოველთვის პოლიდისპერსულია, რაც ნაწილაკთა დალექვის სიჩქარის სხვადასხვაობას იწვევს. მსხვილი ნაწილაკები უფრო სწრაფად ილექება ვიდრე მცირე ზომის ნაწილაკები, რის გამოც სადისპერსიო არესა და დისპერსულ ფაზას შორის მკვეთრი საზღვარი აღარ წარმოიქმნება. ასეთ შემთხვევაში სელიმენტაციური ანალიზის ამოცანაა პოლიდისპერსულ სისტემაში ცალკეული ფრაქციის ფარდობითი რაოდენობის განსაზღვრა და ზომის მიხედვით მათი გადანაწილების შეფასება. ამ მიზნით ექსპერიმენტულად საზღვრავენ დროის გარკვეულ მონაკვეთებში გამოყოფილი ნალექის წონას მის გამუდმივებამდე ანუ დისპერსული ფაზის სრულ დალექვამდე და აგებენ ნალექის წონასა (P) და

დალექვის დროს (τ) შორის დამოკიდებულების გრაფიკს, რომელსაც *სედიმენტაციური მრუდი* ეწოდება (იხ. ნახ.4.2). სედიმენტაციური მრუდიდან კი მიიღება პოლიდისპერსიული სისტემის დახასიათებისათვის საჭირო ყველა დანარჩენი მონაცემი.

რეალურ სისტემებში ასეთი მრუდი პარაბოლაა. მის სხვადასხვა წერტილზე სადაც სიმრუდე უფრო მკვეთრად იცვლება ავლებენ მხებებს და აგრძელებენ ორდინატთა ღერძის გადაკვეთამდე. ღერძზე მხებებით მოკვეთილი მონაკვეთების სიგრძეები შესაბამის



ნახ. 4.2. სედიმენტაციური მრუდი

($\tau_1, \tau_2, \tau_3, \dots, \tau_i$) დროში გამოლექილი ფრაქციების ($P_1, P_2, P_3, \dots, P_i$) წონის ტოლია. $P_{\max} = P_1 + P_2 + P_3 + \dots + P_i$ მთლიანი დისპერსიული ფაზის წონაა, რომელიც სედიმენტაციის პროცესის დამთავრებას შეესაბამება.

სუსპენზიაში ცალკეული ფრაქციის პროცენტულ შემცველობას ანგარიშობენ ფორმულით

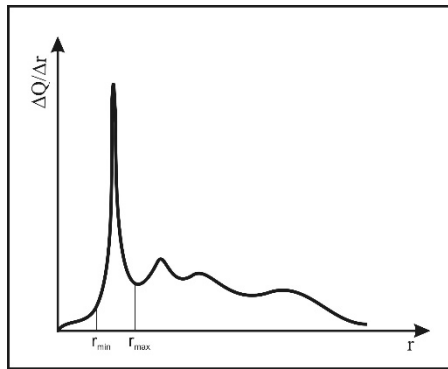
$$Q_i = \frac{P_i}{P_{\max}} \cdot 100\% \quad (4.18)$$

მიტომ

$$Q_1 + Q_2 + Q_3 + \dots + Q_i = 100\%$$

პოლიდისპერსულ სისტემაში ნაწილაკების განაწილებაზე ნათელ სურათს განაწილების ინტეგრალური (ჯამური) და დიფერენციალური მრუდები იძლევიან, რომლებიც საკვლევი კოლოიდური სისტემის პოლიდისპერსიულობის ხარისხს ახასიათებენ. მათი აგების მეთოდი დეტალურადაა აღწერილი კოლოიდური ქიმიის პრაქტიკულ სახელმძღვანელოებში. განაწილების მრუდების მიხედვით ადვილად შეიძლება განისაზღვროს პოლიდისპერსულ სისტემაში ცალკეული ფრაქციების შემცველობები.

ნახ. 4.3 მოცემულია ნაწილაკების განაწილების დიფერენციალური მრუდი, რომელიც ახასიათებს პოლიდისპერსულ სისტემაში სხვადასხვა ზომის ნაწილაკთა ფარდობით შემცველობას, რაც უფრო ნაკლებად განსხვავდება r_{\min} და r_{\max} და მაღალია მრუდის მაქსიმუმი, მით ახლოა სისტემა მონოდისპერსულთან. მრუდის მაქსი-



ნახ. 4.3. განაწილების დიფერენციალური მრუდი

მუმი კი შეესაბამება ყველაზე მეტი რაოდენობის მქონე ფრაქციას.

4.2. დისპერსული სისტემების ოპტიკური თვისებები

დისპერსულ სისტემებში ფაზათა გამყოფი ზედაპირის არსებობა მასზე სინათლის სხივის მიმართულების შეცვლას (არეკვლა და გარდატეხა) ან სხივთა კონის განსხვავებულ შთანთქმის უნარს განაპირობებს. სწორედ ამის გამო დისპერსული

სისტემები ფაზური და ოპტიკური არაერთგვაროვნებით ხასიათდებიან. სინათლის სხივის დაცემისას უხეშდისპერსულ სისტემების ნაწილაკების ზედაპირიდან ხდება სხვადასხვა კუთხით მისი არეკვლა ან გარდატეხა. *დისპერსიულობის ხარისხის გაზრდა კი კოლოიდურ სისტემებში სინათლის დიფრაქციულ განბნევას – ოპალესცენციას იწვევს.*

4.2.1 სინათლის განბნევა

კოლოიდურ სისტემების მიერ სინათლის განბნევა პირველად 1868 წელს *ტინდალის* მიერ იქნა შეიმჩნეული. სინათლის კონით კოლოიდური ხსნარის გვერდიდან დასხივებისას, ბნელ ფონზე შეიმჩნეოდა მოცისფრო მანათობელი კონუსი. ამ მოვლენას შემდგომში *ტინდალის ეფექტი* ან სხვანაირად *ოპალესცენცია* ეწოდა. *მიკროარაერთგვაროვან სისტემებში ოპალესცენცია გამოწვეულია სინათლის დიფრაქციული განბნევით.* ამ თვისებით კოლოიდური სისტემები განსხვავდებიან ჭეშმარიტი ხსნარებისაგან, რომლებიც ძირითადად ოპტიკურად ინდიფერენტულ სისტემებს წარმოადგენს. ოპალესცენცია შეიმჩნევა ბნელ ოთახში მცირე ზომის ნახვრეტიდან შემოსულ მზის სინათლეში უხეშდისპერსული მტვრის ნაწილაკები განუწყვეტლივ მოძრავი მანათობელი წერტილების სახით ჩანან, რაც მათი ზედაპირის მიერ სინათლის დიფრაქციითაა გამოწვეული.

რეღეიმ სინათლის განბნევის რაოდენობრივი თეორია დაამუშავა ისეთი სფერული ფორმის ნაწილაკათვის, რომელთა შემადგენელი ნივთიერება დიელექტრიკია და სინათლის შთანთქმით არ ხასიათდება. ასეთი სახის დისპერსულ სისტემებში სინათლის გავლა იწვევს სხივის ცვლადი ელექტრომაგნიტური ველის ზემოქმედებით ნაწილაკების პოლარიზაციას. ამ დროს აღძრული დიპოლები კი სინათლის გამოსხივების წყაროს წარმოადგენენ. ერთგვაროვან გარემოში დიპოლების მიერ გამოსხივებული სინათლის ტალღები მხოლოდ დაცემული სინათლის მიმართულებით ვრცელდებიან. *მიკროარაერთგვაროვან გარემოში (კოლოიდური სისტემები), სადაც დისპერსიული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს გარდატეხის მჩვენებლები განსხვავებულია, ყოველი ნაწილაკი გამოსხივების წყაროს წარმოადგენს და თუ დაცემული სინათლის ტალღის სიგრძე*

მეტა ნაწილაკის ზომაზე, მაშინ გამოსხივება ყველა მიმართულებით გაბნეული სინათლის სახით ხდება. ე.ი. სისტემის არაერთგვაროვნება სინათლის განბნევის უმთავრესი პირობაა. კოლოიდურ სისტემებში სინათლის სხივის დიფრაქციული განბნევა მაშინ ხდება, როდესაც დისპერსიული ფაზის ნაწილაკებს შორის მანძილი მეტია ტალღის სიგრძეზე, ხოლო ეს უკანასკნელი კი მეტია ნაწილაკთა ზომაზე.

გაბნეული სინათლის სხივის ინტენსივობის გამოსათვლელ რელების განტოლებას შემდეგი სახე აქვს

$$I = I_0 * \frac{24\pi^3 v V^2}{\lambda^4} * \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 - 2n_0^2} \right)^2 \quad (4.19)$$

სადაც I_0 და I დაცემული და გაბნეული სინათლის ინტენსიობებია, v - ნაწილაკობრივი კონცენტრაცია, V - ნაწილაკის მოცულობა, n_1 და n_0 დისპერსიული ფაზისა და სადისპერსიო გარემოს გარდატეხის მაჩვენებლები, ხოლო λ - სინათლის ტალღის სიგრძე.

რელების განტოლება საფუძვლად უდევს კოლოიდური სისტემების კვლევის ყველა ოპტიკურ მეთოდს, რომელიც სინათლის განბნევას და გაბნეული სინათლის ინტენსივობის გაზომვას ემყარება.

გარდატეხის მაჩვენებელთა სხვაობის ($n_1 - n_0$) გაზრდით

გაბნეული სინათლის ინტენსიობა იზრდება. მუდმივი მასური კონცენტრაციის შემთხვევაში კი I ნაწილაკთა მოცულობის პროპორციულია. დიფრაქციული განბნევის თეორიის თანახმად ეს დამოკიდებულება მართებულია, როცა $2\pi r/\lambda < 0,3$. სპექტრის ხილული უბნისათვის ეს პირობა შეესაბამება ნაწილაკების ზომას $r < (2 \div 4) * 10^{-6}$ სმ.

ნაწილაკთა ზომის გაზრდით (როცა $r \geq \lambda$) სინათლის განბნევა არეკვლით იცვლება. I პროპორციულია ნაწილაკობრივი კონცენტრაციისა (v) და უკუპროპორციულია λ^4 ,

რაც იმას ნიშნავს, რომ სისტემის თეთრი სინათლით განათებისას განბნეული სინათლე მოკლელტალღიანი კომპონენტებით (ლურჯი, იისფერი) მდიდრდება. ეს მრავალი კოლოიდური სისტემისთვისაა დამახასიათებელი,

რომლებიც გვერდითი განათებისას მოციფრო-იფერ შეფერილობას იღებენ. შესაბამისად გამავალ სინათლის სხივთა კონაში გრძელტალღიანი კომპონენტები რჩება, რომლებიც მათ მოწითალო ელფერს აძლევს. ამით აიხსნება მზის ჩასვლისას ცის მოწითალო ფერი. მზე ჰორიზონტს დაბლა იმყოფება და სხივების განმბნევი გარემოს სქელი ფენის გავლის შემდეგ, ჩვენ გრძელტალღიან მოწითალო-ოქროსფერ სინათლეს ვხედავთ.

განბნეული სინათლის ინტენსივობის დამოკიდებულებას λ^4 -ზე დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს სიგნალიზაციისა და რადიოლოკაციისათვის. წითელი ფერი საფრთხის სიგნალად იმიტომ გამოიყენება, რომ ის ნაკლები განბნევის გამო ნისლიან ამინდშიც კი შორი მანძილიდან კარგად შეიმჩნევა. ინფრაწითელი და მოკლე რადიოტალღების მცირე განბნევას კი ლოკაციისათვის იყენებენ. ამ ტალღების შეხვედრისას რაიმე განმბნევე ან ამრეკლავ სხეულთან (თვითმფრინავი, ღრუბელი) სხივის ენერჯიის გარკვეული ნაწილი აირეკლება შემხვედრი ობიექტის ზედაპირიდან და მარეგისტრირებელ მოწყობილობას უბრუნდება. სიგნალის დაბრუნების დროის მიხედვით შეიძლება განისაზღვროს ობიექტის სიშორე, ხოლო სხივის ინტენსივობით კი - შემხვედრი ობიექტის ზომა.

4.2.2. სინათლის შთანთქმა

მრავალი კოლოიდური ხსნარი შეფერილია, რაც იმის მაჩვენებელია, რომ ისინი ხილული სპექტრის შესაბამისი უბნის სიხშირის სხივებს შთანთქავენ. ზოლი იღებს შთანთქმული სინათლის დამატებითი ფერის შეფერილობას. მაგალითად, ლურჯი სინათლის შთანთქმისას ზოლი იფერება წითლად, თუ იგი შთანთქავს სპექტრის მთელ ხილულ უბანს, მაშინ შავი ფერისაა, თუ ეს სხივები განჭოლავენ გამჭვირვალე სხეულს, მაშინ იგი უფერული ჩანს, ხოლო თუ აირეკლება არაგამჭვირვალე სხეულიდან იგი თეთრი ფერისაა. შეფერვის ინტენსიურობა დისპერსული ფაზის ნაწილაკების ზომაზე და მათ კონცენტრაციაზე დამოკიდებული. SiO_2 -ის და თიხამიწის ჰიდროზოლები უფეროა რადგან მათ მხოლოდ სინათლის განბნევა ახასიათებთ. დარიშხანის სულფიდის

ზოლი ჟოლოსფერ-წითელია, ბერლინის ლაჟვარდი - ლურჯი და ა.შ. ზოლები გამჭოლ სინათლეზე ჰომოგენურები ჩანან და ძალიან გვანან ჭემმარიტ ხსნარებს, ამიტომ სინათლის შთანთქმა ამ სისტემებშიც ემორჩილება ბუგერ-ლამბერტ-ბეერის კანონს, რომლის თანახმად

$$I = I_0 e^{-Klc} \quad (4.20)$$

სადაც I_0 და I სისტემაზე დაცემული და სისტემიდან გამოსული სინათლის ინტენსივობებია, K - შთანთქმის კოეფიციენტი, რომელიც ითვალისწინებს სინათლის განხვევასაც (სისტემის სიმღვრივეს), c - ზოლის კონცენტრაცია, l კი ზოლის ფენის სისქეა, რომელშიც სინათლის სხივი გადის.

ლითონთა ნაწილაკების შემცველი ზოლები ძლიერ შტანთქავენ მათზე დაცემულ სინათლეს. ეს იმითაა გამოწვეული, რომ სინათლის ტალღის მაგნიტური ველი იწვევს გამტარის ნაწილაკებში ელექტრული დენის აღძვრას, ამ დროს ტალღის ენერჯიის ნაწილი გარდაიქმნება ჯოულის სითბოში და ამ დროს დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების მიერ ხდება სინათლის ენერჯიის მნიშვნელოვანი სიდიდის შთანთქმა. *ლითონთა ზოლებს ახასიათებთ შთანთქმის შერჩევითობა, რომელიც მათი დისპერსულობის ხარისხის ფუნქციას წარმოადგებს. დისპერსულობის გაზრდით შთანთქმის მაქსიმუმი მოკლე ტალღებისაკენ ინაცვლებს.* დისპერსულობის ცვლილება იწვევს შტანთქმისა და განხვევის სპექტრების ცვლილებას (ფიქტიური შთანთქმა). მაგალითად, ოქროს ზოლი, რომელშიც ნაწილაკების ზომა 20 ნმ-ია, შთანთქავს სპექტრის მწვანე უბანს და აქვს კაშკაშა წითელი ფერი. 40-50 ნმ ზომის ნაწილაკების შემთხვევაში მაქსიმალური შთანთქმა ხდება სპექტრის ყვითელ უბანში და ზოლი იღებს ლურჯ ფერს. ძალიან მაღალდისპერსიული ოქროს ზოლი სინათლეს შთანთქავს სპექტრის ლურჯ უბანში და აქვს ყვითელი ფერი ისეთივე. შთანთქმის შერჩევითობასთანაა დაკავშირებული ზოგიერთი მინერალისა და ძვირფასი ქვის შეფერილობა. რძისფერი კვარცი, საფირონი, ამეთვისტო წარმოადგენენ კვარცის ნაირსახეობებს, სადაც SiO_2 -ის კრისტალურ მესერში ჩართულია Mn, Fe და სხვა ლითონების მაღალდისპერსიული ნაწილაკები. ლალი წარმოადგენს ქრომის ან ოქროს კოლოიდურ ხსნარს Al_2O_3 -ში.

ხელოვნური ლალის მინა არის ოქროს კოლოიდური ხსნარი მინაში და ა.შ.

4.2.3. დისპერსული სისტემების კვლევის ობტიკური მეთოდები

კოლოიდური სისტემების კვლევის ობტიკური მეთოდები ამ სისტემათა მიერ სინათლის სხივთა კონის შთანთქმის, არეკვლის, განკლიისა და განბნევის უნარს ემყარება. ამ მეთოდებით შეიძლება განისაზღვროს დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა ზომა, ფორმა, სტრუქტურა და კონცენტრაცია. ობტიკური თვისებების შესწავლამ ხელი შეუწყო რაოდენობრივ კანონზომიერებათა დადგენას ისეთ პროცესებში, როგორებიცაა ბროუნის მოძრაობა და დიფუზია.

დღეისათვის ობტიკური მეთოდებიდან უპირატესი გამოყენება *ულტრამიკროსკოპიას, ელექტრონულ მიკროსკოპიას, ნეფელომეტრიას, ტურბიდიმეტრიას და რენდგენოგრაფიას* აქვს.

ულტრამიკროსკოპია ერთ-ერთი პირველი ობტიკური მეთოდია, რომელიც კოლოიდური სისტემების კვლევისას იქნა გამოყენებული. ჩვეულებრივი მიკროსკოპისაგან განსხვავებით ულტრამიკროსკოპში სინათლის მძლავრი კონით კოლოიდური სისტემა გვერდიდან ნათდება და ხდება ნაწილაკთა მიერ განბნეულ სინათლეზე დაკვირვება. თითოეული ნაწილაკი წარმოქმნის მანათობელ კონუსს და ამიტომ ბნელ ფონზე ნაწილაკები მანათობელ წერტილებად ჩანან, რომლებიც ქოტურად მოძრაობენ ბროუნის მოძრაობაში ჩართულობის გამო. მათი პირდაპირი რეგისტრაცია საშუალებას არ იძლევა ვიმსჯელოთ ამ ნაწილაკთა ფორმასა და ზომაზე, რადგან მიკროსკოპში ჩანს არა უშუალოდ ნაწილაკები, არამედ მათ მიერ ყოველმხრივ გაბნეული სინათლე. მანათობელი წერტილების დათვლით ცნობილი მასური კონცენტრაციის შემთხვევაში შეიძლება გამოვითვალოთ ნაწილაკების ზომა. ამ მიზნით მიკროსკოპში გამოყოფენ გარკვეულ ობტიკურ მოცულობას (V_0), რომელშიც ითვლიან მანათობელი წერტილების რიცხვს (n).

მოცულობის ერთეულში ნაწილაკების რიცხვია $v = \frac{n}{V_0}$ და ერთი

ნაწილაკის მოცულობა კი $V = \frac{C}{\rho}$, სადაც C ნაწილაკების მასური

კონცენტრაციაა, ρ კი სიმკვრივე. ამის შემდეგ კუბური ნაწილაკებისათვის შეიძლება გამოვითვალოთ წიბოს სიგრძე $l = \sqrt[3]{V}$, სფერული ნაწილაკებისათვის კი რადიუსი $r = \sqrt[3]{3V/4\pi}$.

ულტრამიკროსკოპიის გამოყენებით შეიძლება დავაკვირდეთ მთელი კოლოიდური ზომის დიაპაზონის მქონე ნაწილაკებს.

კვლევის უფრო დიდ შესაძლებლობას იძლევა **ელექტრონული მიკროსკოპი**, რომელშიც სხივთა კონის ნაცვლად ელექტრონების ნაკადი გამოიყენება. საკვლევ გარემოში გავლის შემდეგ ელექტრომაგნიტური ველის მეშვეობით ხდება ელექტრონების კონის ფოკუსირება. გადიდებული გამოსახულების პროექცია მონიტორზე მიიღება ციფრული ინფორმაციის სახით ან ხდება მისი ფოტოგრაფირება. ძლიერ ელექტრულ ველში ელექტრონების ნაკადის აჩქარება ხდება რაც ზრდის ელექტრონული მიკროსკოპის გარჩევისუნარიანობას, ეს კი თავის მხრივ საშუალებას იძლევა დავაკვირდეთ კოლოიდური სისტემის თითოეულ ნაწილაკს, დავადგინოთ მათი ფორმა და ზომა.

ნეფელომეტრია - მეთოდს საფუძვლად უდევს *რელეის* განტოლება, რომელიც შეიძლება ასე ჩაიწეროს:

$$I = I_0 K \nu V^2 = I_0 K c V \quad (4.21)$$

სადაც K მუდმივა აერთიანებს განტოლებაში შემავალ ყველა მუდმივ სიდიდეს, რომლებიც გაზომვის დროს არ იცვლება. გაბნეული სინათლის ინტენსივობის გაზომვის საფუძველზე შეიძლება ზოლში ნაწილაკების ზომის, ფორმისა და კონცენტრაციის დადგენა.

(4.21) ფორმულიდან ჩანს, რომ ორი, ერთნაირი ფორმისა და ზომის ($V_1 = V_2$) ნაწილაკების შემცველი ზოლის მიერ გაბნეული სინათლის ინტენსივობები ისე შეეფარდება ერთმანეთს, როგორც მათი ნაწილაკობრივი კონცენტრაციები:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

ერთნაირი კონცენტრაციის ზოლების შემთხვევაში კი ინტენსივობების ფარდობა ნაწილაკების მოცულობათა ფარდობის ტოლია:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{V_1}{V_2} = \frac{d_1^3}{d_2^3} \quad (4.22)$$

ნეფელომეტრიაში საკვლევი ზოლის მიერ გაბნეული სინათლის ინტენსივობას ადარებენ სტანდარტული ზოლით გაბნეულ სინათლის ინტენსივობასთან და ზემოთ მოყვანილი ფორმულებით ანგარიშობენ საკვლევ სისტემაში ნაწილაკების კონცენტრაციასა და მათ ზომას.

თუ გავითვალისწინებთ განბნეული სინათლის ინტენსივობის შედარებით მცირე მნიშვნელობას, შეიძლება დავწეროთ რომ ზოლის სიმღვრივე

$$\tau = I/I_0 \quad (4.23)$$

ან რელეის ფორმულიდან გამომდინარე

$$\tau = KcV \quad (4.24)$$

ნეფელომეტრული მეთოდი ფართოდ გამოიყენება პოლიმერების მოლეკულური მასის განსაზღვრისათვის. ამ მიზნით (4.21) განტოლებას ასე წერენ

$$I = (I_0 K c M) / (\rho N_A) \quad (4.25)$$

სადაც M პოლიმერის მოლეკულური მასაა, N_A ავოგადროს რიცხვი, ρ კი პოლიმერის სიმკვრივეა. (4.25) და (4.23) განტოლებათა გათვალისწინებით მიიღება რომ

$$M = \tau / (Hc) \quad (4.26)$$

სადაც

$$H = K / (N_A \rho) \quad (4.27)$$

ნეფელომეტრი გაბნეული სინათლის ინტენსივობის გასაზომი, ფოტოკოლორიმეტრის ანალოგიური ხელსაწყოა. პრინციპული განსხვავება მხოლოდ იმაში მდგომარეობს, რომ ნეფელომეტრში სინათლის წყარო მოთავსებულია დასარეგისტრირებელი გაბნეული სხივის მიმართ გარკვეული კუთხით. გარდა ამისა მასში გათვალისწინებულია სხვადასხვა კუთხით განბნეული სინათლის სხივთა რეგისტრაციის შესაძლებლობაც.

IV თავის ძირითადი დასკვნები

1. მოლეკულურ-კინეტიკური თეორია მოლეკულების თავისთავადი მოძრაობის კანონებს სწავლობს;
2. ინგლისელმა ბოტანიკოსმა ბროუნმა 1828 წელს აღმოაჩინა მიკრონაწილაკების უწყვეტი და უწესრიგო მოძრაობა, რომელსაც შემდგომში ბროუნის მოძრაობა ეწოდა. აინშტაინისა და სმოლუხოვსკის მიერ შექმნილი ბროუნის მოძრაობის თეორიის საფუძველი სადისპერსიო გარემოს (სითხე ან აირი) მოლეკულათა დისპერსიული ფაზის ნაწილაკებთან დაჯახებაა, რაც მათი უწყვეტი და ქაოტური მოძრაობის ძირითადი მიზეზია;
3. ბროუნის მოძრაობის ქაოტურობა თავის მოქმედების შედეგად, მთელ სადისპერსიო გარემოში დისპერსიული ფაზის თანაბარ გადანაწილებას იწვევს;
4. თბური მოძრაობის შედეგად, საკვლევი სისტემის მთელ მოცულობაში ნაწილაკთა კონცენტრაციის თავისთავად გათანაბრების პროცესს დიფუზია ეწოდება;
5. დიფუზიის კოეფიციენტი პირდაპირპროპორციულადაა დამოკიდებული სისტემის ტემპერატურასა და ნაწილაკთა მოძრაობის სიჩქარეზე, ხოლო უკუპროპორციულადაა დამოკიდებული ნაწილაკთა ზომასა და გარემოს სიბლანტეზე.

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

6. დისპერსული ფაზის ნაწილაკების თბური მოძრაობის გამო კოლოიდური სისტემები ჭეშმარიტი ხსნარების მსგავსად ოსმოსური წნევით ხასიათდებიან;
7. კოლოიდურ სისტემებში ოსმოსური წნევა ნაწილაკის მასის ან მისი რადიუსის კუბის უკუპროპორციულია

$$\frac{P_{ოსმ1}}{P_{ოსმ2}} = \frac{m_2}{m_1} \quad \frac{P_{ოსმ1}}{P_{ოსმ2}} = \frac{r_2^3}{r_1^3}$$

8. სიმძიმის ძალის გავლენით დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა დაღეჭვის პროცესს *სელიმენტაცია* ეწოდება;
9. კოლოიდურ სიტემებში სიმაღლის მიხედვით ნივთიერების კონცენტრაციის განაწილება *პიფსომეტრული კანონის* შესაბამისად ხდება

$$c = c_0 e^{-mgh/KT}$$

10. *სელიმენტაციურ ანალიზს* საფუძვლად უდევს შემდეგი განტოლებანი:

$$U = \frac{H}{t} \quad r = K\sqrt{U}$$

11. დისპერსულ სისტემებში ფაზათა გამყოფი ზედაპირის არსებობა მათზე დაცემული სინათლის სხივის მიმართულების შეცვლას (არეკვლა, გარდატეხა) ან სხივთა კონის განსხვავებულ შთანთქმის უნარს განაპირობებს, სწორედ ამის გამო დისპერსული სისტემები ფაზური და შესაბამისად, ოპტიკური არაერთგვაროვნებით ხასიათდებიან;
12. დისპერსულობის ხარისხის ზრდა კოლოიდურ სისტემებში სინათლის დიფრაქციულ განბნევას – *ოპალესენციას* იწვევს. *რელეის განტოლებას* განბნეული სინათლის სხივის ინტენსივობის გამოსათვლელად შემდეგი სახე აქვს:

$$I = I_0 * \frac{24\pi^3 V^2}{\lambda^4} * \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2$$

13. ნაწილაკების ზომის გაზრდით ($r \geq \lambda$) სინათლის განბნევა არეკვლით იცვლება;

14. სინათლის შთანთქმა დისპერსულ სისტემებში *ბუგერ-ლამბერტ-ბეერის* კანონს ემორჩილება, რომლის თანახმად

$$I = I_0 e^{-Klc}$$

5. დისპერსული სისტემების მდგრადობა და კოაგულაცია

დისპერსული სისტემა მდგრადია, თუ მისი ძირითადი პარამეტრები – დისპერსულობის ხარისხი და სადისპერსიო გარემოში დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების თანაბარი განაწილება დროში უცვლელია.

დისპერსული სისტემის მდგრადობა ერთ–ერთი უმნიშვნელოვანესი და ურთულესი პრობლემაა კოლოიდურ ქიმიაში. მდგრადობის შენარჩუნება აუცილებელია დისპერსიული სისტემებისაგან სხვადასხვა სახის ნაკეთობათა, დანაფარების, სამკურნალო პრეპარატებისა და სხვა მასალების მისაღებად. მდგრადობის ლიკვიდაცია კი გამოიყენება საჭირო სტრუქტურების წარმოსაქმნელად საწარმოო მასალებში, ნალექების მისაღებად, სამრეწველო გამონაბოლქვების გასაწმენდად და ა.შ.

დისპერსული სისტემების მდგრადობა ორი სახისაა: *კინეტიკური (სედიმენტაციური) და აგრეგატული.*

კინეტიკური მდგრადობა ეწოდება დისპერსული ფაზის ნაწილაკების სიმძიმის ძალის მოქმედებით, მათი დალექვის მიმართ მდგრადობას ანუ სისტემის უნარს შეინარჩუნოს დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების თანაბარი განაწილება სადისპერსიო გარემოს მთელ მოცულობაში.

აგრეგატული მდგრადობა ეწოდება დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების მდგრადობას აგრეგაციის (გამსხვილების) მიმართ ანუ კოლოიდური სისტემის უნარს შეინარჩუნოს ფაზის დისპერსულობის ხარისხი.

მიკროპეტეროგენულ სისტემებში (სუსპენზიები, ემულსიები) ხშირად ირღვევა კინეტიკური მდგრადობა დიდი ზომის ნაწილაკთა დალექვის გამო, რასაც დისპერსული სისტემის დაშლამდეც კი მივყავართ. მაღალდისპერსული კოლოიდური სისტემები კი

კინეტიკურად მდგრადი სისტემებია, მათთვის დამახასიათებელია სელიბენტაციურ-დიფუზიური წონასწორობა.

აგრეგატული მდგრადობა შეიძლება იყოს თერმოდინამიკური ან კინეტიკური. თერმოდინამიკურად მდგრადი სისტემა მიიღება ერთი ფაზის თავისთავადი დისპერგირებით მეორეში. ასეთი პროცესი სისტემის თავისუფალი ენერჯის შემცირების ხარჯზე მიდის და თავისუფალი ენერჯის ცვლილება გამოისახება ფორმულით

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0$$

ასეთ სისტემებს **ლიოფილური დისპერსიული სისტემები** ეწოდება.

ლიოფობური კოლოიდური სისტემები თერმოდინამიკურად არამდგრადნი არიან. მათში ფაზის დისპერგირება ხდება სისტემის გარედან დახარჯული მუშაობის ხარჯზე და ამ დროს თავისუფალი ენერჯია გამოისახება შემდეგი ფორმულით

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0$$

ლიოფობური კოლოიდური სისტემები ჭარბ თავისუფალ ზელაპირულ ენერჯიას ფლობენ, რის გამოც მათში ნაწილაკების გამსხვილების პროცესი თავისთავად, თავისუფალი ენერჯის შემცირების გზით მიმდინარეობს. სწორედ ამის გამო ისინი აგრეგატულად არამდგრად სისტემებს მიეკუთვნებიან.

ნაწილაკების გამსხვილება (აგრეგაცია) შეიძლება მოხდეს ორი გზით, იზოთერმული გამოხდით ან კოაგულაციით.

იზოთერმული გამოხდა (გადაღენა) არის ნივთიერების გადატანა წვრილიდან მსხვილ ნაწილაკებზე, რომელთა ქიმიური პოტენციალი წვრილ ნაწილაკებთან შედარებით ნაკლებია. ამის შედეგად სისტემაში მიმდინარეობს მსხვილი ნაწილაკების ზომების კიდევ უფრო ზრდა წვრილი ნაწილაკების გაქრობის (გახსნის) ხარჯზე.

კოაგულაცია კი კოლოიდური ნაწილაკების შეწყობებით უფრო დიდი ზომის აგრეგატების წარმოქმნაა, სწორედ ამის შედეგია კოლოიდური სისტემის აგრეგატული მდგრადობის დაკარგვა ანუ დისპერსული ფაზის დალექვა და კოლოიდური სისტემის დაშლა. წარმოქმნილი კოაგულატი შეიძლება იყოს სხვადასხვაგვარი სტრუქტურის მქონე ნალექი ან სადისპერსიო არეში მოტივტივე წარმონაქმნი. მაგალითად მკვრივი ან ფაშარი, ხაჭოსებრი, ბამბისებრი, ბოჭკოსებრი და ა.შ.

არასტაბილიზირებული ლიოფობური სისტემების აგრეგატული მდგრადობა ძირითადად კინეტიკური ხასიათისაა, რომლის დაკარგვაც სისტემაში კოაგულაციური პროცესების დაწყებას იწვევს. ამ პროცესების პირველი საფეხურია დისპერსული ფაზის ნაწილაკების დაახლოება და მცირე მანძილზე მათი ურთიერთ ფიქსაცია ისე, რომ ნაწილაკებს შორის რჩება სადისპერსიო გარემოს თხელი შრე. ამის შედეგად წარმოიქმნება ან ფლოკულები ან კოაგულაციური სტრუქტურები. ფლოკულაცია რამდენიმე (3,4,5...) ნაწილაკის გაერთიანებით უფრო დიდი ზომის აგრეგატების წარმოქმნის პროცესია, რომელთა შორის მოთავსებულია სადისპერსიო გარემოს თხელი შრე.

შებრუნებულ პროცესს - ნალექის ან სტრუქტურირებული სისტემის გადაყვანას თავისუფალდისპერსულ სისტემაში ჰეპტიზაცია ეწოდება.

მაშასადამე, კოაგულაციის პირველი საფეხური შეუქცევადი პროცესია.

კოაგულაციის მეორე საფეხურის პროცესები მიცელათა შორის სითხის შრის დარღვევით მიმდინარეობენ. ამ დროს ადგილი აქვს მათ შორის უშუალო კონტაქტს, რის შედეგადაც მიცელებისაგან მიიღება უფრო მკვრივი აგრეგატები. თხევადი დისპერსული ფაზის შემთხვევაში კი ზდება ნაწილაკთა სრული შერწყმა – კოალესცენცია. კონცენტრირებულ ხსნარებში კი წარმოიქმნება მყარი სხეულების კონდესაციურ-კრისტალიზაციური სტრუქტურები, რომელთა გადაყვანა თავისუფალდისპერსიულ სისტემებში შეიძლება მხოლოდ იძულებითი დისპერგირების გზით. ოველივე აქედან გამომდინარე ვასკვნით რომ კოაგულაციის მეორე საფეხური შეუქცევადი ხასიათისაა.

ამგვარად, კოაგულაცია რამდენიმე პროცესს მოიცავს და ყოველი მათგანი დისპერსიული ფაზის ზეგდრითი ზედაპირისა და შესაბამისად თავისუფალი ენერგიის შემცირებით მიმდინარეობს.

ლიოფობური სისტემების აგრეგატული მდგრადობა განისაზღვრება კოაგულაციის სიჩქარის სიდიდით, რომელიც ბროუნის მოძრაობის ინტენსიურობის გარდა ნაწილაკების გარემომცველი შრეების თვისებებზეცაა დამოკიდებული. ამ შრეების ბუნებისა და

მათი ურთიერთგანმზიდავი მოქმედების მიხედვით ახდენენ დისპერსული სისტემების მდგრადობის ფაქტორთა კლასიფიკაციას.

თუ კოაგულაციის მიზეზი ფაზათა გამყოფი ზედაპირზე არსებული ჭარბი ენერგიაა მაშინ ძირითადი ფაქტორები, რომლებიც ფაზათა გამყოფი ზედაპირის სიდიდის უცვლელობისას სისტემის მდგრადობას უზრუნველყოფენ იქნებიან ზედაპირულ დაჭიმულობის შემამცირებელი ნივთიერებები. ასეთი სახით კოლოიდური სისტემების მდგრადობის შენარჩუნებას *მდგრადობის თერმოდინამიკური ფაქტორები ეწოდება*.

არსებობს კოაგულაციისადმი მდგრადობის სამი ძირითადი ფაქტორი:

1) *ელექტროსტატიკური ფაქტორი*, რომელიც დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების ზედაპირზე ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნის ხარჯზე ამცირებს ზედაპირულ დაჭიმულობას;

2) *აღსორბციულ-სოლვატური ფაქტორი*, რომლის მოქმედების გამოც სადისპერსიო გარემოსთან ურთიერთქმედებისას დისპერსული ფაზის ნაწილაკების ირგვლივ წარმოქმნება სოლვატური შრეები, რაც თავის მხრივ ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირების გარანტია.

3) *კინეტიკური ფაქტორი*, რომელიც ძირითადად დისპერსული სისტემების ჰიდროდინამიკურ და სტრუქტურულ-მექანიკურ თვისებებთანაა დაკავშირებული. *სტრუქტურულ-მექანიკური ფაქტორის* მოქმედებისას ნაწილაკების ზედაპირზე მაღალმოლეკულური ან ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მიერ გარკვეული სიმტკიცისა და ღრეკადობის მქონე შრეები წარმოიქმნება, რომლის დარღვევისვის გარკვეული დრო და ენერგიაა საჭირო.

აგრეგატული მდგრადობის თერმოდინამიკურ თეორიას საფუძვლად *გამზობი წნევის ცნება* უდევს. *დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა ურთიერთმიანხლოებისას აპკის სისქე მცირდება და კოლოიდური ზომის ნაწილაკთა ზედაპირული შრეების ურთიერთქმედების გაძლიერების გამო აღიძვრება გამზობი წნევა*. აპკი ეწოდება სადისპერსიო გარემოს იმ ნაწილს, რომელიც დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა გამყოფ ზედაპირებს შორისაა მოთავსებული.

გამზობი წნევა შეიძლება განვიხილოთ როგორც წნევა, რომელიც ნაწილაკების მხრიდან მოქმედებს აპკზე ისე, რომ

შენარჩუნდეს მისი წონასწორული სისტე. ამ თვალსაზრისით გამპობი წნევა წარმოადგენს აპკსა და მის შემომსაზღვრელ ფაზებს შორის ჰიდროსტატიკურ წნევათა სხვაობას

$$\pi_h = P - P_0 \quad (5.1)$$

სადაც P წნევაა აპკში, P_0 – ჰიდროსტატიკური წნევა აპკთან წონასწორობაში მყოფ თხევად ფაზაში, რომლის ნაწილსაც აპკი წარმოადგენს.

გამპობი წნევა აპკში მოქმედი მიზიდვისა და განზიდვის ძალების ჯამური სიდიდეა და მათი ტოლქმედი ძალის ტოლია. შესაბამისად, მისი სიდიდე შეიძლება იყოს უარყოფითი ან დადებითი.

გამპობი წნევის უარყოფითი მდგენელი (აპკის შემკუმშავი ძალა) განპირობებულია ატომებსა და მოლეკულებს შორის მიზიდვის ძალებით როგორც ცალკეული ფაზის შიგნით, ისევე ფაზებს შორისაც. *დადებითი მდგენელი* (განზიდვის ძალა) კი თხელ აპკში მყოფი მოლეკულებისა და იონების პოტენციალური ენერგიების ზრდითაა განპირობებული.

5.1. ლიოფობური კოლოიდური სისტემების მდგრადობისა და კოაგულაციის თეორიული საფუძვლები

კოლოიდური სისტემების მდგრადობისა და კოაგულაციის ხარისხი დისპერსული ფაზის ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედებაზეა დამოკიდებული, ამიტომ მდგრადობის თეორიებს ნაწილაკებს შორის მიზიდვა-განზიდვის ენერგიების თანაფარდობა უდევს საფუძვლად. ნაწილაკებს შორის მიზიდვის ძალები განპირობებულია მოლეკულათაშორისი ანუ ვან-დერ-ვაალსის ადსორბციული ბუნების ძალებით. განზიდვის ძალები კი, მდგრადობის (სტაბილიზაციის) ფაქტორებიდან გამომდინარე, შეიძლება სხვადასხვაგვარი იყოს.

დისპერსული სისტემების სიმრავლის გამო მდგრადობის ერთიანი რაოდენობრივი თეორიის შექმნა მეცნიერთათვის დღემდე გადაუჭრელი ამოცანაა.

დღეისათვის უპირატესობა ენიჭება რუსი მეცნიერების *დერიაგინისა* და *ლანდაუს* (1937-1941 წ.) და უფრო გვიან პოლანდიელი მეცნიერების – *ფერვეესა* და *ოვერბეკის* მიერ

შემუშავებულ თეორიას, რომელიც **დღფ(ო)**-ს თეორიის სახელწოდებითაა ცნობილი და ავტორთა გვარების აბრევიატურას წარმოადგენს.

დღფ(ო)-ს თეორიის კლასიკურ ვარიანტში კოავულაციის პროცესი ვან-დერ-ვაალსის მიზიდვისა და ელექტროსტატიკური განზიდვის ძალების ერთდროული მოქმედების შედეგია. ამ ძალებს შორის ბალანსზეა დამოკიდებული ნაწილაკების ურთიერთმიხედვისას სადისპერსიო გარემოს თხელ აპკში დადებითი გამპობი წნევის (რომელიც ნაწილაკთა შორის განზიდვას იწვევს) ან უარყოფითი წნევის წარმოქმნა, რომელიც აპკის შეკუმშვითა და ნაწილაკებს შორის უშუალო კონტაქტით მიმდინარეობს.

დღფ(ო)-ს თეორიის უკეთ აღქმის მიზნით, განვიხილოთ ორი მსხვილი ნაწილაკის ურთიერთქმედება, რომელთათვისაც მათი ზომებიდან გამომდინარე სითბური (ბროუნის) მოძრაობა შეიძლება უგულვებლვყოთ. წარმოვიდგინოთ ეს ნაწილაკები როგორც ორი ურთიერთპარალელური ფირფიტა, რომელთა ხაზოვანი ზომები მათ ზედაპირზე არსებულ ორმაგი ელექტრული შრის სისქესთან შედარებით გაცილებით დიდია. ფირფიტებს შორის ურთიერთქმედების საერთო ენერგია ფირფიტის ფართობის ერთეულზე გადაანგარიშებით იქნება:

$$U = U_{განზ} + U_{მიზ} \quad (5.2)$$

სადაც $U_{განზ}$ და $U_{მიზ}$ ნაწილაკებს შორის განზიდვისა და მიზიდვის ენერგიებია, რომლებიც ნაწილაკთა შორის მანძილის (h) ფუნქციას წარმოადგენენ

$$\begin{aligned} dU_{განზ(h)} &= \pi_{განზ} dh \\ dU_{მიზ(h)} &= \pi_{მიზ} dh \end{aligned} \quad (5.3)$$

სადაც $\pi_{განზ}$ და $\pi_{მიზ}$ განზიდვისა და მიზიდვის გამპობი წნევებია. $U_{მიზ(h)}$ განპირობებულია მოლეკულათა შორისი მიზიდვის ძალებით, $U_{განზ(h)}$ კი – მხოლოდ ელექტროსტატიკური განზიდვის ძალებით, ამიტომ

$$d\pi_{განზ} = \rho d\varphi \quad (5.4)$$

სადაც ρ ორმაგი ელექტრული შრის ელექტრული მუხტის სიმკვრივეა, ხოლო φ ოეშ-ის ელექტრული პოტენციალი.

ოეშ-ში მუხტის მოცულობით განაწილებას აღწერს *შტერნის თეორია*. დღფ(ო)-ს თეორიის თანახმად, ნაწილაკთა

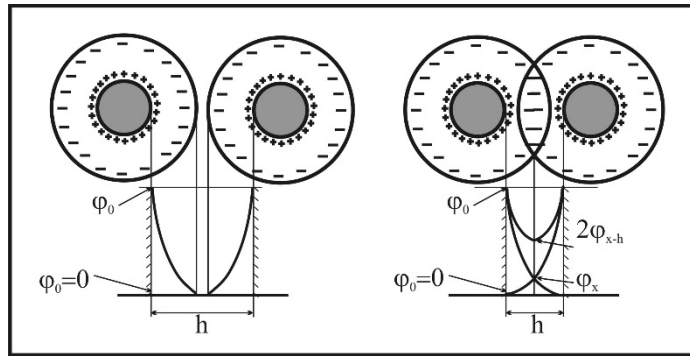
ურთიერთქმედებისას ხდება ოეშ-ის დიფუზიური ნაწილის დეფორმაცია, ამიტომ φ -ის მცირე მნიშვნელობისათვის მისი სიდიდე, გუოჩეპენის თეორიის თანახმად განისაზღვრება

$$\varphi_x = \varphi_0 e^{-\chi x} \quad (5.5)$$

სადაც φ_0 დიფუზიური შრის პოტენციალია, χ - დიფუზიური შრის სისქის შებრუნებული სიდიდე ($\chi = \frac{1}{\lambda}$), ხოლო x მანძილია ფაზათა

გამყოფი ზედაპირიდან დიფუზიური შრის მოცემულ წერტილამდე. როდესაც ნაწილაკები იმყოფებიან $h = 2x$ მანძილზე, ისინი არ ურთიერთქმედებენ, მათი ოეშ-ები არ გადაიფარებიან და თითოეულ შრეში პოტენციალი ნულამდე ეცემა (ნახ 5.1.ა). უფრო მცირე მანძილზე ნაწილაკების დაახლოებისას ოეშ-ები გადაიფარებიან და φ_x პოტენციალი ფირფიტებს შორის ნულამდე აღარ მცირდება. შუა მანძილზე კი როცა $h=x$, პოტენციალის მნიშვნელობა მინიმალურია და უტოლდება $2\varphi_{x=h}$ (ნახ 5.1-ბ).

ხსნარში ისეთივე ნიშნის პოტენციალის არსებობა, როგორც



ნახ 5.1. პოტენციალის განაწილება ორ ერთნაირბუზტიან ნაწილაკს შორის ოეშ-ების გადაფარვამდე (ა) და გადაფარვის შემდეგ (ბ).

ფირფიტების ზედაპირებს აქვთ, იწვევს მათ ურთიერთგანზიდვას, ანუ განზიდვის გამბობ წნეკას. (5.5) ფორმულა გამოდგება მხოლოდ ფირფიტასთან ახლო მანძილებზე. პუანსონ-ბოლცმანის განტოლების

თანხმად φ -ს მცირე მნიშვნელობისათვის განზიდვის წნევა შეიძლება გამოითვალოს ფორმულით:

$$\pi_{\text{განზ}}(h) = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi^2 \varphi_x^2$$

რომელშიც φ_x -ის და $h=2x$ მნიშვნელობების ჩასმით საბოლოოდ მივიღებთ:

$$\pi_{\text{განზ}}(h) = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi^2 \varphi_0^2 e^{-\chi h} \quad (5.6)$$

სადაც, ε_0 ელექტრული მუდმივაა, ε კი სადისპერსიო გარემოს დიელექტრული მუდმივა. ანალოგიური მსჯელობით მაღალი პოტენციალებისათვის მიიღება:

$$\pi_{\text{განზ}}(h) = 64c_0 RT \gamma^2 e^{-\chi h} \quad (5.7)$$

სადაც c_0 ხსნარში საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების კონცენტრაციაა, γ კი მუდმივაა, რომელიც φ_0 -ს ფუნქციაა. ირფიტებს შორის განზიდვის ენერგიას მივიღებთ $h \rightarrow \infty$ ინტეგრალში (5.3) განტოლების ინტეგრირებით და მასში (5.6)-დან $\pi_{\text{განზ}}$ მნიშვნელობის ჩასმით ვღებულობთ, რომ

$$U_{\text{განზ}}(h) = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi \varphi_0^2 e^{-\chi h} \quad (5.8)$$

ამრიგად, ფირფიტებს ანუ ნაწილაკთა ზედაპირებს შორის ურთიერთგანზიდვის ენერგია, ისევე როგორც გამპობი წნევის ელექტროსტატიკური მდგენელი, ფირფიტებს შორის მანძილის ზრდისას ექსპონენციალურად მცირდება.

ფირფიტებს შორის მიზიდვის ენერგია, როგორც უკვე აღვნიშნეთ განპირობებულია ვან-დერ-ვაალსის ძალებით. მათგან უნივერსალურია დისპერსული ძალები, რომლებიც ხასიათდებიან ადიტიურობით და შეიძლება ადვილად განისაზღვრულ იქნან ორივე ნაწილაკში მოლეკულებსა და ატომებს შორის ურთიერთქმედი ძალების შეკრებით. ასეთი მიახლოებითი გამოთვლა ჩატარებულ იქნა ჰამაკერის მიერ და იგი ზედაპირის 1 სმ^2 -ზე გადაანგარიშებით ტოლია:

$$U_{\text{მიზ}}(h) = -\frac{A_{1,2}}{12\pi h^2} \quad (5.9)$$

სადაც $A_{1,2} = \pi^2 n^2 c$, $A_{1,2}$ კამაკერის მუდმივაა, რომელიც ნაწილაკების ურთიერთმიზიდვას ითვალისწინებს, c – ნაწილაკების ბუნებაზე დამოკიდებული მუდმივაა, n კი დისპერსული ფაზის ნაწილაკის მოცულობის ერთეულში მოლეკულათა რიცხვია.

როგორც (5.9) ფორმულიდან ჩანს, ფირფიტებს შორის მიზიდვის ენერგია მანძილის კვადრატის უკუპროპორციულია. $A_{1,2}$ -ს ენერგიის განზომილება აქვს და დაახლოებით 10^{-12} ერგს უდრის. (5.9) განტოლება გამოყვანილ იქნა იმ დაშვებით, რომ ფირფიტების ურთიერთქმედება ვაკუუმში ხდება. სადისპერსიო გარემოს თანახმად $A_{1,2}$ იცვლება A^* -ით და შესაბამისად ვიღებთ

$$U_{\text{მიზ}(h)} = -\frac{A^*}{12\pi h^2} \quad (5.10)$$

სადაც $A^* = A_1 + A_0 - A_{0,1}$

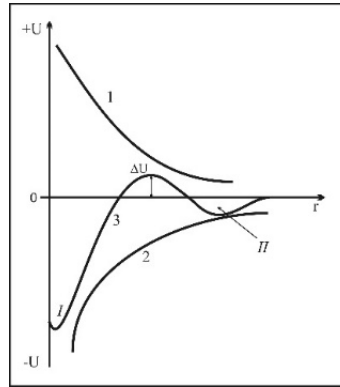
A_1 და A_0 დისპერსიული ფაზისა და გარემოს კამაკერის მუდმივებია, $A_{0,1}$ კი დისპერსული ფაზისა და სადისპერსიო არის ურთიერთქმედების მუდმივაა. რაც მეტია $A_{0,1}$ მით ნაკლებია A^* ანუ ნაკლებია ფირფიტებს შორის მიზიდვის ენერგია. ფირფიტებს შორის ურთიერთქმედების ჯამური ენერგია (5.2) ფორმულის თანახმად, იქნება:

$$U_h = U_{\text{განზ}(h)} + U_{\text{მიზ}(h)} = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi \varphi_s^2 e^{-\chi h} - \frac{A^*}{12\pi h^2} \quad (5.11)$$

დღწ(7)-ს თეორიის თანახმად, (5.11) განტოლება განსაზღვრავს კოლოიდური სისტემის ქცევას. მისი მდგრადობა ან კოაგულაციის სიჩქარე დამოკიდებულია ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედების ჯამურ ენერგიაზე. მცირე და დიდ მანძილებზე დისპერსული ფაზის ნაწილაკებს შორის მიზიდვის ენერგია ჭარბობს, საშუალო მანძილებზე კი განზავებულ ხსნარებში, როდესაც დიფუზიური შრის სისქე (λ) და ელექტრული პოტენციალი (φ_s) საკმაოდ დიდია, ჭარბობს განზიდვის ენერგია. ასეთ შემთხვევაში

$U=f(h)$ მრუდზე ჩნდება მაქსიმუმი – პოტენციალური ბარიერი (ΔU) და ორი მინიმუმი (ნახ 5.2).

კოაგულაციის ელემენტარულ აქტში ნაწილაკების დაახლოებისა და კოაგულაციის დაწყების შესაძლებლობას (ალბათობას) განსაზღვრავს პოტენციალური ბარიერის (ΔU) სიმაღლე, რომელიც ელექტროლიტის კონცენტრაციასა და სისტემაში არსებულ სხვა სტაბილიზატორებზეა დამოკიდებული. პოტენციალური ბარიერის



ნახ 5.2. ნაწილაკებს შორის განზიდვის (1) და მიზიდვის (2) ენერგიებისა და მათი ჯამური ენერგიის (3) დამოკიდებულება ნაწილაკებს შორის მანძილზე

სიმაღლის შემცირება დიფუზიური შრის სისქის (λ) ან პოტენციალის (φ_0)-ს შემცირებით შეიძლება.

თუ ბარიერის სიმაღლე და მეორე მინიმუმის სიღრმე მცირეა ($U \leq KT$), ბროუნის მოძრაობის შედეგად ნაწილაკები ერთმანეთს უახლოვდებიან ისეთ შესაძლო უმცირეს მანძილზე რასაც თან ახლავს პირველი მინიმუმის სიღრმემდე სისტემის ენერგიის შემცირება. კოაგულაციის ელემენტარულ აქტში ახლო ურთიერთქმედების შედეგად ხდება ნაწილაკების შეწყობა. ასეთი სისტემები კოლოიდურად არამდგრადია და უმეტეს შემთხვევებში მათი კოაგულაცია არაშექცევადად მიმდინარეობს, რადგან პირველი მინიმუმის სიღრმე ჩვეულებრივ ბევრად მეტია KT -ს სიდიდეზე (KT -ნაწილაკთა თბური მოძრაობის საშუალო კინეტიკური ენერგია).

თუ ბარიერის სიმაღლე დიდია ($U \gg KT$), ხოლო მეორე მინიმუმის სიღრმე კი მცირე ($U \leq KT$), მაშინ ნაწილაკები ვერ გადალახავენ ენერგეტიკულ ბარიერს და ურთიერთშეწყობების (კოაგულაციის) გარეშე შორდებიან ერთმანეთს. ასეთი სისტემები მით უფრო მეტადაა აგრეგატულად მდგრადი, რაც უფრო მეტია ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლე.

თუ მეორე მინიმუმის სიღრმე დიდია, მაშინ ბარიერის სიმაღლისაგან დამოუკიდებლად ხდება ნაწილაკების ე.წ. შორი ურთიერთშეწყობა და მათი ურთიერთფიქსაცია დაახლოებით ~ 100 ნანომეტრზე, რაც მეორე მინიმუმში ნაწილაკთა შორის მანძილს შეესაბამება. ასეთ სისტემებში ნაწილაკების სწრაფი ფლოკულაცია მიმდინარეობს. ამ დროს ნაწილაკთა შორის სადისპერსიო გარემოს თხელი ფენის არსებობის გამო მათ შორის უშუალო კონტაქტი არ მყარდება, მაგრამ ნაწილაკები არც შორდებიან ერთმანეთს. ასეთი მდგომარეობისას შესაძლებელია შექცევადი კოაგულაციის პროცესის დაწყება. დეზაგრეგაციის (ფლოკულების დაშლა) პროცესი მით უფრო სწრაფად მიდის, რაც უფრო მცირეა II პოტენციური მინიმუმის სიღრმე. დისპერსული ფაზის საკმარის კონცენტრაციის შემთხვევაში კი ხდება ზოლის გარდაქმნა მთლიანად სტრუქტურირებულ სისტემაში (გელი).

კოლოიდური სისტემების მდგრადობის ელექტროსტატიკური თეორია მართებულია იმ სისტემებისათვის, რომელთა მდგრადობა ნაწილაკთა ზედაპირზე ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნითაა გამოწვეული. მდგრადობის ელექტროსტატიკური ფაქტორი დამახასიათებელია წყლიანი სადისპერსიო გარემოს მქონე დისპერსული სისტემებისათვის. წყალი იძლევა ელექტროლიტთა დისოციაციისა და ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნის ხელსაყრელ გარემოს.

როგორც ვხედავთ, ღლზ(°)-ს თეორია კავშირს ამყარებს ორმაგი ელექტრული შრის თვისებებსა და დისპერსული სისტემების მდგრადობას შორის.

5.2. ჩქარი კოაგულაციის კინეტიკა

ლიოფობური კოლოიდური სისტემების მდგრადობაზე მსჯელობა კოაგულაციის სინქარის მიხედვითაა შესაძლებელი. ზოგი სისტემა მიღებიდან რამდენიმე წამში კოაგულირდება, ზოგი კი დღეების, თვეების და ზოგჯერ წლების განმავლობაში ინარჩუნებს მდგრადობას. *კოაგულაციის სინქარე მიცელათა რიცხვის ცვლილებას წარმოადგენს დროში და კოაგულაციის პროცესის რაოდენობრივი საზომია*

$$V = -dv/dt$$

გამოკვლევებმა ცხადყო, რომ კოაგულაციის სინქარე სადისპერსიო არეში დამატებული ელექტროლიტის კონცენტრაციაზე დამოკიდებული. მისი კონცენტრაციის მცირე მნიშვნელობისათვის კოაგულაცია არ მიმდინარეობს ($V=0$), კონცენტრაციის შემდეგში მატებისას კი დროის მცირე ინტერვალში შეიმჩნევა კოაგულაციის სინქარის სწრაფი ზრდა, რომელიც ელექტროლიტის კონცენტრაციის შემდეგი ზრდით აღარ იცვლება. ამის შესაბამისად შეიძლება გამოვყოთ სამი უბანი: **მდგრადობის, ნული და ჩქარი კოაგულაციის.**

ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდით მცირდება ენერგეტიკული ბარიერის (ΔU) სიმაღლე. ზემოთ აღნიშნული კანონზომიერება შეიძლება შემდეგნაირად აიხსნას: დამატებული ელექტროლიტის მცირე რაოდენობა საკმარისი არაა ენერგეტიკული ბარიერის იმ დონემდე შესამცირებლად, როცა ბროუნის მოძრაობის შედეგად შეიძლება ნაწილაკების ურთიერთდაჯახება შეწყობით დამთავრდეს. ამ უბანში ზოლი აგრეგატულად მდგრადია. დაჯახებათა ეფექტურობა ϵ ანუ შეწყობებით დამთავრებულ დაჯახებათა რიცხვის ფარდობა დაჯახებათა საერთო რიცხვთან ნულის ტოლია. ელექტროლიტის დიდი რაოდენობით დამატება უკვე საკმარისია ენერგეტიკული ბარიერის მნიშვნელოვნად შესამცირებლად და კოაგულაციის დასაწყებად. რაც უფრო მეტია დამატებული ელექტროლიტის რაოდენობა და შესაბამისად ნაკლებია ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლე, მით მეტია კოაგულაციის სინქარე. ეს არის ზოლების არასტაბილური უბანი. დაჯახებათა ეფექტურობა (ϵ) ამ უბანში სწრაფად იზრდება $0 \div 1$ -მდე.

კოაგულაციას, რომლის დროსაც ნაწილაკების ყველა დაჯახება მათი შეწყვეტებით არ მთავრდება, ნელი კოაგულაცია ეწოდება. ამატებული ელექტროლიტის რაოდენობის შემდგომი გაზრდით კოაგულაციის სიჩქარე მაქსიმუმს აღწევს და შემდეგ აღარ იცვლება. ეს უბანი შეესაბამება მთლიანად არასტაბილურ ზოლს, როდესაც ნაწილაკების ყველა დაჯახება შეწყვეტებით მთავრდება და დაჯახებათა ეფექტურობა $\varepsilon = 1$.

კოაგულაციას, რომლის დროსაც ნაწილაკთა ყველა დაჯახება მათი შეწყვეტებით მთავრდება, ჩქარი კოაგულაცია ეწოდება.

ჩქარი კოაგულაციის თეორია კოლოიდურ სისტემებში ბროუნის მოძრაობისა და დიფუზიის განხილვის საფუძველზე შეიმუშავა პოლონელმა მეცნიერმა *სმოლუხოვსკიმ*.

სმოლუხოვსკის თეორიას საფუძველად უდევს დებულებები, რომელთა თანახმადაც ჩქარი კოაგულაციის სიჩქარე დამოკიდებულია:

- 1) ნაწილაკთა საწყის კონცენტრაციაზე;
- 2) ბროუნის მოძრაობის ინტენსიურობაზე, რომლის რაოდენობრივი მახასიათებელია დიფუზიის კოეფიციენტი D ;
- 3) მანძილზე ($R=2r$), რომელზეც ხდება ნაწილაკების ურთიერთქმედება, სადაც r ნაწილაკის მიზიდვის ძალის მოქმედების ეფექტური რადიუსია.



**მარიან სმოლუხოვსკი
(1872-1917)**

სმოლუხოვსკის თეორია გამოყვანილ იქნა მონოდისპერსული ზოლებისათვის, რომელთა ნაწილაკებს სფერული ფორმა აქვს და ბროუნის მოძრაობის შედეგად ურთიერთქმედება ხდება მხოლოდ ორ ნაწილაკს შორის, რადგან მრავალი ნაწილაკის ერთდროული ურთიერთდაჯახების ალბათობა მეტად მცირეა. ე.ი.

კოაგულაციის პროცესში ყოველ ელემენტარულ აქტში ერთმანეთს ეჯახება ორი ნაწილაკი ერთი ორმაგი ნაწილაკის

წარმოქმნით, შემდეგ ასეთი გაორმაგებული ნაწილაკების ურთიერთშეჯახებით წარმოიქმნება ერთი ნაწილაკი, რომელიც ოთხ საწყის ნაწილაკს შეიცავს და ა.შ.

აღვნიშნოთ v_1, v_2, v_3, \dots ისეთ ნაწილაკთა კონცენტრაციები, რომლებიც შეიცავენ ერთ, ორ, სამ და ა.შ. საწყისი ზომის ელემენტარულ ნაწილაკს. კოაგულაციის დაწყების საწყის მომენტში $t=0$, $v_1=v_0$ და $v_2=v_3=v_4=0$. გარკვეული t დროის შემდეგ კი $\Sigma v = v_1+v_2+v_3+\dots$, სადაც Σv ნაწილაკთა ჯამური კონცენტრაციაა და ცხადია, რომ $\Sigma v < v_0$. ავირჩიოთ რომელიღაც r რადიუსიანი ნაწილაკი და განვიხილოთ მისი მიმართულებით დიფუზიის ნაკადი. ფიკის კანონის თანახმად, ნაწილაკების რიცხვის შემცირება დროში ანუ კოაგულაციის სიჩქარე ტოლია:

$$-dv/dt = 8\pi DR v^2 \quad (5.12)$$

ასეთი პროცესი მიმდინარეობს ბიმოლეკულური რეაქციის მსგავსად, რომლის სიჩქარეა:

$$-dv/dt = K_{\text{ჩქ}} v^2 \quad (5.13)$$

(5.12) და (5.13) გატოლებათა შეჯერებით ვიღებთ

$$K_{\text{ჩქ}} = 8\pi DR \quad (5.14)$$

სადაც $K_{\text{ჩქ}}$ კოაგულაციის სიჩქარის მუდმივაა და დამოკიდებულია დიფუზიის კოეფიციენტსა და ნაწილაკებს შორის R მანძილზე, რომელზეც იწყება მათ შორის მიზიდულობა.

კოაგულაციის დაწყებიდან გარკვეული დროის შემდეგ ერთმანეთს უკვე ორმაგი ნაწილაკები ეჯახებიან, ორმაგი ნაწილაკები სამმაგს და ა.შ. თუ ყველა ასეთ დაჯახებას გავითვალისწინებთ, მაშინ ნაწილაკების საერთო რიცხვის ცვლილება დროში ანუ კოაგულაციის სიჩქარე იქნება:

$$-d\Sigma v/dt = K_{\text{ჩქ}}(\Sigma v)^2 \quad (5.15)$$

(5.15) განტოლების ინტეგრირებით $(0 \div t)$ ინტერვალსა და

v_0 -დან Σv -მდე ზღვრებში მივიღებთ:

$$\Sigma v = v_0 / (1 + K_{\text{ჩქ}} v_0 t) \quad (5.16)$$

(5.16) განტოლება საშუალებას იძლევა განვსაზღვროთ ყველა სახის ნაწილაკის რაოდენობა ზოლში კოაგულაციის დაწყებიდან გარკვეული t დროის მონაკვეთში. მაგრამ ამ განტოლებაში შემავალი D

და R სიდიდეების განსაზღვრა საკმაოდ რთულ ამოცანას წარმოადგენს. უფრო ადვილად შეიძლება განისაზღვროს ნახევარკოაგულაციის პერიოდი (θ), რომლის განმავლობაში ნაწილაკთა რიცხვი ზოლის მოცულობის ერთეულში ორჯერ მცირდება

$$\Sigma v = v_0/2$$

(5.16) განტოლებაში t-ს θ -თი შეცვლით მიიღება:

$$v_0/2 = v_0/(1 + K_{\text{ჩქ}} v_0 \theta)$$

საიდანაც

$$\theta = 1/(K_{\text{ჩქ}} v_0) \quad (5.17)$$

(5.17) ფორმულის გათვალისწინებით (5.16) ასე ჩაიწერება:

$$\Sigma v = \frac{v_0}{1 + t/\theta} \quad (5.18)$$

როგორც ვხედავთ, θ დამოკიდებულია დიფუზიის კოეფიციენტსა და ნაწილაკებს შორის მანძილზე. ეს სიდიდეები კი ურთიერთთან დაკავშირებულია აინშტაინის განტოლებით. მისი გათვალისწინებით (5.17)-დან მივიღებთ:

$$\theta = 3\eta/8KTv_0 \quad (5.19)$$

სადაც $K = \frac{R}{N}$ ბოლცმანის მუდმივაა, η კი სადისპერსიო გარემოს სიბლანტე.

(5.19) განტოლებიდან გამომდინარეობს, რომ კოაგულაციის პერიოდი დამოკიდებულია დისპერსული ფაზის ნაწილაკების საწყის კონცენტრაციაზე, კოლოიდური სისტემის სიბლანტესა და ტემპერატურაზე. (5.18) განტოლებით შეიძლება გამოვთვალოთ კოაგულაციის პერიოდი დროის ნებისმიერი მონაკვეთისთვის, თუ გვეცოდინება v_0 და Σv სიდიდეები. მეორე მხრივ, თუ ცნობილია θ და v_0 სიდიდეები, შესაძლებელია გამოვთვალოთ Σv კოაგულაციის დაწყებიდან გარკვეული დროის შემდეგ და შევადაროთ იგი ულტრამიკროსკოპში ნაწილაკების დათვლით მიღებულ მონაცემებს.

სმოლუხოვსკის თეორია ექსპერიმენტულად მრავალგზის იქნა შემოწმებული ულტრამიკროსკოპული, ნეფელომეტრული და ტურბიდომეტრული მეთოდებით. სმოლუხოვსკის თეორიის ექსპერიმენტული დასაბუთება კოაგულაციის პროცესების ახსნისას

დიფუზიისა და ბროუნის მოძრაობის გამოყენების სისწორის მშვენიერ მტკიცებულებად შეიძლება ჩათვალოს.

5.3. ნელი კოაგულაციის თეორია

ნელი კოაგულაცია შეიძლება აიხსნას სისტემაში მაღალი ენერგეტიკული ბარიერის არსებობის გამო დაჯახებათა არასრული ეფექტურობით. ფუქსმა აეროზოლებისათვის შექმნა ნელი კოაგულაციის სრულყოფილი თეორია, რომელშიც მოცემულია კავშირი დაჯახებათა ეფექტურობასა და პოტენციალურ ბარიერს შორის. ფუქსის თეორია ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედებას ითვალისწინებს კინეტიკურ განტოლებაში ენერგეტიკული ბარიერისათვის დამახასიათებელი წევრის შემოტანით

$$-dv/dt = 4\pi DRP e^{-\Delta U/KT} v^2 \quad (5.20)$$

სადაც P სტერიული ფაქტორია და ნაწილაკების დაჯახებისას სივრცეში მათ ხელსაყრელ ურთიერთგანლაგებას, ფორმასა და ზომას ითვალისწინებს. ნელი კოაგულაციის სიჩქარის მუდმივა:

$$K_{\text{ნელი}} = 4\pi DRP e^{-\Delta U/KT} \quad (5.21)$$

როგორც ჩვენთვის უკვე ცნობილია, ჩქარი კოაგულაციის დროს $\Delta U=0$ და $P=1$, ხოლო

$$K_{\text{ჩქ}} = 4\pi DR \quad (5.22)$$

ნელი კოაგულაციის დროს $\Delta U \neq 0$ და $P \neq 1$. თუ ΔU საკმაოდ მეტია KT -ზე, მაშინ კოაგულაციის სიჩქარე ნულს უახლოვდება და სისტემა აგრეგატულად მდგრადია.

(5.21) და (5.22) ფორმულებიდან ვიღებთ:

$$K_{\text{ნელი}} = K_{\text{ჩქ}} P e^{-\Delta U/KT} \quad (5.23)$$

$$\frac{K_{\text{ჩქ}}}{K_{\text{ნელი}}} = \frac{1}{P} e^{-\Delta U/KT} \quad (5.24)$$

$\frac{K_{\text{ჩქ}}}{K_{\text{ნელი}}} = w$, მას შენელების კოეფიციენტი ან მდგრადობის ფაქტორი

ეწოდება, რომელიც გვიჩვენებს თუ რამდენჯერ მცირდება ნელი

კოაგულაციის სიჩქარის მუდმივა $K_{ჩ}$ -თან შედარებით. დადგენილ იქნა, რომ სტერიული ფაქტორი $P=2\chi r$, სადაც χ ოეშ-ის დიფუზიური ნაწილის სისქის შებრუნებული სიდიდეა, r კი ნაწილაკების რადიუსი.

ამის საფუძველზე შეიძლება დავასკვნათ, რომ კოაგულაციის სიჩქარე მკვეთრად მცირდება ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლის, ნაწილაკებს ირგვლივ არსებული ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზიური ნაწილის სისქის გაზრდითა და ნაწილაკთა რადიუსის შემცირებით.

5.4. ლიოფობური კოლოიდური სისტემების ელექტროლიტური კოაგულაცია

ტიპური ლიოფობური კოლოიდური სისტემები სტაბილიზაციის ელექტროსტატიკური ფაქტორების მეშვეობით აგრეგატულად მდგრადია, მაგრამ ადვილად კოაგულირებენ მათზე ელექტროლიტის დამატებისას.

ელექტროლიტის იმ უმცირეს კონცენტრაციას (C_m), რომელიც შესაძრწევი კოაგულაციის დაწყებას იწვევს კოაგულაციის **ზღურბლი ეწოდება**. ჩქარი კოაგულაციისათვის საჭიროა ელექტროლიტის ისეთი კონცენტრაცია, რომლის შემდგომი გაზრდით კოაგულაციის სიჩქარე აღარ იცვლება (როცა მდგრადობის ფაქტორი $w = 1$ და $\Delta U=0$).

დღწ(°)-ს თეორიის თანახმად კოლოიდური სისტემების კოაგულაციას იწვევს მათზე ისეთი იონების დამატება, რომელთაც პოტენციალგანმსაზღვრელ იონთა საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტი აქვს. ასეთი ელექტროლიტების დამატება დისპერსიული ფაზის ნაწილაკებზე ორმაგი ელექტრული შრის შეკუმშვას იწვევს, რის გამოც ისინი ერთმანეთს უახლოვდებიან ისეთ მანძილებზე, რომელზეც მათ შორის მიზიდულობის ძალები ჭარბობს. ოეშ-ის სისქის შემცირებას თან ახლავს საწინააღმდეგო ნიშნის იონების მიმოცვლა კოაგულაციის გამომწვევ იონებთან.

ორმაგი შრის შეკუმშვა განპირობებულია:

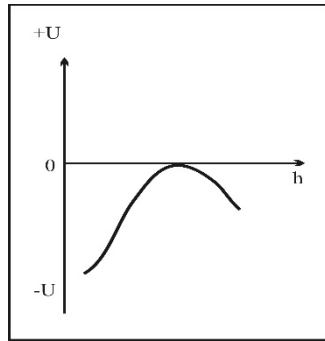
1) დამატებული ელექტროლიტის იონების სპეციფიკური ადსორბციით კოლოიდური სისტემის ნაწილაკის ზედაპირზე, რაც ზედაპირული პოტენციალის შემცირებით მიმდინარეობს;

2) ხსნარის იონური ძალის გადიდებისას საწინააღმდეგო ნიშნის იონების დიფუზიის შეზღუდვის გამო.

კოაგულაციის პროცესში რომელიმე მექანიზმის უპირატესი როლის შესაბამისად არსებობს *ნეიტრალიზაციური* და *კონცენტრაციული კოაგულაცია*.

დღვ(°)-ს თეორიის თანახმად ელექტროლიტის იმ კონცენტრაციისათვის, რომელიც შეესაბამება სწრაფი კოაგულაციის ზღურბლს, დისპერსიული სისტემის პოტენციალური მრუდი მოთავსებულია უარყოფითი ენერგიის უბანში და მხოლოდ მისი მაქსიმუმი ეხება აბსცისათა ღერძს, რაც ნულოვან პოტენციალურ ბარიერს შეესაბამება (ნახ. 5.3).

ასეთ წერტილს ორი პირობა აკმაყოფილებს - $U=0$ და $dU/dh=0$. U ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედების ჯამური ენერგიაა, h კი მათ შორის მანძილი. ეს პირობები შეესაბამება ოქმის პოტენციალის გარკვეულ კრიტიკულ $\varphi_{კრ}$ მნიშვნელობას, რომელიც რჩება ნაწილაკზე კოაგულაციის მომენტში (25—40 მილივოლტი) და არა იზოელექტრულ წერტილს (როცა $\varphi_{ი}=0$), როგორც ამას ადრე თვლიდნენ. ამ პირობებში ნაწილაკებს შორის



ნახ. 5.3. ჩქარი კოაგულაციისას დისპერსიული სისტემის პოტენციალური მრუდი

მიზიდვის და განზიდვის ენერგიები ტოლია ხოლო $h_{კრ}=2/\chi_{კრ}$ ან $h_{კრ}=2\lambda_{კრ}$. რადგან კოაგულაციის პროცესში ორმაგი ელექტრული შრის სისქისა და პოტენციალის შემცირება ხდება, შეიძლება ჩავთვალოთ, რომ ელექტროლიტის დამატება მხოლოდ დიფუზიური შრის პოტენციალის (φ_{δ}) და მისი სისქის შებრუნებული

სიდიდის $x = \frac{1}{\lambda}$ ცვლილებას იწვევს. აღნიშნოთ $\frac{\phi_{\delta}^2}{\chi_{\text{კრ}}}$
 $=B=\text{const}$, ან ზოგადად

$$\frac{\phi_{\delta}^2}{\chi_{\text{კრ}}} \approx B \quad (5.25)$$

მაშასადამე, დაბალი პოტენციალებისათვის კოაგულაციის ზღურბლი ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზიური ნაწილის პოტენციალსა და სისქეს შორის გარკვეულ თანაფარდობას – B -ს შეესაბამება. თუ ეს თანაფარდობა მეტია B სისტემა აგრეგატულად მდგრადია, ხოლო თუ ნაკლები მაშინ იწყება კოაგულაცია. საკვლევი კოლოიდური სისტემისთვის B -ს მნიშვნელობა შეიძლება შეიცვალოს დამატებული ელექტროლიტის მეშვეობით.

მდგრადობისა და კოაგულაციის აღნიშნული პირობა ემპირიულად დადგენილი იქნა *ეილერისა* და *კორფის* მიერ (1940 წ.), თეორიულად დასაბუთებული კი *დერიავინის* მიერ.

დღშ(“)–ს თეორიის თანახმად ნეიტრალიზაციური კოაგულაცია უფრო მეტად დამახასიათებელია იმ სისტემებისათვის, რომელშიც ნაწილაკებს დაბალი ელექტრული პოტენციალი აქვს. კოაგულაციაზე განსაკუთრებულ გავლენას ახდენს კოლოიდურ სისტემაზე დამატებული ისეთ იონთა სპეციფიკური ადსორბცია, რომელთაც პოტენციალგანმსაზღვრელი ელექტრული შრის საწინააღმდეგო ნიშნის იონების მსგავსი მუხტის ნიშანი აქვთ. ასეთი იონები შედიან რა ადსორბციულ შრეში, მკვეთრად ამცირებენ დიფუზიური შრის პოტენციალს და ახდენენ საერთო პოტენციალის ფი ნეიტრალიზებას. იონთა სპეციფიკური ადსორბცია ზოგჯერ ზედაპირის გადამუხტვასაც კი იწვევს, სწორედ ამიტომაც ნეიტრალიზაციური კოაგულაციისათვის დამახასიათებელია ელექტროლიტის მინიმალურ და მაქსიმალურ კონცენტრაციებს შორის უბანი. დამატებული ელექტროლიტის რაღაც მაქსიმალური რაოდენობის ზევით, სისტემა შეიძლება გადავიდეს მდგრადობის მეორე უბანში, რომელშიც ნაწილაკებს ექნება იმ მუხტის საწინააღმდეგო ნიშნის მუხტი, რომელიც მათ ჰქონდათ მდგრადობის პირველ უბანში.

იონთა სპეციფიკური აღსორბციის უნარი იზრდება ვალენტობის გაზრდით რაც დამახასიათებელია მაღალვალენტთან იონთათვის.

კონცენტრაციული კოაგულაცია, როგორც უკვე აღვნიშნეთ, გამოწვეულია დიფუზიური შრის შეკუმშვით ხსნარის იონური ძალის გაზრდის გამო. აეთი ქცევა კი დამახასიათებელია ინდიფერენტული ელექტროლიტებისათვის. ამ შემთხვევაშიც საწინააღმდეგო ნიშნით დამუხტული იონების რაოდენობა აღსორბციულ შრეში იზრდება, მაგრამ ρ_0 პოტენციალის შემცირება აქ არ არის გადამწყვეტი. *სადისპერსიო გარემოს იონური ძალის უპირატესი გავლენა კოაგულაციაზე დამახასიათებელია ძლიერ დამუხტული ნაწილაკების მქონე დისპერსიული სისტემებისათვის.*

დაბალი პოტენციალის პირობებში კოაგულაციის ზღურბლის დამოკიდებულება კოაგულაციის გამომწვევ იონის მუხტზე გამომისახება შემდეგი დამოკიდებულებით

$$\gamma = C_{\text{ჩ}} = \frac{CD^3(KT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (5.26)$$

სადაც C მუდმივაა, D - სადისპერსიო გარემოს დიელექტრიკული მუდმივა, A - ჰამაკერის მუდმივა, e - ელექტრონის მუხტი, z კი - მაკოაგულირებელი იონის მუხტი. *კოაგულაციის ზღურბლი მაკოაგულირებელი იონის ვალენტობის მეექვსე ხარისხის უკუპროპორციულია*, რაც კარგად ასახავს შულცე-ჰარდის წესს, რომლის თანახმად მაკოაგულირებელ მოქმედებას იჩენს საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონი და მაკოაგულირებელი ძალა ($V_{\text{კ}} = \frac{1}{C_{\text{ჩ}}}$) იზრდება იონის ვალენტობის მაღალი ხარისხის პროპორ-

ციულად.

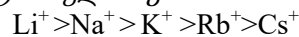
კოაგულაციის ზღურბლის მნიშვნელობები ერთ, ორ და სამვალენტიანი იონებისათვის დაახლოებით ისე შეეფარდება ერთმანეთს, როგორც $1: \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1: \frac{1}{64} : \frac{1}{729}$. შულცე-ჰარდის

წესის მიხედვით იგივე იონებისათვის შეფარდება ასეთია $1: \frac{1}{20}$:

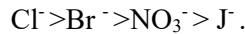
$$\frac{1}{500}$$

კოაგულაციის ზღურბლის რამდენადმე ნაკლები ექსპერიმენტული დამოკიდებულება იონის ვალენტობაზე z^n -თან შედარებით, აიხსნება იონის მუხტის მატებისას მისი სპეციფიკური აღსორბციის უნარის ზრდით.

დღწ(°)-ს თეორიის თანაფარდობანი მიახლოებითია, რადგან მათში არაა გათვალისწინებული ერთნაირი მუხტისა და საწინააღმდეგო ნიშნის მქონე იონთა ბუნება. მაგალითად ის, რომ *კათიონებისათვის კოაგულაციის ზღურბლის სიდიდე მცირდება შემდეგი სახის ლიოტროპულ რიგში*



ანიონებისათვის კი



რაც უფრო ლიოფობურია იონი, მით უფრო მეტ მკოაგულირებელ უნარს ავლენს იგი კოლოიდურ სისტემებში.

ელექტროლიტების ნარევის მკოაგულირებელი მოქმედება ხშირად იდენტურია და ზოგჯერ კოაგულაციის დაწყებისათვის საჭიროა ნარევის მეტი რაოდენობაა საჭირო, ვიდრე თითოეული მათგანის ცალ-ცალკე აღებული. ამ მოვლენას *ელექტროლიტების ანტაგონიზმი* ეწოდება. როდესაც ელექტროლიტების ნარევი უფრო ეფექტურად მოქმედებს კოაგულაციის პროცესზე, ვიდრე თითოეული მათგანი ცალ-ცალკე, ასეთ მოვლენას *სინერგიზმი* ეწოდება.

აქვე უნდა აღინიშნოს, რომ კოაგულაციის ზემოთ ხსენებული რაოდენობრივი კანონზომიერებანი ჩქარ კოაგულაციას მიეკუთვნება.

5.5 მდგრადობის აღსორბციულ-სოლვატური და სტრუქტურულ-მექანიკური ფაქტორები

კოლოიდური სისტემების მდგრადობის *აღსორბციულ-სოლვატური ფაქტორი* მიეკუთვნება მდგრადობის თერმოდინამიკურ

ფაქტორს, რომლის მოქმედებისას ნაწილაკთა ზედაპირის სოლვატაციის გამო მცირდება მათი ზედაპირული დაჭიმულობა. ნაწილაკების მიახლოებისას სოლვატური შრეები ურთიერთგადაიფარებიან და იზრდება ნაწილაკებს შორის განზიდვის წნევა, რომელიც მათ კოაგულაციას უშლის ხელს. ამ დროს ნაწილაკთა შორის განზიდვის მექანიზმი შეიძლება იმითაც აიხსნას, რომ ნაწილაკების შეწებებისთვის საჭიროა მათ ზედაპირზე სოლვატური შრეების დარღვევა და გამყოფი ზედაპირიდან სადისპერსიო გარემოს მოლეკულების ნაწილობრივი დესორბცია, რაც საჭიროებს გარკვეული სიდიდის მუშაობის შესრულებას.

მყარი ნივთიერებებიდან დიდი ჰიდროფილურობით ხასიათდება მრავალი ელემენტის (Si, Al, Fe, Mn) ოქსიდები, რომელთა ზოლებს კარგად განვითარებული და მტკიცე ჰიდრატული გარსი გააჩნია. ნაწილაკების დაახლოება პირველი, ახლო მინიმუმის შესაბამის მანძილზე საერთოდ შეუძლებელია, კოაგულაცია ხდება მეორე მინიმუმში ფაშარი სტრუქტურირებული აგრეგატების წარმოქმნით. დისპერსიულ სისტემებს, რომელთა ნაწილაკების ზედაპირი ჰიდროფობურია სოლვატური შრეების წარმოქმნა არ ახასიათებს. ამიტომ მათი აგრეგატული მდგრადობის უზრუნველსაყოფად ლიოფობურ სისტემაში შეჰყავთ სტაბილიზატორები, რომლებიც ზრდიან ფაშათა შორის ურთიერთქმედების ხარისხს. ამ მიზნით გამოიყენება გრძელი ჯაჭვის მქონე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები ან მაღალმოლეკულური ნაერთები, რომლებიც იწვევენ სისტემის ლიოფილიზაციას და ნაწილაკის ზედაპირი იძენს სტაბილიზატორი ნივთიერების თვისებებს. ადსორბციის შედეგად ასეთი ნივთიერების მაკრომოლეკულები დისპერსიული ფაზის ნაწილაკის გამყოფ ზედაპირზე ქმნის ადსორბციულ-სოლვატურ შრეებს, რომელთაც გარკვეული სისქე და სიმტკიცე აქვთ. ამის გამო ნაწილაკების დაახლოება და შეწებება შეუძლებელია მეორე (შორ) მინიმუმშიც კი. ასეთი ძლიერ ლიოფილიზირებული სისტემების მდგრადობა ახლოა ლიოფილური სისტემების მდგრადობასთან.

რებიანდერის მიერ ადსორბციულ-სოლვატური შრეების თვისებების კვლევებმა გვიჩვენა, რომ ეს სტრუქტურები მაღალმოლეკულური ნივთიერებების (მმნ) შემთხვევაში შეიძლება განვიხილოთ როგორც ორგანოზომილებიანი ლიოფობური აპკისმაგვარი

ლაბები. ასეთი შრეები გადაძვრის მიმართ წინააღმდეგობას, დრეკადობას და მაღალ სიბლანტეს იჩენს. ნაწილაკების შეჯახებისას ისინი მცირე დროში ვერ ასწრებენ “გამოდინებას” და ქმნიან სტრუქტურულ-მექანიკურ ბარიერს, რომელიც ხელს უშლის ნაწილაკების შეწყობას. ასეთ შრეებს წარმოქმნიან ცილები, საპნები, ჟელატინი, ცელულოზა და სხვა მაღალმოლეკულური ნაერთები.

დისპერსული სისტემების უმეტესობისათვის სტაბილიზაციის სტრუქტურულ-მექანიკური ფაქტორი მდგრადობის უნივერსალურ ფაქტორს წარმოადგენს. იგი კინეტიკური ხასიათისაა.

სტრუქტურულ-მექანიკური ფაქტორის შეფასება ხდება ზედაპირული შრეების რეოლოგიური პარამეტრების - მექანიკური სიმტკიცის, დრეკადობისა და სიბლანტის საფუძველზე. ლიოფობური დისპერსული სისტემების სტაბილიზაციას მაღალმოლეკულური ნაერთებით *კოლოიდური დაცვა* ეწოდება. სხვადასხვა სტაბილიზატორის დამცავი მოქმედების უნარი შეიძლება შევაფასოდ რომელიმე სტანდარტული ზოლის, მაგალითად ოქროს ზოლის მიმართ. აქედან გამომდინარე, *დამცავი მოქმედების რაოდენობრივ საზომად იყენებენ “ოქროს რიცხვის” ცნებას*, რომელიც შემოღებულ იქნა *ზიგმონდის* მიერ.

“ოქროს რიცხვი” ეწოდება სტაბილიზატორის მაქსიმალურ მასას მილიგრამებში, რომელიც უნდა დაემატოს 10 მლ ოქროს წითელ ზოლს, რათა არ მოხდეს მისი კოაგულაცია (გალურჯება) NaCl-ის 10%-იანი ხსნარის 1 მლ-ის დამატებისას. რაც შეეხება “ოქროს რიცხვი”, მით ნაკლებია სტაბილიზატორის დამცავი მოქმედება. ყველაზე მცირე “ოქროს რიცხვი” (0.01 მლ) ჟელატინს აქვს. ზოგჯერ სტაბილიზატორის დამცავ უნარს ადარებენ ვერცხლის ზოლის ან რკინის ჰიდროქსიდის ზოლის მიმართ. შესაბამისად იყენებენ “ვერცხლის რიცხვს” და “რკინის რიცხვს”.

კოლოიდური ნაწილაკების დაცვას დიდი გამოყენება აქვს სამკურნალო პრეპარატების მომზადებისას. ხშირად საჭიროა ორგანიზმში ნივთიერების მაღალდისპერსიულ, კოლოიდურ მდგომარეობაში შეყვანა, რათა მოხდეს მთელ ორგანიზმში წამლის თანაბარი განაწილება თანდათანობითი გახსნისა და შეწოვის გზით საჭირო სამკურნალო ზემოქმედების მისაღწევად.

ზშირად დამცავი ნივთიერების მცირე რაოდენობით დამატება სისტემის მდგრადობის (კოაგულაციის ზღურბლის) შემცირებას იწვევს. ამ მოვლენას *სენსიბილიზაცია* ეწოდება.

V თავის ძირითადი დასკვნები

1. დისპერსული სისტემა მდგრადია, თუ მისი ძირითადი პარამეტრები - დისპერსულობის ხარისხი და სადისპერსიო გარემოში დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა თანაბარი განაწილება დროში უცვლელია;
2. დისპერსული სისტემების მდგრადობა ორი სახისაა *კინეტიკურ-სედიმენტაციური* და *აგრეგატული*:
 - *კინეტიკურ-სედიმენტაციური მდგრადობა* ეწოდება სიმძიმის ძალის მოქმედებით ნაწილაკების დალექვის მიმართ დისპერსიული ფაზის მდგრადობას ანუ სისტემის უნარს შეინარჩუნოს დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების თანაბარი განაწილება სადისპერსიო გარემოს მთელ მოცულობაში.
 - *აგრეგატული მდგრადობა* ეწოდება დისპერსიული ფაზის ნაწილაკების მდგრადობას აგრეგაციის (გამსხვილების) მიმართ ანუ სისტემის უნარს შეინარჩუნოს ფაზის დისპერსულობის ხარისხი;
3. ნაწილაკების გამსხვილება (აგრეგაცია) შეიძლება მოხდეს ორი გზით: *იზოთერმული გამოხდით* ან *კოაგულაციით*.
 - *იზოთერმული გამოხდა* დისპერსიული ფაზის შემცველი ნივთიერების მაღალი ქიმიური პოტენციალის მქონე წვრილი ნაწილაკებიდან შედარებით დაბალი ქიმიური პოტენციალის მქონე მსხვილ ნაწილაკებზე გადასვლაა. ამის შედეგად სისტემაში მიმდინარეობს მსხვილი ნაწილაკების ზომების გაზრდის ხარჯზე წვრილი ნაწილაკების გაქრობა (გახსნა).
 - *კოაგულაცია* კოლოიდური ზომის ნაწილაკების შეწყობების გზით ბევრად უფრო დიდი ზომის აგრეგატების წარმოქმნაა, რის გამოც კოლოიდური სისტემა კარგავს თავის აგრეგატულ მდგრადობას;
4. კოაგულაცია რამოდენიმე პროცესს მოიცავს და ყოველი მათგანი დისპერსული ფაზის ზვედრითი ზედაპირისა და

- შესაბამისად მისი ჭარბი, თავისუფალი ენერჯის სიდიდის შემცირებით მიმდინარეობს;
5. მნიშვნელოვანია კოაგულაციისადმი მდგრადობის *სამი ძირითადი ფაქტორი*:
 - 1) *ელექტროსტატიკური ფაქტორი*, რომელიც დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა გამყოფ ზედაპირზე ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნის ხარჯზე ამცირებს ზედაპირულ დაჭიმულობას;
 - 2) *აღსორბციულ-სოლვატური ფაქტორი*, რომელიც სადისპერსიო გარემოსა და დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა ურთიერთქმედებისას მათ ირგვლივ სოლვატურ შრეებს წარმოქმნის, რაც ზედაპირული დაჭიმულობის შემცირებით მიმდინარეობს;
 - 3) *კინეტიკური ფაქტორი*, რომელიც ძირითადად დისპერსული სისტემების ჰიდროდინამიკურ და სტრუქტურულ-მექანიკურ თვისებებთანაა დაკავშირებული;
 6. აკვი ეწოდება სადისპერსიო არის იმ ნაწილს, რომელიც დისპერსიული ფაზის ნაწილაკთა გამყოფ ზედაპირებს შორისაა მოთავსებული. ნაწილაკების ურთიერთმიახლოებისას აკვის სისქე მცირდება და კოლოიდურ ნაწილაკთა ზედაპირული შრეების ურთიერთქმედების გაძლიერების გამო აღიძვრება *გამჭობი წნევა*;
 7. კოლოიდური სისტემების მდგრადობისა და კოაგულაციის თეორიებიდან დღეისათვის უპირატესობა რუსი მეცნიერების - *დერიაგინისა და ლანდაუს (1937-1941 წ.)*, უფრო მოგვიანებით კი ჰოლანდიელი მეცნიერების - *ფერვეესა და ოვერბეკის* მიერ შემუშავებულ თეორიას ენიჭება, რომელიც **დღფო**-ს სახელწოდებითაა ცნობილი;
 8. **დღფო**-ს თეორიის კლასიკურ ვარიანტში კოაგულაციის პროცესი ვან-დერ-ვაალსის მიზიდვისა და ელექტროსტატიკური განზიდვის ძალების ერთდროული მოქმედების შედეგია;
 9. **დღფო**-ს თეორიის თანახმად, ნაწილაკთა შორის ურთიერთქმედების ჯამური ენერგია შემდეგი სახის განტოლებით გამოისახება

$$U_h = U_{\text{განზ}(h)} + U_{\text{მიზ}(h)} = 2\varepsilon_0 \varepsilon \chi \varphi_\delta^2 e^{-\chi h} - \frac{A^*}{12\pi h^2}$$

10. კოაგულაციის სიჩქარე დროში ნაწილაკთა რიცხვის ცვლილებას წარმოადგენს და კოაგულაციის პროცესის რაოდენობრივი საზომია

$$V = -dv/dt$$

11. ნაწილაკთა შორის ენერგეტიკული ბარიერის არსებობის გამო *ნელი კოაგულაცია* სისტემაში დაჯახებათა არასრული ეფექტურობით შეიძლება აიხსნას.

12. კოაგულაციის დასახასიათებლად *ნახევარკოაგულაციის პერიოდი* (θ) შემოღებული

$$\theta = 3\eta/8KTv_0$$

12. კოაგულაციის სიჩქარე მკვეთრად მცირდება ენერგეტიკული ბარიერის სიმაღლის, ნაწილაკებს ირგვლივ არსებული ორმაგი ელექტრული შრის დიფუზიური ნაწილის სისქის გაზრდითა და ნაწილაკთა რადიუსის შემცირებით

$$\frac{K_{ჩქ}}{K_{ნელი}} = \frac{1}{P} e^{-\Delta U/KT}$$

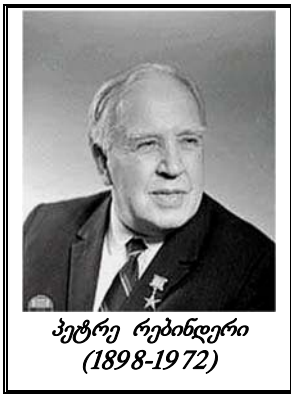
6. დისპერსული სისტემების რეოლოგიური თვისებები

როგორც უკვე ვიცით, კოლოიდური და მიკროჰეტეროგენული სისტემები იყოფა *თავისუფალ* და *ბმულ დისპერსულ სისტემებად*. თავისუფალდისპერსულ სისტემებში ფაზის ნაწილაკები მოძრავია და ადვილად გადაადგილდებიან სადისპერსიო არეში (ზოლები, განზავებული სუსპენზიები და ემულსიები). ბმულ დისპერსულ სისტემებში კი შეუძლებელია დისპერსული ფაზის ნაწილაკთა გადაადგილება მათ შორის სტრუქტურული ბადის წარმოქმნის გამო.

კოლოიდურ სისტემებში დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად ნაწილაკთა მოცულობითი სტრუქტურების წარმოქმნის გზით ზოლი თანდათან გადადის გელში.

სტრუქტურების წარმოქმნა თავისუფალდისპერსულ სიტემებში მათი აგრეგატული მდგრადობის დაკარგვის - კოაგულაციის შედეგია, რომელიც მიმდინარეობს დისპერსული ფაზის ნაწილაკებს შორის მოქმედი ვან-დერ-ვაალსის ძალების შედეგად მათი შეწებებისა და შეზრდის გზით, რაც ამ სისტემებს გარკვეულ მექანიკურ თვისებებს აძლევს, როგორცაა სიბლანტე, პლასტიკურობა, დრეკადობა, სიმტკიცე. ამ თვისებებს *სტრუქტურულ-მექანიკური ან რეოლოგიური თვისებები* ეწოდება.

რეოლოგია არის სწავლება მატერიალური სისტემის დეფორმაციისა და დინების შესახებ. კოლოიდურ ქიმიის რეოლოგიურ მეთოდს დისპერსული სისტემების სტრუქტურის გამოკვლევისა და ბლანტი დინების აღსაწერად იყენებენ. რეოლოგიური თვისებების შესწავლით შეიძლება განისაზღვროს მათში წარმოქმნილი სტრუქტურების ხასიათი. ამ თვისებების ცოდნა აუცილებელია პრაქტიკული თვალსაზრისითაც, რადგან ისეთი მნიშვნელოვანი სისტემები, როგორებიცაა ნიადაგი, ცემენტის ხსნარი, საღებრები, ლაქები, პასტები, ლაბები ხასიათდებიან მთელი რივი განსაკუთრებული სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებებით.



**პეტრე რებინდერი
(1898-1972)**

რებინდერისა და მისი მოსწავლეების შრომებით თეორიული საფუძველი დაედო სტრუქტურირებული სისტემების წარმოქმნის შესახებ სწავლებას, ანუ კოლოიდური ქიმიის დამოუკიდებელ ნაწილს – ფიზიკო-ქიმიურ მექანიკას. რომელიც ზემოთ აღნიშნული მასალების მექანიკურ თვისებებს - სიმტკიცეს, დრეკადობას, ელასტიურობას, პლასტიკურობას სწავლობს.

დისპერსული სისტემების რეოლოგიის ძირითადი საფუძვლების გაცნობისას აუცილებელია მექანიკის ელემენტების გახსენება. არსებობს დეფორმაციის ორი ძირითადი სახე - **გაკუმება** და **ძვრა**, რომლებიც ნორმალურ და ტანგენციალურ ძაბვას შეესაბამება. ნორმალური ძაბვა იგივე წნევაა - P.

დისპერსულ სისტემებში დეფორმაციის ყველა სახე გადაძვრის ძაბვის (τ) მოქმედებით აისახება, ხოლო დეფორმაციის სიჩქარე კი ამ დროს იგივეა რაც გადაძვრის სიჩქარე.

დეფორმაცია შეიძლება იყოს შექცევადი და ნარჩენი. შესაბამისად სხეულები არიან ან დრეკადი ან პლასტიკური. დრეკადი სხეულების დეფორმაცია აღიწერება ჰუკის კანონით:

$$\tau = G \gamma \quad (6.1)$$

სადაც τ ძერის დაბგა, G ძერის მოდული, რომელიც სხეულის მექანიკურ სიმტკიცეს ახასიათებს, γ კი დეფორმაცია.

დეფორმაციის შექცევადობა იმაში გამოიხატება, რომ დატვირთვის მოხსნისას სხეულის ყველა გეომეტრიული პარამეტრი აღიდგენს საწყის მნიშვნელობას. როცა $\tau > \tau_{\text{დრ}}$ ($\tau_{\text{დრ}}$ დრეკადობის ზღვარია) მაშინ ხდება მატერიალური სხეულის დაშლა (მეფეე სხეულები) ან აღიდგრება ნარჩენი დეფორმაცია. როცა $\tau = \tau_{\text{max}}$, მაშინ იწყება სხეულის დინება მუდმივი სიჩქარით, რომელიც დენადობის ზღვარს (სიმტკიცეს) შეესაბამება. პლასტიკური სხეულებისგან განსხვავებით, ბლანტი სხეულები ნებისმიერი ძაბვის დროს დენადია, მაშინაც კი, როცა $\tau = 0$.

6.1. ჭეშმარიტი ხსნარებისა და ზოლების სიბლანტე

იდეალურად ბლანტი სხეულების (სითხეების) დინება ნიუტონის კანონს ემორჩილება, რომლის თანახმად

$$F = \eta S \frac{dU}{dx} \quad (6.2)$$

სადაც η პროპორციულობის კოეფიციენტია, F შიგა ხახუნის ძალა, რომელიც გარედან მოღებული ძალის ტოლია და საწინააღმდეგოდაა მიმართული, S სითხის ფენის ფართობი, რომელზეც მოღებულია F ძალა, ხოლო dU/dx კი სითხის დინების სიჩქარის გრადიენტია.

ძერის ძაბვის ანუ შრის ფართობის ერთეულზე მოქმედი ძალის შემთხვევაში:

$$\frac{F}{S} = \tau = \eta \frac{dU}{dx} \quad (6.3)$$

როდესაც $dU/dx=1$, მაშინ $\tau = \eta$.

ე.ი. η არის ძერის დაბგა, როდესაც სიჩქარის გრადიენტი ერთეულის ტოლია. მას შინაგანი ხახუნის კოეფიციენტი ანუ სხვაგვარად, სიბლანტე ეწოდება. მისი შებრუნებული სიდიდე $1/\eta$ კი სითხის დენადობაა

და გარე ძალის ზემოქმედების შემთხვევაში სითხის ძვრადობას ახასიათებს. გაუგებრობის აღმოსაფხვრელად აღსანიშნავია, რომ ჰიდრავლიკაში სიბლანტეს μ ასოთი აღნიშნავენ.

კაპილარულ მილში სითხის დინებას აღწერს *ჰუაზელის განტოლება*

$$V = \pi r^4 p / (8 \eta l) \quad (6.4)$$

სადაც V კაპილარში სითხის გადინების მოცულობითი სიჩქარეა, r და l მილის რადიუსი და სიგრძეა, P კაპილარული მილის ბოლოებს შორის წნევათა სხვაობა, η კი სითხის სიბლანტეა.

ნიუტონისა და ჰუაზელის განტოლებები მართებულია სითხის ლამინარული დინებისათვის, ასეთი რეჟიმი კი შესაძლებელია მხოლოდ სითხის შედარებით ნელი დინებისას, როცა მისი ფენები ურთიერთპარალელურად მიედინებიან. მაღალი სიჩქარეების დროს ლამინარული დინება ტურბულენტურში (სითხის ფენების ურთიერთ არეული გადაადგილება) გადადის. ამ შემთხვევაში ჰუაზელისა და ნიუტონის განტოლებების გამოყენებისას სიბლანტის კოეფიციენტი (η) აზრს კარგავს, რადგან მისი მნიშვნელობა დამოკიდებულია არა მხოლოდ სითხის ბუნებაზე, არამედ მისი მოძრაობის სიჩქარეზე. თუმცა ამ დროს შეიძლება ვილაპარაკოთ მხოლოდ ეფექტურ ანუ მონვენებთ სიბლანტეზე, რომლის სიდიდეში ერთდროულადაა გათვალისწინებული სითხის ბუნება და მისი გადინების სიჩქარე.

რეინოლდსმა 1883 წ. დაადგინა, რომ გლუვკედლიან მილში სითხის ლამინარული დინება გადადის ტურბულენტურში მაშინ, როცა რეინოლდსის რიცხვი $Re = UD\rho/\eta$ გარკვეულ მნიშვნელობას გადააჭარბებს. რეინოლდსის რიცხვი უგანზომილებო სიდიდეა და როგორც ფორმულიდან ჩანს, ლამინარული დინება ტურბულენტურში გადადის მით უფრო დაბალი სიჩქარის დროს, რაც უფრო დიდია მილის დიამეტრი (D), სითხის სიმკვრივე (ρ) და ნაკლებია სიბლანტე (η).

სითხეების სიბლანტე შეიძლება განისაზღვროს სხვადასხვა მეთოდით, რომელთაგან უფრო მნიშვნელოვანია სითხეში ბურთულის ვარდნისა და კაპილარიდან სითხის გამოდინების მეთოდები.

ბურთულის ვარდნის მეთოდი სითხეში ცნობილი მოცულობისა და მასის მქონე ბურთულის თავისუფალი ვარდნის სიჩქარის განსაზღვრას ეყრდნობა. ტურბულენტური დინების შეზღუდვის მიზნით ბურთულის

მოძრაობის სიჩქარე მცირე უნდა იყოს, ხოლო ჭურჭელი რომელშიც მოძრაობს ბურთულა კი საკმაოდ ფართე. სიბლანტის გამოთვლა ხდება ფორმულით, რომელიც სელიმენტაციის სიჩქარის განტოლებიდან (4.11 – იხ. გვ. 112) გამოდინარებს:

$$\eta = 2r^2(\rho - \rho_0)g/9U \quad (6.5)$$

კაპილარიდან სითხის ჩამოდინების მეთოდი კი ცნობილი სიგრძისა (l) და რადიუსის (r) მქონე კაპილარული მილიდან გარკვეული მოცულობის სითხის ჩამოდინების დროის განსაზღვრას ემყარება. ამ შემთხვევაში სიბლანტე გამოითვლება პუაზელის განტოლებით:

$$\eta = \frac{4\pi r^4 p}{8Vl} [0,1] \tau \quad (6.6)$$

სადაც V გარკვეულ τ დროში ჩამოდინებული სითხის მოცულობაა. სიბლანტის განსაზღვრის მიზნით ფართოდ გამოიყენება ვისკოზიმეტრები (ოსტვალდის, გეპლერის, როტაციული და ა.შ.).

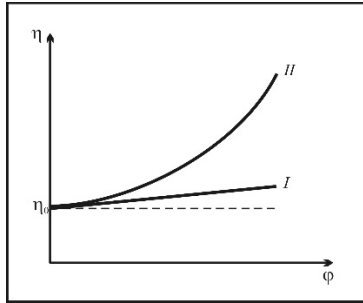
როტაციული ვისკოზიმეტრი შექმნილია *შედოვის* მიერ და წარმოადგენს ორ კოაქსიალურ ცილინდრს, რომელთაგან გარეთა ცილინდრი ელექტრომტორის მეშვეობით მუდმივი სიჩქარით ბრუნავს, ხოლო შიგა ცილინდრი კი წვრილ, დრეკად დაფხეა დაკიდებული და გრეხვის კუთხის ასათვლელი მექანიზმითაა აღჭურვილი. საკვლევი სითხე ცილინდრებს შორის სივრცეში იხსმება. ბრუნვისას გარეთა ცილინდრი თან წარიტაცებს სითხეს, რომელსაც თავის მხრივ ბრუნვით მოძრაობაში მოჰყავს შიგა ცილინდრი და გრეხს მის ძაფს გარკვეული კუთხით მანამ, სანამ გრეხვის ძალის მომენტი არ გაუტოლდება ხახუნის ძალის მომენტს. რადგანაც ძაფი, რომელზეც შიგა ცილინდრი ჰკიდია დრეკადია, მისი გრეხვის კუთხე ყოველთვის საკვლევი სითხის სიბლანტის პროპორციულია. ხელსაწყოს მუდმივების ცნობილი მნიშვნელობებისათვის η -ს ანგარიშობენ ფორმულით, რომელიც გრეხვის კუთხეს აკავშირებს სიბლანტესთან.

ზოლების დინება განსხვავდება დაბალმოლეკულური ნივთიერებების ჭეშმარიტი ხსნარების დინებისაგან. ამის მიზეზი ისაა, რომ ზოლებში შეწონილ მდგომარეობაშია კოლოიდური ნაწილაკები, რომელთა

ზომები სადისპერსიო გარემოს მოლეკულებთან შედარებით მნიშვნელოვნად უფრო დიდია. მათი არსებობა სითხეში ავიწროებს იმ სივრცეს, რომელიც უჭირავს სადისპერსიო გარემოს გამდინარე ნაკადში მოძრაობისას. აქედან გამომდინარე, დინების მართობული მიმართულებით სიჩქარის საშუალო გრადიენტი იზრდება, რის გამოც ზოლის სიბლანტე ყოველთვის რამდენადმე მეტია სადისპერსიო გარემოს სიბლანტეზე.

ზოლები ხასიათდებიან ბევრად უფრო ბლანტი დინებით, მაგრამ თვისებრივად მაინც იმავე კანონებს ემორჩილებიან რასაც სუფთა სადისპერსიო გარემოს ნივთიერება, ამიტომ ნიუტონისა და პუაზეილის კანონები მრავალი კოლოიდური სისტემისთვისაც მართებულია.

დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის გაზრდით ზოლის სიბლანტე იზრდება. ეს კავშირი განზავებული ზოლისათვის გამოისახება *ანშტაინის განტოლებით*:



ნახ. 6.1. სიბლანტის დამოკიდებულება დისპერსული ფაზის კონცენტრაციაზე:
I - არასტრუქტურირებული ზოლებისათვის;
II - სტრუქტურირებული ზოლებისათვის.

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = K\phi \quad (6.7)$$

სადაც η და η_0 კოლოიდური ხსნარისა და სადისპერსიო გარემოს სიბლანტეა, $\phi = V_d/V$ და იგი დისპერსული ფაზის მოცულობითი წილია, K კი მუდმივაა, რომელიც დისპერსული ნაწილაკის ფორმაზეა დამოკიდებული. სფერული ნაწილაკებისათვის $K = 2.5$ და ე.ი.

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\phi) \quad (6.8)$$

ექსპერიმენტურ მონაცემებზე დაყრდნობით ზოგიერთი კოლოიდური სისტემისათვის $\eta = f(\phi)$ -ის ფუნქცია წრფივია (ნახ. 6.1-1). ასეთ სითხეებს *ჩვეულებრივი* ანუ *ნიუტონის სითხეები* ეწოდება.

ანშტაინის განტოლება მართებულია ისეთი კოლოიდური სისტემებისათვის, რომელთა დინება ლამინარულია, ნაწილაკებსა და სითხეს შორის ადგილი არ აქვს სრიალს და ნაწილაკების ზომასადისპერსიო გარემოს მოლეკულების თავისუფალ განარბენთან შედარებით დიდია, მაგრამ მცირეა იმ სივრცესთან შედარებით, რომელშიც სითხე მიედინება. აღნიშნული პირობის დაცვის შემთხვევაში ექსპერიმენტული შემოწმებით (გოგირდის ზოლის, მინის უწყვილესი ნაწილაკების სუსპენზიის, სოკოს სფერული სპორებისათვის) მრავალგზის დადასტურდა, რომ $K = 2.5$. კონცენტრირებულ ზოლებში კი ადგილი აქვს ანშტაინის კანონიდან გადახრას.

6.2. სტრუქტურირებული სისტემები და პლასტიკური სიბლანტე

სტრუქტურირებული სისტემები არ ემორჩილებიან *ნიუტონისა* და *ჰუაზეილის კანონებს*. ეს სითხეში ნაკლებად მტკიცე, მაგრამ ერთიანი სივრცულ-სტრუქტურული ბადის არსებობითაა გამოწვეული, რომელიც სისტემაზე გარკვეული სიდიდის ძალის ზემოქმედებით შეიძლება დაიშალოს.

მოცულობითი სტრუქტურირება კოლოიდურ სისტემაში დინების მრუდის ხასიათსა ცვლის. ამდენად სისტემაზე მოდებულ ძაბვისა და დინების სიჩქარის დამოკიდებულების გამოკვლევა უმრავლეს შემთხვევაში კოლოიდურ სისტემაში ჩამოყალიბებულ სივრცულ სტრუქტურებზე მსჯელობის საფუძველს იძლევა.

ბინგამის (Eugene Cook Bingham) და *შვედოვის* მიერ გამოთქმული მოსაზრების თანახმად სტრუქტურირებულ კოლოიდურ სისტემებში დინება იწყება მხოლოდ მაშინ, როდესაც ძვრის დამაბულობა (τ) გადაჭარბებს რაღაც გარკვეულ მნიშვნელობას (θ), რომელიც აუცილებელია საკვლევი სისტემის სტრუქტურის რღვევისათვის და ამ დროს დაცული უნდა იყოს შემდეგი პირობა - $\tau - \theta > 0$. ასეთ დინებას

ბინგამმა პლასტიკური უწოდა, ხოლო კრიტიკულ დაბვას (θ) კი სტრუქტურირებული სისტემის დენადობის ზღვარი.

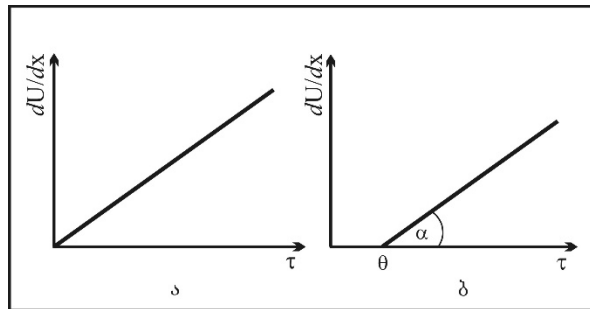
პლასტიკური დინებისათვის ნიუტონის განტოლება იცვლება შედოვ-ბინგამის განტოლებით

$$\tau - \theta = \eta_{\text{პლ}} dU/dx$$

ან

$$\tau = \theta + \eta_{\text{პლ}} dU/dx \quad (6.9)$$

სადაც $\eta_{\text{პლ}}$ სტრუქტურირებული სისტემის პლასტიკური სიბლანტეა.



ნახ. 6.2. სიჩქარის გრადიენტის დამოკიდებულება ძვრის დაბვაზე

ა) ნორმალური და ბ) პლასტიკური დინებისათვის

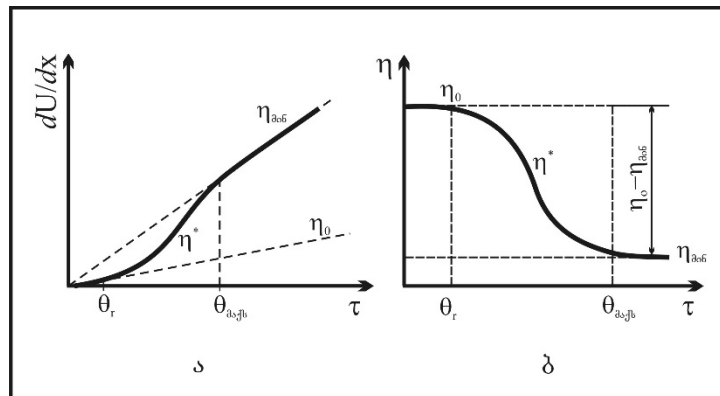
თუ სისტემაში სივრცითი სტრუქტურა არ არის ($\theta=0$), შედოვ-ბინგამის განტოლება გარდაიქმნება ნიუტონის განტოლებად, პლასტიკური სიბლანტე კი სითხის ჭეშმარიტ სიბლანტედ. როგორც კი τ გადააჭარბებს θ -ს, დაიწყება დინება და სიბლანტე იღებს მუდმივ მნიშვნელობას. ასეთ პირობებში სიჩქარის გრადიენტის dU/dx დამოკიდებულება ძვრის დაბვაზე გამოისახება წრფით. ნახაზ 6.2-ბ-ს თანახმად

$$\eta = \frac{\tau - \theta}{dU/dx} = \text{ctg} \alpha \quad (6.10)$$

ბინგამის განტოლება კარგად აღწერს თიხის პასტების, კონსისტენციური საცხების, მინანქრისა და ჭიქურების კონცენტრირებული სუსპენზიების დენადობის მრუდებს. თუმცა სტრუქტურირებული კოლოიდური სისტემების უმრავლესობისათვის ეს დამოკიდებულება გამოისახება მრუდით და არა წრფით. ამ დროს

დენადობის ზღვრის მიღწევის შემდეგ კოლოიდური სისტემის სტრუქტურა ირღვევა არა მყისიერად არამედ ნელ-ნელა, სითხის მოძრაობის სიჩქარის გრადიენტის ცვლილების შესაბამისად, რაც სიბლანტის თანდათანობით შეცვლას იწვევს. ნახაზის მიხედვით შეიძლება განვასხვაოთ ძვრის ძაბვის ორი ძირითადი სიდიდე - θ ძვრის მინიმალური ძაბვა, რომელიც მაქსიმალური სიბლანტის მქონე სტრუქტურირებული სისტემის დინების დასაწყისს შეესაბამება და $\theta_{\text{მ.კ.}}$ რომელიც დენადობის მაქსიმალურ ზღვარია. ამ შემთხვევაში სითხის გადინება ტურბულენტური რეჟიმით მიმდინარეობს, რაც სტრუქტურის მთლიან დაშლას იწვევს. შედეგად კოლოიდური სისტემა ისე გაედინება, როგორც არასტრუქტურირებული, ნიუტონის სითხე - მინიმალური სიბლანტით. **დენადობის ეს ორივე ზღვარი სისტემაში არსებული ყველა სტრუქტურულ-მექანიკური თვისების მასსიათებლს წარმოადგენს.**

სტრუქტურირებული კოლოიდური სისტემების რეოლოგიური თავისებურებანი დეტალურად შესწავლილ იქნა რებინდერისა და მის



ნახ. 6.3. კოლოიდური სისტემების დინების მრუდი (ა) და დინების ეფექტური სიბლანტის დამოკიდებულება ძვრის ძაბვაზე (ბ)

მიმდევართა მიერ. ამ შრომების თანახმად, კოაგულაციურ სტრუქტურებში სითხის ნებისმიერი სიჩქარით მოძრაობისას ერთდროულად მიმდინარეობს ორი ურთიერთსაწინააღმდეგო პროცესი - სტრუქტურის რღვევა და აღდგენა. ამ პროცესებს შორის წონასწორული მდგომარეობის დამყარება ხასიათდება სისტემის ეფექტური სიბლანტით - η^* , რომელიც მცირდება

ძვრის ძაბვის ზრდის შესაბამისად. მცირე ძაბვის დროს ეფექტურ სიბლანტეს მაქსიმალური მნიშვნელობა აქვს (η_0), რომელიც პრაქტიკულად დაუშლელი სტრუქტურის მქონე სითხის სიბლანტის ტოლია. ძვრის ძაბვის დიდი მნიშვნელობისას კი η^* მცირდება ზღვრულ მნიშვნელობამდე - η_{∞} , რომელიც მთლიანად დაშლილი სტრუქტურის მქონე კოლოიდურ სისტემას შეესაბამება.

რეზინდერის მიხედვით $dU/dx - \tau$ მრუდები და სიბლანტის დამოკიდებულება ძვრის ძაბვაზე მოცემულია ნახ. 6.3.-ზე.

სტრუქტურირებული კოლოიდური სისტემების სიბლანტე ძლიერაა დამოკიდებული მისი განსაზღვრის პირობებზე, კერძოდ კი ძვრის სინქარის გრადიენტზე. ამიტომ ამ *სისტემების სიბლანტეთა შედარება მხოლოდ მაშინ გვაძლევს რეალურ სურათს, როდესაც ისინი რეინოლდსის რიცხვის ერთნაირი მნიშვნელობისათვისაა განსაზღვრული.*

6.3. დისპერსული სისტემების კლასიფიკაცია სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების მიხედვით

სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების მრავალსახეობა თავის გამოსახვას პოულობს ბუნებრივ და სინთეზურ მასალებში, რომელთა უმეტესობა დისპერსულ სისტემებს წარმოადგენს. მათში მიმდინარე პროცესების მართვა საჭირო თვისებების მქონე მასალების მიღების შეუზღუდავ შესაძლებლობას იძლევა.

დისპერსულ სისტემებში წარმოქმნილი სტრუქტურები თვისებების მიხედვით რეზინდერმა ორ ძირითად ტიპად დაჰყო: **კონდენსაციურ-კრისტალიზაციური** და **კოაგულაციურ-ტიქსოტროპული**.

კონდენსაციურ-კრისტალიზაციური სტრუქტურების წარმოქმნა შეესაბამება პოტენციალური მრუდის პირველ მინიმუმს, სადაც ნაწილაკებს შორის უშუალო ქიმიური ურთიერთქმედების შედეგად ხისტი მოცულობითი სტრუქტურები წარმოიქმნება. თუ ნაწილაკების კონსისტენცია ამორფული და ფაზარია, მაშინ დისპერსულ სისტემებში წარმოქმნილ სტრუქტურებს *კონდენსაციური ეწოდება*, ხოლო კრისტალური ნაწილაკების უშუალო შეზრდით კი წარმოიქმნება *კრისტალიზაციური სტრუქტურები*. ასეთ დროს ჩამოყალიბებული სტრუქტურების მექანიკური თვისებები თვით ამ ნაწილაკების თვისებებიდან

გამომდინარეობს. კონდენსაციურ-კრისტალიზაციური სტრუქტურები ბზული დისპერსული სისტემებისათვის ანუ მყარი სადისპერსიო გარემოს მქონე სისტემებისთვისაა დამახასიათებელი, რომლებსაც ასეთი სახის სტრუქტურები ერთდროულად სიმტკიცესა და სიმყიფეს აძლევს. მექანიკური დაშლის შემდეგ ასეთი სტრუქტურები თავისით ვეღარ უბრუნდებიან საწყის მდგომარეობას.

კოაგულაციური სტრუქტურები წარმოიქმნება ნაწილაკებს შორის ურთიერთქმედების პოტენციალურ მრუდის მეორე, შორ მინიმუმს შეესაბამება. ნაწილაკების ურთიერთქმედება ვან-დერ-ვაალსის ძალების გავლენით ხდება მათ შორის სადისპერსიო გარემოს თხელი შრის თანაობისას. ამიტომ სივრცითი სტრუქტურული ბაღე არ შეიძლება იყოს ძალიან მტკიცე. ამ სტრუქტურების მექანიკური თვისებები განისაზღვრება არა იმდენად სტრუქტურის წარმომქმნელი ნაწილაკების თვისებებით, რამდენადაც ნაწილაკებს შორის კავშირებისა და მათ შორის მოქცეული სითხის შრის თვისებებებით.

თხევადი სადისპერსიო გარემოს მქონე კოაგულაციური სტრუქტურების სპეციფიკურ თვისებად *ტიქსოტროპია* ითვლება. ბერძნულიდან თარგმნით “ტიქსო” – შეხება, “ტროპე”- ცვლილება ანუ გარკვეული მექანიკური ზემოქმედებით სტრუქტურის რღვევის შემდეგ მისი კვლავ აღდგენის უნარი. სხვაგვარად რომ ვთქვათ ტიქსოტროპია გელის ზოლში იზოთერმული შექცევადი გარდაქმნის უნარი. ე.ი. **ტიქსოტროპიის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ გარე მექანიკური ზემოქმედების ან ბროუნის მოძრაობისას ნაწილაკთა დაჯახებების მექანიკური ზემოქმედებით მათ შორის დარღვეული კავშირები გარკვეული დროის შემდეგ კვლავ აღდგებიან.**

ტიქსოტროპიის მოვლენები ხშირად გვხვდება ბუნებაში. ამ უნარს ამჟღავნებს ზოგიერთი გრუნტი (მეწყერი, მცურავი ქანი). იგი დამახასიათებელია ცოცხალი ორგანიზმების უჯრედების პროტოპლაზმისათვის. ტიქსოტროპიისადმი უნარს ხშირად იყენებენ ტექნიკაში. მაგალითად, ნავთობის ჭაბურღილების ბურღვისას თიხის თხელ სუსპენზიებს ტუმბავენ ჭაბურღილებში და რეცხავენ მას მთის ქანების წვრილი ნაწილაკებისაგან. ამ ხსნარების ტიქსოტროპული თვისების წყალობით თავიდან იცილებენ ქანების ნაწილაკების ჭაბურღილში დაღექვასა და საბურღი ინსტრუმენტის ჩაჭედვას. ტიქსოტროპიული სისტემების მაგალითია ჩვეულებრივი ზეთიანი საღებრები. მექანიკური

მორევის შემდეგ შესაძლებელია მათი დატანა ვერტიკალურ ზედაპირზე. მათი ტიქსოტროპიული თვისების გამო ხდება სტრუქტურის სწრაფი აღდგენა, რის გამოც საღებავი ზედაპირიდან არ ჩამოიღვენთება.

კოაგულაციური სტრუქტურების მქონე სისტემებს ახასიათებს ცოცხადობა ანუ დინებისას სივრცითი სტრუქტურული ბადის პრაქტიკულად შეუმჩნეველი დარღვევის გარეშე მნიშვნელოვანი ნარჩენი დეფორმაციის ნელი განვითარების უნარი. კოლოიდური *სისტემის ცოცვა დასაფარ ზედაპირზე განპირობებულია მაღალი სიბლანტითა (სტრუქტურული ბადის უმნიშვნელო დაშლის გამო) და დინების საკმაოდ მცირე სიჩქარით*. დიდი სიჩქარით დინების დროს ამ სისტემებში ხდება სტრუქტურის მნიშვნელოვანი დაშლა, რადგან ნაწილაკებს შორის კავშირები ვეღარ ასწრებს აღდგენას. ამ დროს სტრუქტურის დაშლის სიჩქარე მისი აღდგენის სიჩქარეს აჭარბებს, რაც იწვევს სიბლანტის შემცირებას და ხდება დასაფარი ზედაპირიდან საღებბრის არა ცოცვა, არამედ მისი სრულად ჩამოღვრა.

რეალური სხეულები სხვადასხვა სახის სტრუქტურებით ხასიათდება. როგორც წესი, კონდესაციურ-კრისტალიზაციური სტრუქტურების მქონე მასალები და მათგან მიღებული ნაკეთობები მყარ სხეულებს წარმოადგენენ (ლითონები, ნაღობები, კერამიკა, მინანქრის საფარები, ბეტონი და სხვა), ნელელეული და შუალეული პროდუქტები კი უმეტესწილად კოაგულაციური სტრუქტურების მქონე თხევადის ან მყარისმაგვარი სისტემებია. მათგან მასალებისა და ნაკეთობების დამზადების პროცესში ხდება კოაგულაციური სტრუქტურებიდან კონდენსაციურ-კრისტალიზაციურში გადასვლა. *კოლოიდურ სტრუქტურათა ასეთი კლასიფიკაცია სხეულების მექანიკური თვისებების მათ აღნაგობასთან დაკავშირების საშუალებას იძლევა.*

რეოლოგიური თვისებების მიხედვით არსებობს სხეულთა კლასიფიკაცია, რომლის თანახმადაც ყველა რეალური სისტემა შეიძლება დავეყოთ სითხისმაგვარ ($\tau=0$) და მყარისმაგვარ ($\tau>0$) სისტემებად. თავის მხრივ სითხისმაგვარი სისტემები იყოფა *ნიუტონის* და *არანიუტონის ტიპის* სითხეებად. *ნიუტონის სითხეები ეწოდება ისეთ სითხეებს, რომელთა სიბლანტე ძვრის ძაბვაზე არ არის დამოკიდებული და მუდმივ სიდიდეს წარმოადგენს (ნიუტონის კანონი). არანიუტონის სითხეები არ ემორჩილებიან ნიუტონის კანონს, მათი სიბლანტე დამოკიდებულია ძვრის*

ძატვაზე. ეს სითხეები იყოფა *სტაციონარულ* და *არასტაციონარულ* სითხეებად. სტაციონარული სითხეების რეოლოგიური თვისებები დროში არ იცვლება, არასტაციონარულისთვის კი ეს თვისებები დამოკიდებულია დროზე.

სითხისმაგვარი და მყარისმაგვარი სხეულები ერთმანეთისაგან არა მარტო დენადობის ზღვრის არსებობით ან არარსებობით განსხვავდებიან, არამედ დეფორმაციისადმი განსხვავებული ქცევით. *სტრუქტურირებული სითხეებისათვის დამახასიათებელია დატვირთვის ზრდით ნიუტონურ დინებაში გადასვლა, რაც მათი სტრუქტურის მთლიან დაშლას შეესაბამება. მყარისმაგვარი სხეულების დატვირთვის გაზრდით კი ხდება მათი მექანიკური მთლიანობის დარღვევა და შეუსქვევადი დაშლა.*

კოაგულაციური სტრუქტურების შემცველი სისტემები, როგორც წესი, მცირე სიმტკიცით, პლასტიკურობითა და გარკვეული ელასტიურობით ხასიათდებიან. ასეთი სისტემებისათვის ხშირად დამახასიათებელია *სინერეზისის* მოვლენა. *სინერეზისი გელისაგან საღისპერსიო გარემოს ნივთიერების ნაწილის თავისთავადი გამოყოფაა, რომელიც მისი მოცულობის (ზომის) შემცირებით მიმდინარეობს.* სინერეზისის მიზეზი იმაში მდგომარეობს, რომ გელის წარმოქმნისას სტრუქტურის ელემენტებს შორის კავშირების შედარებით მცირე რაოდენობა წარმოიქმნება. თბური მოძრაობისას ნაწილაკების გადაჯგუფების შედეგად კონტაქტების რიცხვი იზრდება, რაც იწვევს გელის შეკუმშვას და მისგან საღისპერსიო გარემოს გამოდევნას. ზოგჯერ შესაძლებელია კრისტალიზაციური ხიდების წარმოიქმნა, რომლებიც აერთებენ ნაწილაკებს. ზღვრულ პირობებში ნაწილაკთა ასეთმა შეზრდის პროცესმა შეიძლება მონოლითური მთლიანი სხეულის წარმოქმნამდე მიგვიყვანოს. მაგალითად, გეოლოგიური ეპოქების განმავლობაში ბუნებაში მიმდინარეობდა შემდეგი პროცესები:

SiO₂ (ზოლი) → სილიკაგელი → ოპალი → ქლოცედონი → კვარცი

სინერეზისზე დადებითად მოქმედებს ყველა ის ფაქტორი, რომელიც კოაგულაციას უწყობს ხელს, სახელდობრ - ელექტროლიტის კონცენტრაციის გაზრდა, ტემპერატურის აწევა, სისტემაში დესოლვატაციის გამოძწვევი ნივთიერების შეტანა. სინერეზისს ხელს უწყობს კოაგულაციური სტრუქტურების ელემენტების ძვრადობა, მოქნილობა და ა.შ.

კოაგულაციური სტრუქტურების მქონე სისტემებისათვის დამახასიათებელია აგრეთვე ის ფაქტი, რომ სადისპერსიო გარემოს გამოშრობით მიღებულ მშრალ გელს კვლავ შეუძლია ამა თუ იმ ხარისხით სითხის შთანთქმა. *მშრალი გელით (ქსეროგელით) სითხის შთანთქმის განპირობებულია როგორც მარტივი კაპილარული შეწოვით, ისე გელის სტრუქტურის ელემენტებს შორის გამოხდის წნევის აღძვრის გამო მათი სტრუქტურული ერთეულების ურთიერთ დაშორებითა და გამოთავისუფლებული ადგილის სადისპერსიო გარემოთი შევსებით.* ასეთ შემთხვევაში ადგილი აქვს ქსეროგელის გაჯირჯევას. სრულიად ნათელია, რომ **გაჯირჯება სინერჯისის შებრუნებული პროცესია**, თუმცა იმის გამო, რომ ლიოფობურ სისტემებში სტრუქტურების წარმოქმნისას ნაწილაკთა შორის კონტაქტის ადგილები საკმაოდ მტკიცეა, ისინი უმნიშვნელოდ ჯირჯდება. მაღალმოლეკულური ნივთიერებებში კი ეს თვისება პირიქით, ძლიერაა გამოხატული.

VI თავის ძირითადი დასკვნები

1. კოლოიდური და მიკროჰეტეროგენული სისტემები *თავისუფალ და ბმულ დისპერსულ სისტემებად* იყოფა.
 - თავისუფალდისპერსულ სისტემებში ფაზის ნაწილაკები ადვილად გადაადგილდებიან სადისპერსიო არეში (ზოლები, განზავებული სუსპენზიები და ემულსიები).
 - ბმულ დისპერსიულ სისტემებში კი ნაწილაკთა შორის სტრუქტურირებული ბადის წარმოქმნის გამო შეუძლებელია მათი თავისუფალი გადაადგილება.

კოლოიდურ სისტემებში კონცენტრაციის ზრდის შესაბამისად ხდება მოცულობითი სტრუქტურების წარმოქმნა და დისპერსული ფაზის მდგომარეობა ზოლების გავლით გელებად მიდის. ეს სისტემებს გარკვეულ მექანიკურ თვისებებს აძლევს, როგორცაა სიბლანტე, პლასტიკურობა, დრეკადობა, სიმტკიცე. ამ თვისებებს *სტრუქტურულ-მექანიკური ანუ რეოლოგიური თვისებები* ეწოდება;
2. იდეალურად ბლანტი სხეულების (სითხეების) დინება *ნიუტონის კანონს* ემორჩილება, რომლის თანახმად

$$F = \eta S \frac{dU}{dx}$$

3. ზოლის სიბლანტე დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება. ეს კავშირი განზავებული ზოლებისათვის *ანშტაინის განტოლებით* აღიწერება

$$(\eta - \eta_0) / \eta_0 = K\varphi$$

3. სტრუქტურირებული სითხეების დინება კარგად აღიწერება *ბინგამის განტოლებით*

$$\eta = \frac{\tau - \theta}{dU/dx} = \text{ctg } \alpha$$

5. დისპერსული სისტემები სტრუქტურული თვისებების მიხედვით რეზინდერმა ორ ძირითად ტიპად დაჰყო: *კონდენსაციურ-კრისტალიზაციური* და *კოაგულაციურ-ტიქსოტროპული*;

6. თხევადი სადისპერსიო გარემოს მქონე კოაგულაციური სტრუქტურების სპეციფიკურ თვისებად *ტიქსოტროპია* ითვლება, ანუ გარკვეული მექანიკური ზემოქმედების გამო სტრუქტურის რღვევის შემდეგ მისი კვლავ აღდგენის უნარი. სხვაგვარად, გელის ზოლში იზოთერმულად შექცევადი გარდაქმნის უნარი. ტიქსოტროპიის არსი იმაში მდგომარეობს, რომ ბროუნის მოძრაობისას მექანიკური ზემოქმედებით დარღვეული ნაწილაკებს შორის მომქმედი კავშირები კვლავ აღდგება მათი შემდგომი ეფექტური დაჯახებებისას;

7. კოლოიდურ სტრუქტურათა ასეთი კლასიფიკაცია სხეულების მექანიკური თვისებების მათ აღნაგობასთან დაკავშირების საშუალებას იძლევა;

8. *სინერჯისი* გელისაგან სადისპერსიო გარემოს თავისთავადი გამოყოფაა, რომელიც მისი მოცულობის (ზომის) შემცირებით მიმდინარეობს. მშრალი გელით (*ქსეროგელით*) სითხის შთანთქმა განპირობებულია როგორც მარტივი კაპილარული შეწოვით, ისე გელის სტრუქტურის ელემენტებს შორის გამაბობი წნევის აღძვრის გამო მათი სტრუქტურული ერთეულების ურთიერთ დაშორებითა და გამოთავისუფლებული ადგილის სადისპერსიო გარემოთი შევსებით. ასეთ შემთხვევაში ადგილი აქვს

ქსეროგელის გაჯირჯევას. სრულიად ნათელია, რომ გაჯირჯევა სინერჯისის შებრუნებული პროცესია, თუმცა იმის გამო, რომ ლიოფობურ სისტემებში სტრუქტურების წარმოქმნისას ნაწილაკთა შორის წარმოქმნილი კონტაქტის ადგილები საკმაოდ მტკიცეა, ისინი უმნიშვნელოდ ჯირჯევა, მაღალმოლეკულური ნივთიერებებში კი ეს თვისება პირიქით, ძლიერაა გამოხატული.

7. კოლოიდური სისტემების ძირითადი სახესხვაობანი

დისპერსული სისტემების კლასიფიკაციიდან გამომდინარე, საქმე გვაქვს მათ მრავალსახეობასთან, რომელთა ძირითად ფიზიკო-ქიმიურ თვისებებს მოცემულ თავში შევისწავლით.

7.1. ქაფები

ქაფი თავისუფალდისპერსიული სისტემაა, რომელიც შედგება აირადი დისპერსული ფაზისა და თხევადი სადისპერსიო გარემოსაგან. ქაფი წარმოადგენს შედარებით უხემ, მაღალკონცენტრირებული აირის (ჩვეულებრივ ჰაერის) დისპერსიას სითხეში, სადაც ჰაერის ბუშტების ზომა რამდენიმე მილიმეტრის, ზოგჯერ სანტიმეტრის რიგისაა. აირადი ფაზის სიჭარბისა და ბუშტების ურთიერთდაწოლით ქაფში მათ პოლიედრული უჯრედის ფორმა აქვთ, რომლის კედლები წარმოადგენს სადისპერსიო გარემოს ძალიან თხელ აპკს. ქაფის აპკების ზედაპირები ხშირად ინტერფერენციულ თვისებებს ამჟღავნებენ, რაც იმის მაუწყებელია, რომ მათი სისქე სინათლის ტალღის სიგრძის თანაზომიერია.

ქაფი შეიძლება მივიღოთ როგორც *დისპერგაციის*, ისევე *კონდენსაციის* მეთოდით. *დისპერგაციის მეთოდით ქაფი მიიღება წვრილი ნაზვრეტიდან სითხეში გაზის ბარბოტაჟისას, როცა აირის ჭავლი იშლება ბუშტების წარმოქმნით.* ქაფი წარმოიქმნება აირის მექანიკური შერევით სითხესთან, რომელსაც ადგილი აქვს მაგალითად, ფლოტაციის დროს, რეცხვისას და ა.შ. *კონდენსაციური მეთოდით* ქაფი მიიღება სისტემაში ახალი აირადი ფაზის ბუშტების სახით წარმოქმნისას. ბუშტები ან ქიმიური რეაქციის შედეგად

გამოიყოფა სარეაქციო არიდან, ან კიდევ წნევის შემცირებისა და ტემპერატურის გაზრდისას სითხიდან გახსნილი აირის გამოყოფით. კონდენსაციური მეთოდის მაგალითია ქაფის წარმოქმნა ქაფიანი ცეცხლმაქრობების გამოყენებისას, გაზიან სასმელებში, რომლებიც გაჯერებულია ნახშირორჟანგით და ა.შ.

ქაფის მიღება შეიძლება ჰაერზე სითხის შენჯღრევისას. სუფთა სითხეში ქაფი ძალიან უმდგრადია და იგი შეიძლება არსებობდეს დინამიკურ რეჟიმში ანუ როდესაც ბუშტების წარმოქმნის სიჩქარე მისი დაშლის სიჩქარის ტოლია. იდეალურად სუფთა სითხის აქაფება ხდება მასში აირის $0,7-1,3$ მ/წმ სიჩქარით გატარებისას. ასეთ სითხეებში აირის სიჩქარის შემცირება ქაფის მყისიერ გაქრობას იწვევს. ამიტომ სტატიკურ პირობებში ქაფის მისაღებად საჭიროა სპეციალური სტაბილიზატორები, რომლებსაც *ქაფწარმომქმნელები* ეწოდება. მათ ტიპზე დამოკიდებულებით ქაფი შეიძლება არსებობდეს რამდენიმე წუთიდან რამდენიმე საათამდე. ქაფწარმომქმნელების განსხვავება მულავენდება არა მარტო ქაფის მდგრადობაში, არამედ მასზე ქაფწარმომქმნელის კონცენტრაციის გავლენაში.

ქაფის მდგრადობაზე ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების გავლენის შესწავლით დადგინდა, რომ *დაბალმოლეკულური სპირტებისა და ცხიმოვანი მჟავების ქაფების მაქსიმალურ მდგრადობას შეესაბამება მათი გარკვეული კონცენტრაცია, რომელიც ამ ნივთიერებათა ჰომოლოგიურ მწკრივში ნახშირბადის ატომების რიცხვის ზრდის შესაბამისად მცირდება*. ამათგან განსხვავებით, ქაფწარმომქმნელების მეორე ჯგუფი - საპნები, გლიკოზიდები, საპონინი და ცილები ხელს უწყობს ქაფის წარმოქმნას წყალხსნარებში, რომელთა მდგრადობა კონცენტრაციის გაზრდით განუწყვეტლივ იზრდება.

ქაფში ფაზების შეფარდებითი შემცველობა ხასიათდება მისი *ჯერადობით (K)*. *ჯერადობა არის ქაფის მოცულობის ფარდობა სითხის იმ მოცულობასთან, რომელსაც ქაფი შეიცავს*. ჯერადობა შეიძლება შეფასდეს ქაფის სიმკვრივით ($d_{\text{ქაფ}}$). თუ აირის სიმკვრივეს უგულებელვყოფთ, ქაფის სიმკვრივე შეიძლება გამოითვალოს ფორმულით

$$d_{\text{ქაფ}} = \frac{V_{\text{სითხ}}}{Sh} d_{\text{სითხ}} \quad (7.1)$$

სადაც $V_{\text{სითხ}}$ სითხის მოცულობაა, რომლისგანაც წარმოიქმნება ქაფი, S ქაფის სვეტის კვეთის ფართობი, h ქაფის სვეტის სიმაღლე, $d_{\text{სითხ}}$ კი სითხის სიმკვრივეა. ქაფის ჯერადობა შეიძლება გამოითვალოს შემდეგი ფორმულით:

$$K = \frac{Sh}{V_{\text{სითხ}}} = \frac{d_{\text{სითხ}}}{d_{\text{ქაფ}}} \quad (7.2)$$

ქაფის ჯერადობა განსაზღვრავს მის სტრუქტურას. როდესაც $K=10 \div 20$, აირის ბუშტებს სფეროს ფორმა აქვს. როდესაც K აღწევს რამოდენიმე ათეულს ან ასეულს, ბუშტები წარმოიქმნიან მრავალწახნაგა უჯრედებს, რომლებიც ერთმანეთისაგან გამოყოფილია სითხის თხელი აპკით. ასეთი აპკების თვისება ქაფის თვისებებს განსაზღვრავენ. ამასთან დაკავშირებით ტარდება მრავალრიცხოვანი გამოკვლევები მრგვალი გამტარის კარკასზე გადაჭიმული თავისუფალი აპკებისა, რომელსაც ორმხრივი აპკი ეწოდება. მათი თვისებები დამოკიდებულია აღსორბციული შრეების მდგომარეობაზე, რომელთა შორის მოთავსებულია აპკთაშორისი სითხე. ამ აპკებში აღსორბციული შრეების სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების მახასიათებელია ზედაპირული სიბლანტე, რომელიც ჩვეულებრივი მონოშრის სიბლანტის ანალოგიურია.

ორმხრივ აპკებში აღსორბციული შრეების სტრუქტურულ-მექანიკური მახასიათებლების შესწავლის ზუსტი მეთოდით დადგინდა, რომ ქაფის მდგრადობა ამ შრეების მაღალი ზედაპირული სიბლანტითაა განპირობებული.

უჯრედოვანი სტრუქტურის მქონე ქაფის თავისებურება არის სითხის სიმრუდის მკვეთრი განსხვავება აპკის იმ ადგილში, სადაც სამი აპკი იყრის თავს. ამ ადგილს *პლატოს უბანი* ეწოდება.

როგორც ვიცით, სითხის ჰიდროსტატიკური წნევა მით ნაკლებია, რაც უფრო მეტია მისი ზედაპირის სიმრუდე. ამიტომ სითხე გამოედინება აკიდან პლატოს უბანიდან რის გამოც აკი უფრო თხელი ხდება. სიმძიმის ძალის გავლენით სითხე ჩამოედინება ქვევით. ქაფის მდგრადობა პლატოს მიხედვით იმით აიხსნება, რომ სიბლანტის ეფექტის შედეგად აკი ნელ-ნელა თხელდება. ეს წარმოდგენები განვითარებულ იქნა რებინდერის მიერ ქაფწარმოქმნისათვის საპნების, ცილისა და საპონინის ხსნარებში, რომლის თანახმად აკში წარმოქმნილი სტრუქტურა ხელს უშლის აკის დაშლას.

ქაფწარმოქმნელები განსხვავდებიან მასტრუქტურირებელი მოქმედებით. დაბალი მოლეკულური წონის მქონე ნივთიერებების (სპირტები, მჟავები, ამინები, ფენოლები და სხვა) ხსნარებში პრაქტიკულად არ ხდება სტრუქტურების წარმოქმნა, ხოლო აკთაშორისი სითხე ჩქარა გამოედინება. საპნები, სინთეზური ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებები, ცილები და სხვა წყალში ხსნადი მაღალმოლეკულური ნაერთები წარმოქმნიან ქაფს, რომლიდანაც დროის გარკვეულ მომენტამდე სითხის გამოედინება მკვეთრად შეწყვეტილი. ასეთ სისტემებში წარმოქმნილი ქაფის სტრუქტურული კარკასი უზრუნველყოფს ქაფის მდგრადობას.

დერიაგინის თერმოდინამიკური თეორიის თანახმად აკის ხანგრძლივად არსებობა აიხსნება მაღალი ენერგეტიკული ბარიერით, რომელიც აკის დარღვევის შემდეგ ყოფს მის შედარებით მდგრად მეტასტაბილური წონასწორობის მდგომარეობას სისტემის აბსოლუტურად მდგრადი მდგომარეობისაგან. ბარიერის წარმოქმნის ერთ-ერთი მიზეზი კი გამჟობი წნევაა.

ქაფის სტაბილურობის საზომად ცალკეული ბუშტის სიცოცხლის ხანგრძლივობას ან ცილინდრში სითხის ფენაში აირის

ჩაბერვის გზით წარმოქმნილი ქაფის ცალკეული ნაწილის დაშლის დროს იყენებენ.

ქაფწარმოქმნის პროცესების გამოყენება შესაძლებელი გახდა მაღალფოროვანი სამშენებლო და თერმოსაიზოლაციო მასალების (ქაფბეტონი, ქაფმინა), პლასტიკური მასების (პენოპლასტი) წარმოებაში, სასარგებლო წიაღისეულის გამდიდრებისას (ქაფიანი ფლოტაცია) და ა.შ.

რიგ შემთხვევებში ქაფწარმოქმნა არსასურველი პროცესია. ორთქლის მანქანის ქვაბებში წარმოქმნილ ქაფს შეუძლია დაარღვიოს თბონერგეტიკული დანადგარების მუშაობა. ქაფი ქრება სითხეში ისეთი ნივთიერების შეტანით, რომელიც უფრო მეტი ზედაპირული აქტიურობის გამო აღსორბციული შრიდან ქაფწარმოქმნელს გამოადევებს. ქაფი შეიძლება დაიშალოს აგრეთვე მექანიკური გზით - ჰაერის ჭავლით ან აკუსტიკური რხევებით.

7.2. აეროზოლები

კოლოიდურ სისტემას აირადი სადისპერსიო გარემოთი აეროზოლი ეწოდება. ლიოზოლისაგან აეროზოლის განსხვავება განპირობებულია სადისპერსიო გარემოს გაუხშობით და შესაბამისად მცირე სიბლანტით, რაც ხელს უწყობს საკვლევ სისტემაში ბროუნის მოძრაობის ინტენსიურობისა და სელიმენტაციის სიჩქარის ზრდას. გარდა ამისა, აირად ფაზაში არ მიმდინარეობს ელექტროლიტური დისოციაციის პროცესი რის გამოც ნაწილაკების გარშემო არ ხდება ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნა.

აეროზოლების კლასიფიკაციას ახდენენ დისპერსული ფაზის აგრეგატული მდგომარეობისა და ძილების მეთოდების მიხედვით. პირველი ნიშნის შესაბამისად ბუნებაში არსებობს აეროზოლების ორი ჯგუფი *კვამლი* და *ნისლი*. *ნისლი* - თხევადი დისპერსიული ფაზის შემცველი აეროზოლი, *კვამლი* - მყარი ფაზის შემცველი. ამ კლასიფიკაციის

მიხედვით კვამლს მიეკუთვნება მტვერი - უფრო მსხვილი მყარი ნაწილაკების შემცველი სისტემა.

კვამლი, რომელშიც დისპერსული ფაზის ნაწილაკებზე ატმოსფეროდან ტენის მნიშვნელოვანი რაოდენობაა აღსორბირებული, წარმოადგენს ერთდროულად კვამლსაც და ნისლსაც. ასეთი სისტემები ხშირად წარმოიქმნება დიდი სამრეწველო ქალაქების თავზე. მას *სმოგი* ეწოდება (ინგლისურიდან smoke – კვამლი, fog - ნისლი).

დისპერსულობის მიხედვით მყარი დისპერსული ფაზის მქონე აეროზოლები იყოფა - კვამლად, რომელშიც ნაწილაკების ზომა 10^{-7} - 10^{-3} სმ-ია და *მტვერად*, რომელშიც ნაწილაკების ზომა $> 10^{-3}$ სმ. ნისლში ნაწილაკების (წვეთების) ზომა 10^{-5} ÷ 10^{-3} სმ-ს შეესაბამება.

წარმოქმნის ან მიღების ხერხების მიხედვით გვაქვს *დისპერგაციული* და *კონდენსაციური აეროზოლები*. *დისპერგაციული აეროზოლები მიიღება სადისპერსიო გარემოში დისპერსული ფაზის ნივთიერების დისპერგაციით (დაქუცმაცებით ან გაფრქვევით). ამ გზით მიღებული სისტემები საკმაოდ მსხვილ ნაწილაკებს შეიცავს და როგორც წესი პოლიდისპერსულნი არიან. კონდენსაციის მეთოდით აეროზოლები მიიღება ან გადაჯერებული ორთქლიდან ან ქიმიური რეაქციების შედეგად.*

აეროზოლებში ნაწილაკთა ფორმა დამოკიდებულია დისპერსული ფაზის აგრეგატულ მდგომარეობაზე. ნისლში ნაწილაკები უმეტესად სფეროსებრია, მტვერში მათ სხვადასხვაგვარი ფორმა აქვს (ნებისმიერი, ფირფიტისებრი, ვარსკვლავისებრი და ა.შ.). კვამლში კი ნაწილაკები დიდი ზომის რთულ აგრეგატებს წარმოქმნიან.

ნაწილაკთა ფორმისა და ზომის განსაზღვრა აეროზოლებში მიკროსკოპით, ულტრამიკროსკოპით ან ელექტრონული მიკროსკოპით ხდება. აეროზოლების ოპტიკური თვისებები იმავე კანონზომიერებებს ემორჩილებიან რასაც ლიოზოლები, თუმცა დისპერსული ფაზისა და გარემოს სიმკვრივების განსხვავების გამო მათი გარდატეხის მაჩვენებლებიც განსხვავებულია და სხვა ოპტიკური თვისებებიც. აეროზოლები შედარებით დიდი გაუნშობის გამო ხასიათდებიან სადისპერსიო გარემოს მცირე სიბლანტით, რაც მათ მოლეკულურ-კინეტიკურ თვისებებზეც აისახება.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ შეუძლებელია აეროზოლებში ნაწილაკის გარშემო ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნა. მიუხედავად ამისა, მათ განსაზღვრულ პირობებში გააჩნიათ მუხტი, რომლის წარმოქმნა

დაკავშირებულია ნაწილაკებს შორის კონტაქტის წარმოქმნასა და მათ შემდგომ რღვევასთან ან ნაწილაკის ზედაპირზე აირიდან იონების ადსორბციასთან ანუ ნაწილაკის ზედაპირული მუხტი შემთხვევითია, ხოლო მისი სიდიდე და ნიშანი კი დამოკიდებულია აეროზოლის წარმოქმნის მეთოდებზე. ერთნაირი ზომისა და შედგენილობის ნაწილაკებს შეიძლება გააჩნდეთ სიდიდით (ზოგჯერ ნიშნითაც) სხვადასხვა მუხტი, რომლის ცვლილება დროში სრულიად შემთხვევით ხასიათს ატარებს. ამიტომ აეროზოლის ნაწილაკების ელექტროლი მდგომარეობა შეიძლება მხოლოდ სტატისტიკური მეთოდით დახასიათდეს. ნაწილაკზე მუხტის სიდიდე მით მეტია, რაც მეტია მისი ზომა. პრაქტიკიდან გამოძიწარე დადგენილია, რომ ლითონებისა და მათი ოქსიდების აეროზოლებში ნაწილაკები დადებითადაა დამუხტული, ხოლო არაღლითონების ნაწილაკები - უარყოფითად.

აეროზოლების ელექტრულ თვისებებთან დაკავშირებულ მოვლენებს დიდი პრაქტიკული მნიშვნელობა აქვს. აეროზოლების ნაწილაკების მოძრაობა და დალექვა ჭექა-ქუხილის მიზეზს წარმოადგენს. ის ხელს უშლის აგრეთვე მართვისა და დაკვირვების ხელსაწყოების მუშაობას.

ძალიან მნიშვნელოვან ამოცანას წარმოადგენს აეროზოლების დაშლა. პრობლემა აქტუალურია კვამლის და აგრეთვე სხვადასხვა საწარმოო პროცესებისა და მშენებლობებისას წარმოქმნილი მტვრის წინააღმდეგ პრაქტიკული ბრძოლის თვალსაზრისითაც. ეს ღონისძიებები ხორციელდება სხვადასხვა მეთოდის გამოყენებით. მათი მრავალსახეობის მიუხედავად, ყველა მეთოდში შეიძლება გამოიყოს ორი ძირითადი სტადია:

- დისპერსული ფაზის ნაწილაკების დაჭერა;
- სადისპერსიო გარემოდან მათი გამოყოფა (უმეტეს შემთხვევაში ჰაერიდან) და ამ გარემოში მათი კვლავ მოხვედრის თავიდან აცილება.

აეროზოლების დალექვისათვის უმეტესად გამოიყენება ინერციული და ელექტროსტატიკური ძალები. შესაბამისად, მეთოდებს ეწოდება ინერციული და ელექტროსტატიკური.

7.3. სუსპენზიები

სუსპენზია სითხეში შეწონილი მყარი დისპერსული ფაზაა. მას უდიდესი მნიშვნელობა აქვს ბუნებასა და ტექნიკაში. ტენის

საკმაო შემცველობისას სუსპენზიებს მიეკუთვნება ნიადაგი და გრუნტი, კერამიკული ნაკეთობებისათვის გამოყენებული თიხის ცომი, ცემენტისა და კირის ხსნარები, რომლებიც სამშენებლო საქმეში გამოიყენება, მინანქრის და კერამიკული ჭიქურების შლიკერები და ა.შ. სუსპენზიებს წარმოადგენს ორგანულ გარემოში შეწონილი პიგმენტები, რომლებიც ზეთიანი საღებრებისა და ფერადი ლაქების სახით გამოიყენება. ქიმიურ წარმოებაში მარილების წვრილკრისტალურ მდგომარეობაში მიღებისას სუსპენზიებთან გვაქვს საქმე.

სუსპენზიებს მთელი რიგი საერთო თვისებები აქვს ფხვნილებთან. ისინი მსგავსნი არიან დისპერსულობის მიხედვით. ფხვნილის თხევად სადისპერსიო გარემოში ჩაყრითა და შენჯღრევით *სუსპენზია* მიიღება, ხოლო სუსპენზიის გამოშრობით კი კვლავ *ფხვნილი*. კოცენტრირებულ სუსპენზიებს პასტები, პულპები, შლამები და შლიკერები ეწოდება.

დისპერსულობის მიხედვით სუსპენზიები იყოფიან უხემ (ნაწილაკების დიამეტრი 100 მკმ-ზე მეტი), წვრილ (100 ÷ 5 მკმ-დე) და მღვრიე (0,5 ÷ 100 ნმ-დე) სისტემებად.

რადგან სუსპენზიებში ნაწილაკების ზომა ზოლებთან შედარებით ბევრად უფრო მეტია, ამიტომ ისინი სელიმენტაციურად არამდგრადი სისტემებია. გარდა ამისა სელიმენტაციურ მდგრადობას ამცირებს სისტემის სიბლანტის სიმცირე და დისპერსული ფაზის სიმკვრივესთან შედარებით სადისპერსიო გარემოს სიმკვრივის დიდი სხვაობა. ამავე მიზეზებით სუსპენზიებს არ ახასიათებთ ოსმოსურ წნევა, ბროუნის მოძრაობაში ჩართულობა და დიფუზიის უნარი.

სუსპენზიები ერთდროულად მთანთქვევნი და განაბნევენი სინათლის სხივებს. თუმცა მათი ნაწილაკები კოლოიდურ ნაწილაკებზე ზომით მეტია, მაგრამ ზოლებისაგან განსხვავებით სუსპენზიები ასეთ თვისებებს არა მარტო გვერდითი განათებისას, არამედ გამავალ სინათლეზეც კი ამჟღავნებს.

აგრეგატული მდგრადობის მიხედვით სუსპენზიებს ბევრი საერთო აქვს ზოლებთან. სუსპენზიის ნაწილაკებს, ისევე როგორც ლიოფობური კოლოიდური სისტემების ნაწილაკებს ზედაპირზე ორმაგი ელექტრული შრე ან სოლვატური გარსი აკრავს. სუსპენზიის ნაწილაკების ელექტროკინეტიკური პოტენციალი (ξ)

შეიძლება განსაზღვრულ იქნას *მაკრო და მიკრო ელექტროფორეზით*, მისი მნიშვნელობა იგივე რიგისაა, როგორც კოლოიდური სისტემების ნაწილაკებისა. ელექტროლიტების ზემოქმედებისას სუსპენზიები კოაგულაციას განიცდიან. განსაზღვრულ პირობებში სუსპენზიებში წარმოიქმნება სივრცითი კოაგულაციური სტრუქტურები, რომლებსთვისაც *სინერეზისის* მოვლენაა დამახასიათებელი. ხოლო რაც შეეხება *ტიქსოტროპულ მოვლენას*, შესაბამისი პირობების შექმნის შემთხვევაში იგი სუსპენზიებში გაცილებით უფრო ძლიერაა გამოხატული ვიდრე ლიოფობურ ზოლებში.

სუსპენზიებისათვის დამახასიათებელია ზოგიერთი ისეთი თვისება, რომელიც სხვა კოლოიდურ სისტემებს არ გააჩნია. მაგალითად *ფილტრაცია* და *კოლმატაცია*.

სუსპენზიების ფილტრაცია ნაწილაკების დისპერსულობითა და აგრეგაციის ხარისხით, აგრეთვე კოაგულაციური სტრუქტურების წარმოქმნითა და გაფილტრულ ნალექში მათი თვითგამკვრივების უნარით განისაზღვრება. ამიტომ ფილტრაცია რთული ფიზიკო-ქიმიური პროცესია, რომელზეც ნაწილაკების აგრეგაციისა და კოაგულაციური სტრუქტურების წარმოქმნის განმსაზღვრელი ყველა ფაქტორი მოქმედებს.

არანაკლებ რთულია კოლმატაციის პროცესი. ეს არის თიხის ან ნაცრის უმცირესი ნაწილაკების „შერეცხვა“ გრუნტის ფორებში ქანების წყალგამტარიანობის უნარის შემცირების მიზნით, რაც ყველაზე ხშირად სხვადასხვა ჰიდროტექნიკურ მოწყობილობების (დამბები, კაშხლები) აგებისასაა აქტუალური.

7.4. ემულსიები

ემულსია ეწოდება ერთმანეთში უხსნადი ორი სითხისაგან შემდგარ დისპერსულ სისტემას, რომელშიც ერთი სითხე უწვრილესი წვეთების სახითაა გადანაწილებული მეორეში. ემულსიების დისპერსულობა ფართო ზღვრებში იცვლება და მათი უმრავლესობა მიკროჰეტეროგენულ სისტემებს მიეკუთვნება (ნაწილაკების ზომა >100 ნმ), რის გამოც მათი დანახვა ჩვეულებრივ მიკროსკოპშიც კია შესალებელი.

ემულსიის სახელწოდების მიღებისას ჯერ ასახელებენ დისპერსულ ფაზას, ხოლო შემდეგ კი სადისპერსიო გარემოს. მაგალითად, ბენზოლის ემულსია წყალში ნიშნავს, რომ ბენზოლი წვეთების სახითაა განაწილებული წყალში.

ემულსიის წარმომქმნელი ორივე თხევადი ფაზა ერთმანეთისაგან ძალიან განსხვავდება მოლეკულათა შორის მოქმედი ძალებით. მის მისაღებად აუცილებელია ერთნაირი სახის მოლეკულებს შორის მოქმედი ძალები მნიშვნელოვნად მეტი იყოს სხვადასხვა სახის მოლეკულათა შორის მოქმედ ძალებზე ანუ ერთი სითხე *პოლარული* უნდა იყოს, მეორე კი – *არაპოლარული*.

რომ გავარჩიოთ ემულსიის წარმომქმნელი სითხეებიდან რომელია დისპერსული ფაზა და რომელი სადისპერსიო არე, პოლარულ სითხეს პირობითად „წყალი“ ვუწოდოთ, ხოლო არაპოლარულს – „ზეთი“. ამის შესაბამისად არსებობს ემულსიების ორი ტიპი: „ზეთი-წყალში“ (ზ/წყ) და „წყალი-ზეთში“ (წყ/ზ), რომელთაგან პირველი ტიპის ემულსიებს *პირდაპირი*, მეორეს კი – *შებრუნებული ემულსიები* ეწოდება. ნავთის, ბენზოლისა და ოთხქლორიანი ნახშირბადის ემულსია წყალში პირველი ტიპისაა (პირდაპირი), ხოლო წყლის ემულსია ბენზოლში – მეორე ტიპის. სახელწოდება „ზეთი“ აქ გულისხმობს თხევად ცხიმებს, ნახშირწყალბადებსა და სხვა ნაკლებად პოლარულ სითხეებს.

დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის მიხედვით ემულსიები იყოფა *განზავებულ* და *კონცენტრირებულ ემულსიებად*. განზავებულია ემულსია რომელშიც დისპერსული ფაზის მოცულობითი კონცენტრაცია 0,1%-ს არ აღემატება. ასეთი ემულსიები მაღალდისპერსიულობით გამოირჩევიან (ნაწილაკების ზომა <100ნმ). კონცენტრირებულ ემულსიაში კი დისპერსული ფაზის კონცენტრაცია კი 75%-ს არ აღემატება. ასეთი კონცენტრაცია ერთნაირი ზომის სფერული წვეთების უმჭიდროეს წყობას შეესაბამება, რომლის დროსაც წვეთების დეფორმაცია არ შეინიშნება. თუ დისპერსული ფაზის მოცულობითი კონცენტრაცია 75%-ს აღემატება, მაშინ ემულსიას *მაღალკონცენტრირებული* ეწოდება. მასში წვეთების მოძრაობა შეზღუდულია და ისინი მნიშვნელოვნად დეფორმირებულნი არიან, ხოლო სადისპერსიო არე კი თხელი შუა შრის – *ემულსიური აკის* სახეს იღებს. ასეთი სტრუქტურული

დაყოფა იმით აიხსნება, რომ განზავებული და კონცენტრირებული ემულსიების წარმოქმნისა და მდგრადობის პირობები ერთმანეთისაგან მკვეთრად განსხვავებული.

ემულსიის ტიპის განსაზღვრისათვის ყველაზე უფრო ხშირად *კონდუქტომეტრული, შერევის ანუ განზავებისა და შეღებვის* მეთოდები გამოიყენება.

როგორც ცნობილია, წყლისა და წყალხსნარების კუთრი ელგამტარობა გაცილებით მეტია მასში უხსნადი ორგანული სითხეების კუთრი ელგამტარობაზე. დისპერსული სისტემის ელგამტარობა რიგით ახლოა სადისპერსიო გარემოს ელგამტარობასთან. ამიტომ *მარტივად შეიძლება დავადგინოთ ემულსიის ტიპი. თუ ემულსიის ელგამტარობა საკმაოდ დიდია ეს იმაზე მიუთითებს, რომ იგი პირველი ტიპისაა, დაბალი ელგამტარობის შემთხვევაში კი – მეორე ტიპის. მეთოდი მოსახერხებელია ტიპის დასადგენად ემულსიის მკვირე რაოდენობის შემთხვევაში. მეთოდის საიმედოობა მაქსიმალური, როცა სადისპერსიო გარემოსა და ფაზის ელგამტარობები მკვეთრად განსხვავდებიან ერთმანეთისაგან, ხოლო ნაკლებ საიმედოა კონცენტრირებული ემულსიებისათვის.*

ფაზების შერევის მეთოდით ემულსიის ტიპის დასადგენად, სასაგნე მინაზე ათავსებენ ემულსიის პატარა წვეთს, მის გვერდით დააწვეთებენ წყალს ან არაპოლარულ სითხეს. სასაგნე მინის დახრისას წვეთები შეეხებიან ერთმანეთს და თუ ამ დროს მოხდა მათი ურთიერთ შერწყმა, მაშინ აღებული სითხე მოცემული ემულსიისათვის სადისპერსიო გარემოს წარმოადგენს.

შეღებვის მეთოდი ეყრდნობა ორი ტიპის საღებრის გამოყენებას. აიღებენ ემულსიის ორ სინჯს. ერთის ზედაპირზე დააფრქვევენ წვრილად დაფხვნილ წყალში უხსნად საღებარს, მეორისაზე კი - წყალში ხსნადს. ნიმუშებს ფრთხილად აურევენ და მიკროსკოპში აკვირდებიან შეფერილობის განაწილებას მოცულობაში. თუ შეფერილობა წყალში ხსნადი საღებრიდან მთელ მოცულობაში ვრცელდება, ემულსია პირველ ტიპს (ზ/წყ) ეკუთვნის, ხოლო სისტემის მთლიანი შეღებვა ზეთში ხსნადი საღებრით კი მიუთითებს, რომ ემულსია მეორე ტიპისაა (წყ/ზ). სირთულე იმაშია, რომ როგორც ასეთი, ემულსიის ტიპის დასადგენი უნივერსალური

საღებრები არ არსებობენ, ამიტომ ყოველი ცალკეული შემთხვევისათვის უნდა შეირჩეს საღებრის საჭირო სახეობა.

ემულსიის მიღება შეიძლება როგორც დისპერგაციის ისე კონდენსაციის მეთოდით, მაგრამ პრაქტიკაში მათ დისპერგაციის მეთოდით იღებენ.

ემულგირების ეფექტურობა დამოკიდებულია შერევის კრიტიკულ სიჩქარეზე. შერევის დაბალი სიჩქარეებისათვის ემულგირება არ მიმდინარეობს ეფექტურად. ემულსიის მიღებისთვის ყველაზე ეფექტური აპარატი კოლოიდური წისქვილია.

ჩამოთვლილი მეთოდებით მიღებული და ზოგიერთი ბუნებრივი ემულსია, მაგალითად რძე, პოლიდისპერსიულობითა და დისპერსული ფაზის საკმაოდ მსხვილი წვეთებით გამოირჩევა. მათი შენახვა და გამოყენება ხშირად რიგ სიძნელებთან არის დაკავშირებული, რადგან ისინი ერთმანეთისაგან იოლად განშრევდებიან. ხელმეორედ წვეთების ზომის შემცირებას, რომელსაც თან ახლავს მათი ზომების გათანაბრება, *ჰომოგენიზაცია* ეწოდება. წარმოებაში ჰომოგენიზაციას ანხორციელებენ ემულსიის გატარებით ვიწრო ნახვრეტში მაღალი წნევის (~35 მეგაპასკალი) ქვეშ. ჰომოგენიზირებული რძე სპეციალურ პირობებში, განშრევების გარეშე თვეების განმავლობაში შეიძლება შეინახოს. მდგრად ემულსიებს იღებენ ულტრაბგერების გამოყენებითაც, რომელსაც თან ახლავს ერთდროულად მიმდინარე პროცესები - *დისპერგირება და კოაგულაცია*.

ორი სითხის შერევისას მდგრადი ემულსია არ მიიღება, თუ წარმოქმნილი დისპერსული ფაზის წვეთები შეჯახებისას ერთმანეთს ეწებებიან (*კოალესცენცია*), ამ დროს ემულსია სწრაფ განშრევდებას იწყებს.

მდგრადი ემულსიის მისაღებად საჭიროა *სტაბილიზატორის* გამოყენება, რომელსაც ამ შემთხვევაში *ემულგატორი* ეწოდება. *კომბინაცია - დისპერსული ფაზა, სადისპერსიო გარემო და ემულგატორი განსაზღვრავს ემულსიის ტიპს და მის უმნიშვნელოვანეს თვისებებს.*

ემულგატორად გამოდგება ნივთიერება, რომელიც კარგად იხსნება ემულსიის ერთ-ერთ ფაზაში ან მყარი ნივთიერებები. პრაქტიკაში უფრო ხშირად ემულგატორების პირველი ჯგუფი გამოიყენება. ის მოიცავს ბუნებრივი და სინთეზური ნაერთების

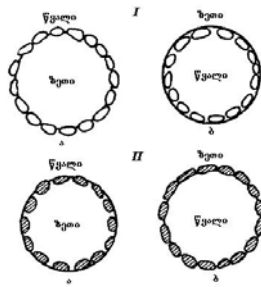
ძალიან დიდ რიცხვს, რომელთა შორის განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს კოლოიდურ, ზედაპირულად აქტიურ ნივთიერებებს. ისინი ორივე ტიპის ემულსიის სტაბილიზაციას იწვევენ. მათი მოქმედება დამოკიდებულია მოლეკულის პოლარული (ჰიდროფილური) ჯგუფისა და არაპოლარული (ჰიდროფობური) რადიკალების ურთიერთ შეხამებაზე. *ჰიდროფილური პოლარული ჯგუფისა და ჰიდროფობური რადიკალის მოქმედებათა თანაფარდობის მახასიათებელია გრიფინის მიერ შემოღებული ჰიდროფილურ-ლიპოფილური ბალანსის (ჰლბ) მნიშვნელობათა ემპირიული სკალა*. ამ სკალის მიხედვით ნაერთები, რომლებიც ნახშირწყალბადის დიდ რადიკალებს შეიცავენ, **ჰლბ** დაბალი მნიშვნელობით ხასიათდებიან. ემულგატორებს შუალედური ადგილი უჭირავს იმ ნაერთებს შორის, რომელთაგან ერთის თვისებებზე ჭარბობს პოლარული ჯგუფის, ხოლო მეორისაზე – რადიკალის გავლენა. ამას განაპირობებს ზედაპირულად აქტიური ნივთიერებების მოლეკულის ისეთი აგებულება, რომ ერთი ფაზის მოცულობაში მისი „მიზიდვა“ კომპენსირდება მეორე ფაზის მოქმედებით საწინააღმდეგო მიმართულებით. სწორედ ამის გამო ენერგეტიკულად ხელსაყრელია ემულგატორის მოლეკულის ფაზათა შორის მდებარეობა. უნდა აღინიშნოს, რომ მდგრადი ემულსიის მიღებისათვის საჭიროა ვიცოდეთ არა მარტო ემულგატორის, არამედ დისპერგირებადი ნივთიერების **ჰლბ** მნიშვნელობა.

ემულგატორების მოქმედება შერჩევითია და ამის ასახვად მრავალი თეორია იქნა შემუშავებული, მაგრამ დღესდღეობით არცერთი მათგანი არ ითვლება დამაკმაყოფილებლად. ამიტომ პრაქტიკაში ემპირიული კანონზომიერებით ხელმძღვანელობენ, რომლის თანახმადაც დადგენილია, რომ ტუტე ლითონების საპნები ზეთი/წყალში ტიპის ემულსიების სტაბილიზაციას იწვევენ, ხოლო მავნიუმის, სტრონციუმის, რკინის, ალუმინის და სხვა არატუტე ლითონთა საპნები კი - წყალი/ზეთში ტიპისას.

ბუნებრივი ემულგატორებიდან კარგადაა შესწავლილი საპნები და ცილები (კაზეინი, ჟელატინი და ა.შ.). ისინი ლიოფილური ემულგატორებია და ზეთი/წყალში ტიპის ემულსიების სტაბილიზაციისათვის გამოიყენება. ცილების მასტაბილიზირებელი უნარი იმით აიხსნება, რომ მათ ადსორბციას ფაზათა გამყოფ

ზედაპირზე ახლავს საემაოდ მტკიცე დამცავი შრეების წარმოქმნა. მეორე ტიპის ემულსიების სტაბილიზატორად კი ძირითადად გამოიყენება ზეთის ფაზაში გახსნილი მაღალმოლეკულური ნაერთები.

ორივე ტიპის ემულსიის მიღება შეიძლება მყარი



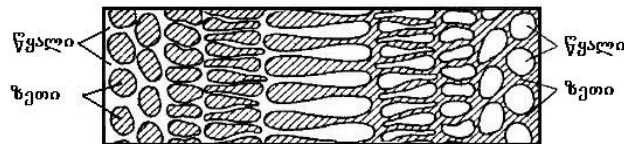
ნახ. 7.1. მყარი ემულგატორის ნაწილაკების განაწილება ემულსიის წვეთების გამოყოფაზე:

I – ჰიდროფილური ემულგატორი (კალინი);

II – ჰიდროფობური ემულგატორი (მური).

ემულგატორების (წვრილად დაფხვნილი მეტალი, მარილები, ბენტონიტური თიხები) თანაობისას. ამ დროს მიღებული ემულსიის ტიპი დამოკიდებულია მყარი ემულგატორის ზედაპირულ თვისებებზე. გადამწყვეტი როლი ენიჭება დასველების ხარისხს - ფხვნილების ჰიდროფილობას. როგორც წესი ამ დროს პირველი ტიპის ემულსია სტაბილიზირდება, ხოლო ჰიდროფობური ფხვნილებით კი მეორე ტიპის ემულსიის სტაბილიზაცია ხდება. ნახ. 7.1-ზე ნაჩვენებია ფხვნილებით ემულსიის სტაბილიზაცია.

ემულსიაზე ზოგიერთი ნივთიერების დამატებისას ადგილი აქვს ემულსიის ტიპის ცვლილებას ანუ პირველი ტიპის (ზეთი/წალიში) ემულსია გადადის მეორე ტიპში (წალი/ზეთში). ამ



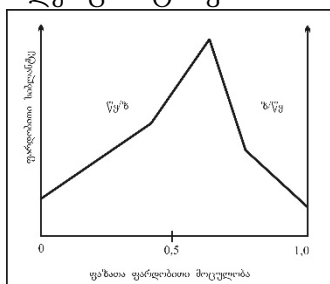
ნახ. 7.2. ემულსიის ფაზათა შებრუნება – ინვერსია.

მოვლენას *ემულსიის ფაზების შებრუნება* ანუ *ინვერსია* ეწოდება (იხ. ნახ. 7.2).

ემულსიის ფაზების შებრუნება (ინვერსია) შეიძლება სხვადასხვა გზით მოხდეს. მათგან მნიშვნელოვანია:

- საწინააღმდეგოდ მოქმედი ემულგატორის (*ემულგატორ-ანტაგონისტის*) დამატება;
- ემულსიაში ისეთი ნივთიერების შეტანა, რომელიც ურთიერთქმედებს ემულგატორთან;
- დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის გაზრდა;
- ელექტროლიტის დამატება.

ფაზების შებრუნების მიზნით ემულსიაში დანამატების შეტანა კარგადაა შესწავლილი მცენარეული ზეთების ემულსიების მაგალითზე, რომლებიც ნატრიუმიანი საპნებითაა სტაბილიზირებული. ამ



ნახ. 7.3. ემულსიის ფარდობითი სიბლანტის დამოკიდებულება ფაზათა ფარდობით მოცულობაზე

დროს ინვერსიას კალციუმის ქლორიდის ან სხვა ტუტემიწათა ლითონების მარილების დამატება იწვევს. ეს იმით აიხსნება, რომ მიმოცვლის რეაქციას შედეგად წარმოიქმნება კალციუმის, ბარიუმის, სტრონციუმის და სხვა ლითონების საპნები, რომლებიც იწვევენ

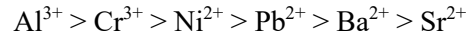
წყალი/ზეთი ტიპის ემულსიის სტაბილიზაციას.

დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის ზრდის შედეგად ემულსიის ტიპის შეცვლა საკმაოდ ხშირი შემთხვევაა. ემულსიის ფაზების შებრუნება მისი თვისებების ცვლილებას იწვევს. ნახ. 7.3 მოცემულია ემულსიის ფარდობითი სიბლანტის დამოკიდებულება ფაზათა ფარდობით მოცულობაზე.

სიბლანტის მაქსიმუმი მრუდზე ფაზების შებრუნების მომენტს შეესაბამება.

ემულსიებზე ელექტროლიტების გავლენის შესწავლით კი დადგინდა, რომ მაღალვალენტიანი კათიონების რიგში ინვერსირების

უნარი ზეთი/წყალში ტიპის ემულსიაში მცირდება იონთა შემდეგი თანმიმდევრობისას



სავარაუდოა, რომ ემულსიაში ზეთის წვეთებს ზედაპირული მუხტი გააჩნია და ასეთი დამუხტული ზედაპირები გარშემორტყმულია საწინააღმდეგო ნიშნის იონებით. ელექტროლიტის დამატებისას ორმაგი ელექტრული შრის შეკუმშვის გამო წვეთებს შორის ელექტროსტატიკური განზიდვის ძალები მცირდება, ისინი ერთმანეთს უახლოვდებიან და ეწებებიან ანუ იწყება ემულსიის განშრევა.

ფაზების შებრუნების ტემპერატურაზე ემულგატორის ჰიდროფილური და ჰიდროფობური ნაწილების ზემოქმედება ერთნაირია. მექანიკური ზემოქმედებით ემულსიის შებრუნების კლასიკური მაგალითია ნალების შედღვევით კარაქის მიღება. ამ დროს ზეთი/წყალში ტიპის ემულსია გარდაიქმნება წყალი/ზეთში ტიპის ემულსიაში მცირე ოდენობით დისპერსული ფაზის თანაობისას.

ბუნებრივ ემულსიებს მიეკუთვნება მთელი რიგი მცენარეული და ცხოველური პროდუქტები. რძე წარმოადგენს პირველი ტიპის (ზ/წყ) ემულსიას. იგი რძის მრეწველობის ძირითადი ნედლეულია, რომლისგანაც მიიღება რძის სხვა მრავალი პროდუქტი: ნალები, მაწონი, კეფირი, ყველი და ა.შ. ბუნებრივი ემულსიაა კვერცხის გულიც.

კვების მრეწველობაში ემულსიებს მიეკუთვნება: მარგარინი, მაიონეზი, სხვადასხვა სოუსები. ფარმაცევტულ მრეწველობაში მრავალი წამალი გამოიყენება ემულსიის სახით. ამასთანავე, როგორც წესი, წამლები შინაგანი მიღებისათვის წარმოადგენენ პირველი ტიპის, ხოლო გარეგანი გამოყენებისათვის – მეორე ტიპის ემულსიებს.

ზეთი/წყალი ტიპის ემულსიებთან თვისებებით ახლოა ბუნებრივი და სინთეზური ლატექსები, რომელიც ფართოდ გამოიყენება სახალხო მეურნეობაში ელასტიკური აპკებისა და ფოროვანი მასალების, მფრინავი ბურთების მისაღებად, ტყავის

შემცვლელი ქსოვილებისათვის წყალგაუმტარობის მისანიჭებლად, საბურავების წარმოებაში კორდის (ქსოვილი) გასაჟღერებლად და ა.შ.

ქიმიურ მრეწველობაში ემულსიებთან საქმე გვაქვს ექსტრაქციურ აპარატებში, შერევის პროცესებში. სინთეზური ლატექსების მისაღებად გამოიყენება *ემულსიური პოლიმერიზაცია* – დისპერსული ფაზის წვეთებში მიმდინარე პოლიმერიზაცია. ემულსიებს იყენებენ ფოროვანი ორგანული სორბენტების, მემბრანების, აპკების, დანაფარების მისაღებად.

ხშირად წარმოებაში შეიძლება წარმოიშვას ემულსიის არა მიღების, არამედ დაშლის საჭიროება. პირდაპირი ემულსიები, რომლებიც სტაბილიზირებულია იონოგენური ემულგატორებით, შეიძლება დაიშალოს მრავალვალენტური იონების დამატებით. ემულსიის დაშლა შეიძლება აგრეთვე სხვა ემულგატორით, რომელიც ემულსიის ტიპის შებრუნებას იწვევს ან ზედაპირულად უფრო აქტიური ემულგატორით, ტემპერატურის გაზრდით, ელექტრული მეთოდებით, ცენტრიფუგირებით, ფოროვან მასალებში ფილტრაციითა და სხვა.

VII თავის ძირითადი დასკვნები

1. *ქაფი* თავისუფალდისპერსული სისტემაა, რომელიც შედგება აირადი დისპერსიული ფაზისა და თხევადი სადისპერსიო გარემოსაგან. ქაფი წარმოადგენს შედარებით უხემ, მაღალკონცენტრირებული აირის (ჩვეულებრივ ჰაერის) დისპერსიას სითხეში, სადაც ჰაერის ბუშტების ზომა რამდენიმე მილიმეტრის, ზოგჯერ კი სანტიმეტრის რიგისაა კია;
2. ქაფი შეიძლება მივიღოთ როგორც *დისპერგაციის* ისე *კონდენსაციის* მეთოდით;
3. სტატიკურ პირობებში ქაფის მისაღებად საჭიროა სპეციალური სტაბილიზატორები, რომლებსაც *ქაფწარმომქმნელები* ეწოდება. მათ ტიპზე დამოკიდებულებით ქაფი შეიძლება არსებობდეს რამდენიმე წუთიდან რამდენიმე საათამდე. ქაფწარმომქმნელების განსხვავება მულავენდება არა

- მარტო ქაფის მდგრადობაში, არამედ მასზე ქაფწარმოქმნელის კონცენტრაციის გავლენაში;
4. ქაფში ფაზების შეფარდებითი შემცველობა ხასიათდება მისი *ჯერადობით (K)*. *ჯერადობა არის ქაფის მოცულობის ფარდობა სითხის იმ მოცულობასთან, რომელსაც ქაფი შეიცავს;*
 5. ქაფის სტაბილურობის საზომად ცალკეული ბუშტის სიცოცხლის ხანგრძლივობას ან ცილინდრში სითხის ფენაში აირის ჩაბერვის გზით წარმოქმნილი ქაფის ცალკეული ნაწილის დაშლის დროს იყენებდნენ;
 6. კოლოიდურ სისტემას აირადი საღისპერსიო გარემოთი აეროზოლი ეწოდება;
 7. აეროზოლების კლასიფიკაციას ახდენენ დისპერსული ფაზის აგრეგატული მდგომარეობისა და მიღების მეთოდების მიხედვით. პირველი ნიშნის შესაბამისად არსებობს აეროზოლების ორი ჯგუფი: *კვამლი* და *ნისლი*. ნისლი - თხევადი დისპერსული ფაზის შემცველი აეროზოლი. კვამლი - მყარი ფაზის შემცველია. კვამლი, რომელშიც დისპერსული ფაზის ნაწილაკებზე ატმოსფეროდან ტენის მნიშვნელოვანი რაოდენობაა ადსორბირებული, ერთდროულად კვამლსაც და ნისლსაც წარმოადგენს – სმოგი ეწოდება;
 8. წარმოშობის ან მიღების ხერხების მიხედვით აეროზოლებს მოიხსენიებენ როგორც *დისპერგაციულს* და *კონდენსაციურს*. დისპერგაციული აეროზოლები მყარი ნივთიერების დაწვრილმანებით ან სითხის გაფრქვევით ანუ დისპერგაციით მიიღება. ამ გზით მიღებული სისტემები საკმაოდ მსხვილ ნაწილაკებს შეიცავს და როგორც წესი პოლიდისპერსიულია. კონდენსაციის მეთოდით აეროზოლები მიიღება ან გადაჯერებული ორთქლიდან ან ქიმიური რეაქციის შედეგად;
 9. დადგენილია, რომ ლითონებისა და მათი ოქსიდების აეროზოლებში ნაწილაკები დადებითადაა დამუხტული, ხოლო არალითონების ნაწილაკები – უარყოფითად;
 10. *სუსპენზია* სითხეში შეწონილი მყარი დისპერსული ფაზაა;
 11. *სუსპენზიებს* მთელი რიგი საერთო თვისებები აქვს ფხვნილებთან. ისინი მსგავსნი არიან დისპერსულობის მიხედვით.

- ფხენილის თხევად სადისპერსიო გარემოში ჩაყრითა და შენჯღრევით *სუსპენზია*, ხოლო სუსპენზიის გამოშრობით კვლავ *ფხენილი* მიიღება;
12. *სუსპენზიები ერთდროულად შთანთქავენ და განაბნევენ სინათლეს*, თუმცა მათი ნაწილაკები კოლოიდურ ნაწილაკებზე ზომით მეტია. ზოლებისაგან განსხვავებით სუსპენზიები ასეთ თვისებებს არა მარტო გვერდითი განათებისას, არამედ გამავალ სინათლეზეც ამჟღავნებენ;
 13. *აგრეგატული მდგრადობის მიხედვით სუსპენზიებს ბევრი საერთო აქვს ზოლებთან*. სუსპენზიის ნაწილაკებს, ისევე როგორც ლიოფობური კოლოიდური სისტემების ნაწილაკებს ზედაპირზე ან ორმაგი ელექტრული შრე ან სოლვატური გარსი აკრავთ;
 14. სუსპენზიებისათვის დამახასიათებელია *ფილტრაცია* და *კოლმატაცია*;
 15. *ემულსია* ეწოდება ერთმანეთში უხსნადი ორი სითხისაგან შემდგარ დისპერსულ სისტემას, რომელშიც ერთი სითხე უწყრილესი წვეთების სახითაა გადანაწილებული მეორეში;
 16. ემულსიის სახელწოდების მიღებისას ჯერ ასახელებენ დისპერსული ფაზის ნივთიერებას, ხოლო შემდეგ კი სადისპერსიო გარემოსას;
 17. ემულსიის მისაღებად აუცილებელია რომ ერთნაირი სახის მოლეკულებს შორის მოქმედი ძალები მნიშვნელოვნად მეტი იყოს სხვადასხვა სახის მოლეკულათა შორის მოქმედ ძალებზე ანუ ერთი სითხე *პოლარული* უნდა იყოს, მეორე კი – *არაპოლარული*. პოლარულ სითხეს პირობითად ეწოდება „წყალი“, ხოლო არაპოლარულს - „ზეთი“. ამის შესაბამისად არსებობს ემულსიების ორი ტიპი: „ზეთი-წყალში“ (ზ/წყ) და „წყალი-ზეთში“ (წყ/ზ), რომელაგან პირველი ტიპის ემულსიებს *პირდაპირი*, მეორეს კი – *შებრუნებული ემულსიები* ეწოდება;
 18. დისპერსული ფაზის კონცენტრაციის მიხედვით ემულსიები იყოფა *განზავებულ* და *კონცენტრირებულ ემულსიებად*;

19. ემულსიის ტიპის განსაზღვრისათვის ყველაზე უფრო ხშირად *კონდუქტომეტრული, შერევის, განზავებისა ან შეღების* მეთოდები გამოიყენება;
20. ემულსიის მიღება შეიძლება როგორც *დისპერგაციის*, ისე *კონდესაციის მეთოდით*, მაგრამ პრაქტიკაში მათ დისპერგაციის მეთოდით იღებენ;
21. მდგრადი ემულსიის მისაღებად საჭიროა *სტაბილიზატორის* გამოყენება, რომელსაც ამ შემთხვევაში *ემულგატორი* ეწოდება. დისპერსული ფაზა, სადისპერსიო გარემო და ემულგატორი განსაზღვრავს ემულსიის ტიპს და შესაბამისად მის უმნიშვნელოვანეს თვისებებს;
22. ემულგატორების მოქმედება შერჩევითია;
23. ემულსიაზე ზოგიერთი ნივთიერების დამატებისას ადგილი აქვს ემულსიის ტიპის ცვლილებას, რომელსაც *ემულსიის ფაზების შებრუნება* ანუ *ინვერსია* ეწოდება;

8. მაღალმოლეკულური კოლოიდები

მაღალმოლეკულურ ნივთიერებებს (მმნ), მაღალპოლიმერულ ნივთიერებებს და მათ ხსნარებს განსაკუთრებული ადგილი უჭირავს კოლოიდური სისტემების კლასიფიკაციაში. *მმნ-ს ხსნარები არსებითად გემშარიტ, მოლეკულურ ხსნარებს წარმოადგენენ, თუმცა კოლოიდური ძვლმარეობის მრავალი ნიშნით ხასიათდებიან.* თავისთავადი გახსნისას მაღალმოლეკულური ნივთიერებები ცალკეულ მოლეკულებამდე დისპერგირდებიან და წარმოქმნიან ჰომოგენურ და მდგრად სისტემებს. მაგალითად, ცილის წყალხსნარი, კაუჩუკის ხსნარი ბენზოლში პრინციპულად არ განსხვავდება ჩვეულებრივი მოლეკულური ხსნარისაგან, მაგრამ მათი მაკრომოლეკულების ზომები კოლოიდური ნაწილაკების თანაზომადია და აქედან გამომდინარე მმნ ხსნარები ხასიათდებიან ფაქტიურად ისეთივე თვისებებით, როგორც მაღალდისპერსიულ ჰეტეროგენულ სისტემებს აქვს. მაგალითად, დიფუზიის უნარით, ულტრაფილტრებზე შეკავებით, სტრუქტურების წარმოქმნით. ოპტიკური და ელექტრული თვისებებით ეს ხსნარები კოლოიდურ სისტემებთან უფრო ახლოა, ვიდრე მოლეკულურ სისტემებთან. *რადგანაც მმნ*

ხსნარებში შერწყმულია მოლეკულური ხსნარებისა და კოლოიდური სისტემების თვისებები, მათ მოლეკულური კოლოიდები ეწოდება.

მოლეკულური კოლოიდები წარმოიქმნება მაღალმოლეკულური ნივთიერებების თავისთავადი გახსნით. მათ მიეკუთვნება ისეთი ნივთიერებები, რომლებიც დიდი (მაკრო) მოლეკულებისაგან შედგებიან მოლეკულური წონით არანაკლებ 10000÷15000 ნახშირბადის ერთეული. ბუნებრივი მშნ მოლეკულის მასა ზოგჯერ აღწევს 1000000 აღწევს. შესაბამისად ასეთი მაკრომოლეკულის ზომა ბევრჯერ აღემატება ჩვეულებრივი მოლეკულის ზომას.

მაღალმოლეკულური ნივთიერებები წარმოიქმნიან პოლიმერიზაციის ან პოლიკონდენსაციის პროცესში. ამ დროს შესაძლებელია წარმოიქმნას მაღალმოლეკულური ნივთიერებები, რომელთა მოლეკულა შედგება ატომთა არა ერთნაირი ჯგუფებისაგან ამიტომ ისინი საკუთრივ პოლიმერებად არ ითვლებიან, მაგალითად ცილები. ამიტომ მცნება მშნ უფრო ზოგადია და როგორც კერძო შემთხვევას, მაღალპოლიმერულ სისტემებსაც მოიცავს.

არსებობს ბუნებრივი და სინთეზური მაღალმოლეკულური ნივთიერებები. ბუნებრივს მიეკუთვნება ბიოლოგიისა და ტექნიკისათვის აუცილებელი ორგანული ნაერთები: ცილები, პოლისახარიდები (სასამებელი, ცელულოზა), ბუნებრივი კაუჩუკი (ლატექსი). სინთეზურ მშნ-ს მიეკუთვნება სინთეზური კაუჩუკი და სხვადასხვა სინთეზური პოლიმერები.

პოლიმერიზაციის ან პოლიკონდენსაციის დროს, ტექნოლოგიური პროცესის არაერთგვაროვანი პირობების გამო სხვადასხვა ზომის მაკრომოლეკულები მიიღება ანუ ადგილი აქვს პოლიდისპერსიულობას, რომელიც მნიშვნელოვნად განსაზღვრავს მშნ ხსნადობას, გაფირვეების უნარს, მათი ხსნარებისა და თვით ამ ნივთიერებათა მექანიკურ თვისებებს. ამიტომ მშნ-ს პოლიდისპერსიულობის ხარისხის განსაზღვრას და მის რეგულირებას დიდი მნიშვნელობა აქვს ტექნიკაში მათი გამოყენების თვალსაზრისით.

ამავე თვისებებზე გავლენას მშნ მოლეკულური მასა ახდენს. ამდენად, მისი განსაზღვრის მეთოდის ცოდნა აუცილებელია. ორგანულ ნაერთთა მოლეკულური მასის განსაზღვრის მეთოდები ამ მიზნით, როგორც წესი ნაკლებ გამოსადევია. შემუშავებულია მოლეკულური მასის განსაზღვრის მრავალი მეთოდი, რომელთაგან ზოგიერთი ანლოა

კოლოიდურ ქიმიაში გამოყენებულ ნაწილაკობრივი მასის განსაზღვრის მოლეკულურ-კინეტიკურ და ოპტიკურ მეთოდებთან დიფუზიის სინქარის, სიბლანტისა და გაბნეული სინათლის ინტენსივობის განსაზღვრის საფუძველზე.

როგორც აღვნიშნეთ, მაკრომოლეკულური ნივთიერებები წარმოადგენენ სხვადასხვა ზომის მაკრომოლეკულების ნარევეს, რომელთა აგებულება პრონციპულად ერთნაირია, მაგრამ შეიცავს ერთი და იგივე მონომერებს სხვადასხვა როდენობით ანუ განსხვავდებიან მოლეკულური წონით. ამდენად უფრო მართებულია მათ დასახასიათებლად შემოვიდოთ საშუალო მოლეკულური წონის ცნება, რომლის სიდიდე დამოკიდებული იქნება მოლეკულური მასის განსაზღვრის დროს გამოყენებულ ექსპერიმენტულ მეთოდზე.

სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებები დისპერსიული სისტემის შიგა სტრუქტურის ფუნქციას წარმოადგენს, ამიტომ მძნ სტრუქტურასა და პრაქტიკული გამოყენების მიზნით მის თვისებებს შორის დამოკიდებულების დადგენას დიდი მნიშვნელობა აქვს.

არსებობს პოლიმერების სტრუქტურის რამდენიმე ტიპი: ზაზოვანი (ბუნებრივი კაუჩუკი), განშტოებული (სახამებელი), სივრცითი (ფენოლფორმალდეჰიდური ფისები) და შეკრული სტრუქტურები (ებონიტი).

ზაზოვანი სტრუქტურა განსაზღვრავს პოლიმერის ისეთ მახასიათებელ თვისებებს, როგორებიცაა კაუჩუკისმაგვარი ელასტიურობა, მტკიცე აკებისა და ძაფების წარმოქმნისა და გაჯირჯეების უნარი, განსნისას ბლანტი ხსნარების წარმოქმნა. ზაზოვანი პოლიმერების სტრუქტურის ძირითადი თავისებურებებია სხვადასხვა სახის ქიმიური ბმის არსებობა მოლეკულის ჯაჭვში და პოლიმერის მოქნილობა. პოლიმერის მოლეკულაში ქიმიური კავშირები ატომებს აერთებს ჯაჭვში, ხოლო მოლეკულათაშორისი კავშირები ერთმანეთთან მაკრომოლეკულურ ჯაჭვებს აკავშირებს. ასეთი ორგვარი კავშირი განსაზღვრავს მძნ თვისებების სპეციფიკას. ზაზოვანი პოლიმერების განსაკუთრებული მოქნილობა განპირობებულია ორ მეზობელ ნაზშირბადის ატომს შორის ერთმავი, ნაჯერი სავალენტო ბმის გარშემო ჯაჭვის ერთი უბნის ბრუნვით მეორის მიმართ. ასეთი ცალკეული C-C კავშირები მაკრომოლეკულაში საკმაოდ ბევრია, რაც მათ განსაკუთრებულ მოქნილობას იწვევს. C-C კავშირის გარშემო ბრუნვისათვის საჭიროა გარკვეული აქტივაციის

ენერგია ანუ აუცილებელია გადაილახოს ენერგეტიკული ბარიერი, რომელიც დამოკიდებულია იმ ატომთა ბუნებაზე, რომლისგანაც შედგება მმნ-ს ჯაჭვი. ეს შესაძლებელია საკმაოდ მაღალი ტემპერატურის პირობებში. მეზობელი ატომების ბრუნვა ჯამდება ერთი მიმართულებით მათი ერთდროული ბრუნვისას და თუ ჯაჭვი საკმაოდ გრძელია, მაშინ მასში მოიძებნება ისეთი ატომები, რომელზეც ჯამური ბრუნვა სრული შემობრუნების ჯერადი აღმოჩნდება. *ჯაჭვის ნაწილს, რომელშიც ატომების ჯამური ბრუნვის შედეგად სრულდება სრული ბრუნვა, სვემენტი ეწოდება. რაც მცირეა სვემენტის სიგრძე, მით მეტია ჯაჭვის მოქნილობა. ცხადია, ტემპერატურის შემცირება ამცირებს მოლეკულის მოქნილობას. თუ ბრუნვისას მმნ-ს მოლეკულა იღებს სხვადასხვა წონასწორულ მდგომარეობას, მაშინ ცალკეული ასეთი მდგომარეობა პოლიმერის ცალკეულ კონფორმაციას შეესაბამება. კონფორმაცია ეწოდება მოლეკულების ენერგეტიკულად არატოლფას ფორმებს, რომლებიც წარმოიქმნება რგოლების უბრალო ბრუნვით ქიმიური კავშირების გაწყვეტის გარეშე. კონფორმაციის დროს მაკრომოლეკულები შეიძლება შეიკრას გლობულების ან მორგვების სახით ან გაიშალოს და დაეწყოს ორიენტირებულ სტრუქტურებში – დასტებად (შეკვრებად).*

მაკრომოლეკულის მოქნილობა მის ქიმიურ ბუნებაზე, სტრუქტურულ განშტოებაზე, გამხსნელის ბუნებასა და პოლარული ჯგუფების რიცხვზეა დამოკიდებული. განხილული თავისებურებები საშუალებას იძლევა დავადგინოთ კავშირი შედგენილობასა და თვისებას შორის. პოლიმერის მაღალი მოქნილობის გამო შესაძლებელია ადვილად გავწყოთ მოლეკულის ჯაჭვი მცირედი გარეგანი ზემოქმედებით, რომლის მოხსნის შემდეგ სისტემა დაუბრუნდება საწყის – დაბალ ენერგეტიკულ დონეს (მდგომარეობას). მაშასადამე, მაღალი ელასტიურობის როგორც მმნ-ს თვისების მიზეზია ჯაჭვის დიდი მოქნილობა (აგებულების თავისებურება). აგებულებასა და თვისებას შორის კავშირის ნათელსაყოფად საჭიროა პოლიმერის ფაზური და ფიზიკური მდგომარეობის შესწავლა.

მრავალრიცხოვანი გამოკვლევებით დამტკიცდა, რომ მაღალმოლეკულური ნივთიერებები შეიძლება იყოს მყარ (კრისტალურ) და თხევად (ამორფულ) მდგომარეობაში. ოთახის ტემპერატურაზე ამორფული, თხევადი სტრუქტურა აქვს ისეთ პოლიმერებს, როგორიცაა მაგალითად, ცელულოზის ეთერები, ნატურალური და უმეტესი

სინთეზური კაუნუკები, პოლი-იზო-ბუთილენი და სხვა. ამავე პირობებში კრისტალურ პოლიმერებს წარმოადგენს პოლიამიდი და პოლიეთილენი.

8.1. მაღალმოლეკულური ნივთიერებების ხსნარები

გასული საუკუნის დასაწყისში არსებობდა პოლიმერთა ხსნარების ორი თეორია:

- 1) *მიერისა და მარკის* მიერ განვითარებული *მიცელარული თეორია*, რომლის თანახმად ხსნარში მაკრომოლეკულები მიცელების სახით იმყოფება. დღეისათვის მიცელარულმა თეორიამ აზრი დაკარგა.
- 2) მოლეკულური თეორიის თანახმად, მმნ-ს საკმაოდ განზავებული ხსნარები ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელ ცალკეულ მოლეკულებს შეიცავს.

გამოკვლევებმა ცხადყო, რომ შესაფერის გამხსნელებში მმნ თავისთავად იშლება ცალკეულ მოლეკულებად. ტიპური ზოლებისა და მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების მსგავსება ემყარება იმ ზოგად საფუძველს, რომ ორივე შემთხვევაში ხსნარი შეიცავს შედარებით დიდი ზომის ნაწილაკებს - პირველ შემთხვევაში *მიცელებს*, მეორეში კი *მაკრომოლეკულებს*, რომლებიც შეიძლება ხსნარში სოლვატირებულ მდგომარეობაში იყვნენ.

მოლეკულური თეორიის მართებულობა მრავალი ცდითა და ფაქტით დასტურდება:

- 1) სინათლის განბნევის მეთოდით მოლეკულური წონის განსაზღვრის საფუძველზე, პოლიმერების განზავებულ ხსნარებში ერთმნიშვნელოვნად დადასტურდა ის ფაქტი, რომ ხსნარებში მიცელები არ არსებობს;
- 2) მაღალ და დაბალმოლეკულური ნივთიერებების გახსნა თავისთავად, ხშირად სითბოს გამოყოფით მიმდინარეობს;
- 3) მმნ-ს ხსნარები თერმოდინამიკურად მდგრადი სისტემებია და შესაფერის პირობებში შეიძლება წლების განმავლობაში არსებობდნენ მაშინ, როდესაც კოლოიდური სისტემა შეიძლება დაბერდეს ანუ ის თერმოდინამიკურად არამდგრადია. ეს კი იმით აიხსნება, რომ პოლიმერის გახსნისას ყოველთვის მიიღება ჰომოგენური სისტემა, რომლის დროსაც ხდება თავისუფალი ენერჯის შემცირება პოლიმერისა და გამხსნელის მოლეკულების ურთიერთქმედების

შედეგად სითბოს გამოყოფის ან გახსნის პროცესში ენტროპიის ზრდის გამო.

დისპერსული ფაზის ხვედრითი ზედაპირის გაზრდის გამო ჰეტეროგენული, კოლოიდური სისტემის მიღება თავისუფალი ენერგიის ზრდით მიმდინარეობს. გარდა ამისა, *მაკრომოლეკულური ნივთიერების ხსნარის მისაღებად საჭირო არაა სტაბილიზატორის გამოყენება, აგრეგატულად ძვრადი ლიოფობური ზოლის მიღება კი სტაბილიზატორის გარეშე შეუძლებელია.* და ბოლოს, მმნ-ს ხსნარი იმყოფება თერმოდინამიკურ წონასწორობაში და წარმოადგენს შექცევად სისტემას, რომლისთვისაც მართებულია ჯიბის ფაზათა წესი, რომელიც კოლოიდური სისტემისათვის მიუღებელია.

უნდა აღვნიშნოთ რომ ზემოთ თქმული მართებულია განზავებული ხსნარებისათვის, რომლებშიც მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედებას არა აქვს ადგილი. კონცენტრირებულ ხსნარებში კი, სადაც მოლეკულათა დაჯახების ალბათობა ბევრად უფრო დიდია, მაკრომოლეკულების ურთიერთქმედებით შეიძლება დაიწყოს ე.წ. *ასოციატების* წარმოქმნა, რომლებიც მოლეკულათა მცირე რიცხვს შეიცავს, ხანგრძლივად ვერ არსებობს და აძენად ისინი არ შეიძლება ცალკე ფაზად ჩაითვალოს. გარდა ამისა, მიცელებისაგან განსხვავებით ასოციატები მუდმივად არ არსებობენ, ისინი ერთ ადგილზე წარმოიქმნება, შემდეგ დაიშლება და ა.შ.. ამის გამო *კონცენტრირებულ მმნ-ს ხსნარებში ასოციატებს მუდმივი შედგენილობა არ გააჩნია.*

გამხსნელის ბუნებაზე დამოკიდებულებით ასოციატში მაკრო-მოლეკულებს შორის კავშირები შეიძლება წარმოიქმნას ისევე, როგორც დაბალმოლეკულური ნივთიერებების ხსნარებში - წყალბადური ბმის, მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედების და ელექტროსტატიკური ძალების გზით. *ასოციატების წარმოქმნაზე ვაჯღენას ახდენს აგრეთვე ტეპერატურა, რომლის ზრდა ასოციატის დაშლას იწვევს, შემცირება კი პირიქით, ხელს უწყობს ასოციატების წარმოქმნის პროცესს.*

პოლიმერის ხსნარის კონცენტრაციის გაზრდით ან ტემპერატურის შემცირებით ასოციატის ზომა და მისი არსებობის ხანგრძლივობა იზრდება. შესაფერის პირობებში მათი ზომა იმდენად დიდი შეიძლება გახდეს, რომ შეასრულოს ახალი ფაზის ფუნქცია. ახალი ფაზის წარმოქმნისას სისტემა იძენს განშრეგების უნარს, რომელიც ახლად წარმოქმნილი ფაზის წვეთების სახით გამოყოფაში – *კოასერვაციაში*

გამოვლინდება. *მაკრომოლეკულების დიდი სიგრძისა და მოქნილობის, აგრეთვე მათი სხვადასხვა ასოციატში გაერთიანების შესაძლებლობის გამო, ასოციაციის პროცესს შეიძლება მოჰყვეს სისტემაში სივრცითი სტრუქტურული ბადის წარმოქმნა, რის შედეგად ადგილი ექნება ხსნარის გალაბებას.*

XX საუკუნის დასაწყისში ფრეინდლიხის მიერ დამტკიცებული იქნა სტრუქტურული ბადის არსებობა, რომელიც იწვევს მათ ელასტიურობას შედარებით განზავებულ ხსნარებშიც კი. *გალაბებული ხსნარი ღროის განმავლობაში განიცდის სინერეზის - იყოფა ორ ფაზად - მზნ-ს ხსნარი გამხსნელში და გამხსნელის ხსნარი მზნ-ში. მამსადაძე, ასოციატი სხვა არაფერია, თუ არა ახალი ფაზის ჩანასახი.*

8.2. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების თერმოდინამიკა

მაღალმოლეკულური ნივთიერების გახსნა შეიძლება განვიხილოთ როგორც ორი სითხის შერევის პროცესი. ანალოგია ამ ორ მოვლენას შორის არ არის ფორმალური, არამედ გამოსახავს თვით ამ მოვლენის არსს. მაგალითად, მზნ-ს შეზღუდული გაჯირჯება შეზღუდული შერევის პროცესს შეესაბამება, ხოლო შეუზღუდავი გაჯირჯება, რომელიც გახსნაში გადადის – შეუზღუდავი შერევის პროცესს. ეს შეზღუდება გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების მოლეკულების ენერგეტიკულ ურთიერთქმედებასთან ერთად ენტროპიულ ფაქტორსაც ითვალისწინებს.

მუდმივი წნევის პირობებში მაღალმოლეკულური ნივთიერების თავისთავადი გახსნა სისტემის იზობარული პოტენციალის (ჯიბსის თავისუფალი ენერგია) შემცირებით მიმდინარეობს, რომლის ცვლილება შეიძლება თერმოდინამიკის მეორე კანონის თანახმად გამოვითვალოთ

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (8.1)$$

როდესაც სისტემის მოცულობა უცვლელია, რაც გახსნის პროცესისათვის საკმაო მიახლოებით შეიძლება ჩაითვალოს, მაშინ

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (8.2)$$

ე.ი. მზნ თავისთავადი გახსნისას $\Delta G < 0$ და $\Delta F < 0$. ეს შესაძლებელია ორ შემთხვევაში:

1) როდესაც $\Delta H < 0$ ($\Delta U < 0$). ეს პირობა სრულდება მაშინ, თუ გახსნისას ადგილი აქვს სითბოს გამოყოფას. ეგზოთერმული პროცესისათვის $Q_p = -\Delta H$ და $Q_v = -\Delta U$, სადაც Q_p და Q_v გახსნის ინტეგრალური სითბოებია შესაბამისად წნევისა და მოცულობის მუდმივობისას. ასეთ შემთხვევებს ადგილი აქვს პოლარული მმ-ს გახსნისას პოლარულ გამხსნელში, როდესაც მაკრომოლეკულის სოლვატაციის სითბო მეტია საკუთრივ გახსნის სითბოზე. გახსნის სითბური ეფექტი კი ამ ორი სითბოს ალგებრული ჯამის ტოლია.

2) როდესაც $\Delta S > 0$. ეს პირობა ყოველთვის სრულდება გახსნისას, რადგან შერევის ენტროპია ყოველთვის დადებითია. მაკრომოლეკულური ნივთიერების შერევის ენტროპიის მნიშვნელობა დაბალმოლეკულური ნივთიერების გახსნისა და კოლოიდური სისტემის ენტროპიის მნიშვნელობებს შორის მდებარეობს.

განსახილველ შემთხვევაში ენტროპიული წევრი არ უდრის ნულს, არამედ შეიძლება საკმაოდ დიდი მნიშვნელობაც კი ჰქონდეს. აქედან გამომდინარე, ზოგიერთი პოლიმერი შეილება გაიხსნას სითბოს შთანთქმით. ე.ი. $\Delta H > 0$ ($\Delta U > 0$). ეს იმითაა განპირობებული, რომ $|T\Delta S| > |\Delta H|$ ($|T\Delta S| > |\Delta U|$). შესაბამისად, $\Delta G < 0$ და $\Delta F < 0$.

სტატისტიკური ფიზიკის თანახმად, მმ გახსნისას ენტროპიის ზრდა იმით აიხსნება, რომ ხსნარში მაკრომოლეკულები შესაძლებელია სხვადასხვა სახით იყოს განლაგებული და თითოეულმა მათგანმა კონფორმაციის მრავალი რიცხვი განახორციელოს. ხსნარის განზავებისას მაკრომოლეკულების ერთმანეთისაგან დაშორების გამო ეს შესაძლებლობა იზრდება და ზღვრულ განზავებაზე მათ შეუძლიათ ნებისმიერი კონფორმაციის მიღება. სხვაგვარად რომ ვთქვათ, ნაკლებ ბლანტ ხსნარში მაკრომოლეკულის არსებობის თერმოდინამიკური ალბათობა მეტია, ვიდრე საწყის პოლიმერში.

როგორც უკვე აღვნიშნეთ, მმ გახსნისათვის არსებითი მნიშვნელობა აქვს ერთი პირობის დაცვას – სისტემის იზობარული პოტენციალის შემცირებას. ამიტომ გახსნა შეიძლება მოხდეს მაშინაც, როდესაც სითბური ეფექტი უარყოფითია, მაგრამ სისტემის ენტროპია იმდენად იზრდება, რომ ჯამში იზობარული პოტენციალის შემცირებას განაპირობებს. ტემპერატურის გაზრდით ენტროპიული ფაქტორის მნიშვნელობა იზრდება და ყოველი პოლიმერისა და გამხსნელისთვის უნდა არსებობდეს გახსნის კრიტიკული ტემპერატურა T_c , რომლის ზევითაც

მოხდება შერევა ნებისმიერი თანაფარდობით. თეორიულად ეს ტემპერატურა შესაძლებელია არსებობდეს პოლიმერისა და გამხსნელის ნებისმიერი კომბინაციისათვის, პრაქტიკულად კი გამხსნელის დუღილისა და პოლიმერის დესტრუქციის დაბალი ტემპერატურის გამო ხშირ შემთხვევაში ეს შეუძლებელია. შერევის კრიტიკული ტემპერატურა ადვილად შეიძლება განისაზღვროს პირობიდან:

$$\Delta H - T_{კრ} \Delta S = 0$$

ან

$$\Delta H = T_{კრ} \Delta S$$

საიდანაც

$$T_{კრ} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (8.3)$$

სადაც ΔH და ΔS გახსნის დროს ენთალპიისა და ენტროპიის ცვლილებაა. უკანასკნელი წლების გამოკვლევებმა დაადასტურეს, რომ ზოგჯერ პოლიმერის გახსნისას შერევის ენტროპიის ანომალური მნიშვნელობის გამო ენტროპიული ფაქტორი ძირითად როლს თამაშობს.

8.3. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა გაჯირჯება

მაღალმოლეკულური ნივთიერების ურთიერთქმედებით გამხსნელთან ხდება პოლიმერის მოცულობისა და მასის ზრდა დროში. ამ პროცესს გაჯირჯება ეწოდება. მის საზომად გამოიყენება გაჯირჯების ხარისხი α , რომელსაც საზღვრავენ გრავიმეტრული მეთოდით - წონიან ნიმუშს გაჯირჯებამდე, მის შემდეგ და გამოთვლიან ფორმულით

$$\alpha = (m - m_0) / m_0 \quad (8.4)$$

სადაც m_0 პოლიმერის საწყისი მასაა, m კი – გაჯირჯების შემდეგ. გაჯირჯების ხარისხს მოცულობითი მეთოდითაც საზღვრავენ ზომავენ რა ნიმუშის მოცულობას გაჯირჯებამდე და მის შემდეგ, გაჯირჯების ხარისხს გამოთვლიან ფორმულით:

$$\alpha_v = (V - V_0) / V_0$$

გაჯირჯება არის *განსაზღვრული* და *განუსაზღვრული*. პირველ შემთხვევაში α მუდმივ, ზღვრულ მნიშვნელობას აღწევს და შემდგომ აღარ იცვლის თავის მნიშვნელობას. მაგალითად, ჟელატინის გაჯირჯება

ოთახის ტემპერატურის წყალში. მეორე შემთხვევაში α -ს მნიშვნელობა აღწევს მაქსიმუმს და შემდეგ პოლიმერი ნელ-ნელა იწყებს გამხსნელში გახსნას. მაგალითად, ჯელატინი ცხელ წყალში. **ამ შემთხვევაში გაჯირჯება გახსნის საწყის სტადიას წარმოადგენს.**

გაჯირჯების მიზეზი მმნ-სა და გამხსნელის განსხვავებული ფიზიკურ-ქიმიური თვისებებია. ამ კომპონენტების ძლიერი ურთიერთქმედება ყოველთვის იწვევს მათ თანდათანობით შერევას და ფაზათა გამყოფი საზღვრის წაშლას ანუ მმნ-ს გახსნას გამხსნელში. ასეთი პროცესის სიჩქარეს ძირითადად განსაზღვრავს მოლეკულების ძვრადობა და მათი დიფუზიის კოეფიციენტი. გაჯირჯების სპეციფიკა იმაში მდგომარეობს, რომ ხდება რამდენიმე რიგით განსხვავებული ზომისა და ძვრადობის მოლეკულების ურთიერთქმედება და ურთიერთშერევა. ამიტომ მაკრომოლეკულების გადასვლა გამხსნელში ძალიან ნელი პროცესია, მაშინ როდესაც დაბალმოლეკულური გამხსნელის მოლეკულები სწრაფად აღწევენ პოლიმერის ბაღეში, გაწვე-გამოწევენ ჯაჭვს და ადიდებენ მის მოცულობას. პოლიმერის ბაღეში პატარა ზომის მოლეკულების შეღწევის ხელს უწყობს ჯაჭვის მოქნილობაც. ამრიგად, გაჯირჯება ცალმხრივი შერევაა, რომელიც მოლეკულების ზომებს შორის დიდი განსხვავებითაა გამოწვეული.

გაჯირჯების კინეტიკა აღიწერება პირველი რიგის არამექცევადი რეაქციების კინეტიკური განტოლების მსგავსი განტოლებით:

$$W_v = \frac{dV_t}{dt} = K(V_\infty - V_t) \quad (8.5)$$

სადაც W_v გაჯირჯების სიჩქარეა, V_t – ნიმუშის მოცულობა t მომენტში, V_∞ - გაჯირჯებული ნიმუშის ზღვრული (მაქსიმალური) მოცულობაა, ხოლო K კი მუდმივაა, რომელიც დამოკიდებულია პოლიმერისა და გამხსნელის ბუნებასა და საკვლევი ნიმუშის გეომეტრიულ ზომებზე. გაჯირჯების კინეტიკა გაჯირჯების ხარისხის ცვლილების სიჩქარითაც შეიძლება აღიწეროს

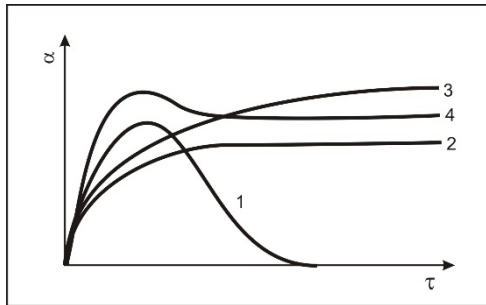
$$W_\alpha = \frac{d\alpha_t}{dt} = K(\alpha_\infty - \alpha_t) \quad (8.6)$$

სადაც α_t გაჯირჯების ხარისხია გარკვეულ t მომენტში, α_∞ კი გაჯირჯების წონასწორული ხარისხია. აღსანიშნავია რომ შედარებით

მცირე ზომის ან გლობულისებრი აგებულების მქონე პოლიმერები გაჯირჯვების გარეშე იხსნებიან.

გაჯირჯვების ხარისხის განსაზღვრის შემდეგ ღრის გარკვეულ მონაკვეთებში შეიძლება მივიღოთ გაჯირჯვების პროცესის მახასიათებელი კინეტიკური მრუდები (ნახ. 8.1).

გაჯირჯვების პროცესის შეზღუდულობა და თავისთავადი გახსნის შესაძლებლობა, ისევე როგორც თავისთავადი დისპერგირების პროცესი, დამოკიდებულია ენტროპიული ფაქტორის გათვალისწინებით პოლიმერის გისოსის ენერჯისა და სოლვატაციის ენერჯის თანაფარდობაზე.



ნახ. 8.1. გაჯირჯვების კინეტიკური მრუდების ტიპები:

- 1 – შეზღუდული გაჯირჯვება;
- 2 – ჩქარი გაჯირჯვება ზღვრული გაჯირჯვების მცირე მნიშვნელობით;
- 3 – ნელი გაჯირჯვება ზღვრული გაჯირჯვების დიდი მნიშვნელობით;
- 4 – შეზღუდული გაჯირჯვება დაბალმოლეკულური ფრაქციის ექსტრაგირებით.

გაჯირჯვების მიზეზია მაკრომოლეკულური ნივთიერების სტრუქტურულ სივრცეებში გამხსნელის მოლეკულების არა მექანიკური შეღწევა, არამედ მოლეკულათშორისი ურთიერთქმედება, რომელიც ძირითადად მაკრომოლეკულების სოლვატაციის დიდი უნარიანაა გამოწვეული. ამ პროცესის კოლოიდურ-ქიმიურ ბუნებას ადასტურებს სითბოს გამოყოფა და სისტემის საერთო მოცულობის შემცირება - კონტრაქცია, რომელიც მაკრომოლეკულებზე მათი ადსორბციისას

გამსხნელის მოლეკულების ორიენტაციით აიხსნება, რაც იწვევს სიმკვრივის გაზრდას. გაჯირჯება ყოველთვის სპეციფიური პროცესია. იგი მიმდინარეობს არა ყველა, არამედ “კარგ” გამსხნელში, რომელთანაც პოლიმერი თავისუფლად ურთიერთქმედებს. ეს ურთიერთქმედება დაკავშირებულია გამსხნელისა და მმნ-ს პოლარობასთან. *პოლარული პოლიმერი ჯირჯდება პოლარულ გამსხნელში* (ცილა წყალში), *არაპოლარული კი არაპოლარულში* (კაუჩუკი ბენზოლში).

პოლიმერში პოლარული ჯგუფის შეყვანა არაპოლარულ სითხეებში α -ს სიდიდეს ამცირებს, პოლარულ სითხეებში კი უმეტეს შემთხვევაში ზრდის.

გაჯირჯების პროცესი მიმდინარეობს ორ სტადიად, პირველი სტადია მიმდინარეობს სისტემის კონტრაქციის თანხლებისას სითბოს (Q) გამოყოფით და ხასიათდება α -ს მცირე მნიშვნელობით. ემპირიული დამოკიდებულება α -სა და Q-ს შორის ასეთი სახისაა

$$Q = a\alpha(b + \alpha) \quad (8.7)$$

სადაც a და b მუდმივებია.

არსებობს *გაჯირჯების ინტეგრალური და დიფერენციალური სითბო*. *გაჯირჯების ინტეგრალური სითბო* ($q_{\text{ინტ}}$) *ეწოდება ერთი გრამი მშრალი პოლიმერის გაჯირჯებისას გამოყოფილ სითბოს საერთო რაოდენობას. გაჯირჯების დიფერენციალური სითბო* ($q_{\text{დოფ}}$) *ეწოდება სითბოს იმ რაოდენობას, რომელიც გამოიყოფა ერთი გრამი სითხის შთანთქმისას მშრალი ან უკვე გაჯირჯებული მაღალმოლეკულური ნივთიერებით. გაჯირჯების ინტეგრალური სითბო შეიძლება გამოვსახოთ განტოლებით*

$$q_{\text{ინტ}} = i/(b+i) \quad (8.8)$$

სადაც i გაწყლიანების ხარისხია, a და b კი მუდმივები.

გაჯირჯების დიფერენციალური სითბო $q_{\text{დოფ}} = Q/dm$ გაჯირჯების პროცესში მცირდება, რამდენადაც თავიდან სოლვატაცია უფრო მეტად აქტიურ უბნებზე მიმდინარეობს, შემდეგ კი გამსხნელის მოლეკულების პოლიმერთან ურთიერთქმედების მოლური ენერგია თანდათან მცირდება. მეორე სტადიაზე კონტრაქცია და სითბოს გამოყოფა მთლიანად წყდება (ზოგჯერ $q_{\text{დოფ}} < 0$), მაგრამ სწორედ ამ სტადიაზე ხდება ძირითადად პოლიმერის მასისა და მოცულობის ზრდა. პირველ სტადიაზე

მიმდინარეობს სპეციფიკური ურთიერთქმედება მაღალმოლეკულურ ნივთიერებასა და გამსხნელს შორის (სოლვატაცია) სითბოს გამოყოფით. ე.ი. $\Delta H < 0$, ხოლო $\Delta S \approx 0$ ან $\Delta S < 0$. მაგრამ $|\Delta H| > |T\Delta S|$ და $\Delta G < 0$. მეორე სტადიაზე სითბო თითქმის არ გამოიყოფა ($\Delta H \sim 0$), სამაგიეროდ იზრდება ენტროპია, რადგან ჯაჭვის დაფაშვება და მასთან დაკავშირებული მაკრომოლეკულების ნაწილობრივი განთავისუფლება კომფორმაციის რიცხვს ზრდის. ე.ი. გაჯირჯვების მეორე სტადია განპირობებულია ენტროპიული ფაქტორით. რაც აიხსნება შესაძლო კომფორმაციების რიცხვის ზრდით.

შეზღუდულად გაჯირჯვებულ პოლიმერს ლაბი ეწოდება. ლაბი თვისებებით გელის მსგავსია. განსხვავება მხოლოდ იმაშია, რომ სივრცითი სტრუქტურული ბადის კვეთას მოლეკულური ზომები აქვს. ეს სტრუქტურები წარმოიქმნება არა ვან-დერ-ვაალსის, არამედ ქიმიური ძალებით ან წყალბადური კავშირებით. ე.ი. **გელებისგან განსხვავებით ლაბები ჰომოგენური სისტემებია.**

ლაბების სტრუქტურაში კავშირების განსხვავებული ბუნება განსაზღვრავს მათ სტრუქტურულ-მექანიკურ თვისებებს. **ლაბებს არ გააჩნიათ ტიქსოტროპიის უნარი.** ჰიდრატული გარსი, რომელიც გარს აკრავს პოლარულ ჯგუფებს წარმოქმნის დრეკად თხევად ბადეს - *სითხეს, რომელიც ავსებს ლაბის ბადეს ინტერმიცელარული სითხე ეწოდება.* ის პირობითად შეიძლება დავყოთ ორ ნაწილად *თავისუფალი და ბმული*, რომელიც შედის სოლვიტური გარსის შედგენილობაში.

ბმული სითხე ხასიათდება განსაკუთრებული თვისებებით - დიდი სიმკვრივე, გაყინვის დაბალი ტემპერატურა (-15°C -მდე), გახსნის უნარის დაკარგვა და ა.შ. გელების და ლაბების ბმული სითხე დიდ როლს თამაშობს ჩვენს ცხოვრებაში. მისი არსებობა (წყლის სახით) ნიადაგში, მცენარეებში, ყველა ცოცხალ ორგანიზმში უზრუნველყოფს ყინვაგამძლეობას.

ლაბებისა გელების დაბერება ვლინდება სისტემის სინერეზისში. ამის თვალსაჩინო მაგალითია შრატის გამოყოფა (რძის აჭრა, ცვარი ყველში და ა.შ.). ამ პროცესში გამოიწურება *ჯერ თავისუფალი, შემდეგ კი ბმული წყალი.* განუხაზღვრელი გაჯირჯვებისას ლაბის წარმოქმნას პოლიმერის გახსნამდე, მაღალმოლეკულური ნივთიერების ხსნართა წარმოქმნამდე მივყავართ.

8.4. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების თვისებები

მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარებში შერწყმულია დაბალმოლეკულური ჭეშმარიტი ხსნარებისა და მაღალდისპერსული ჰეტეროგენული, კოლოიდური სისტემების თვისებები. განზავებული ჭეშმარიტი ხსნარები ემორჩილებიან რაულის კანონს, რომლის თანახმად არააქროლადი გახსნილი ნივთიერების შემთხვევაში

$$P_1 / P_1^0 = N_1 = 1 - N_2$$

სადაც P_1 გამხსნელის ორთქლის წნევაა ხსნარზე, P_1^0 - წნევა სუფთა გამხსნელზე, N_1 და N_2 შესაბამისად გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების მოლური წილებია. რაულის კანონის გამოყენებით შეიძლება განსაზღვრულ იქნას გახსნილი ნივთიერების მოლეკულური წონა ექსპერიმენტულად განსაზღვრული $P_1 / P_1^0 = N_1$ საფუძველზე, რადგან $P_1 / P_1^0 = n_1 / n_1 + n_2$, სადაც $n_1 = m_1 / M_1$ და $n_2 = m_2 / M_2$.

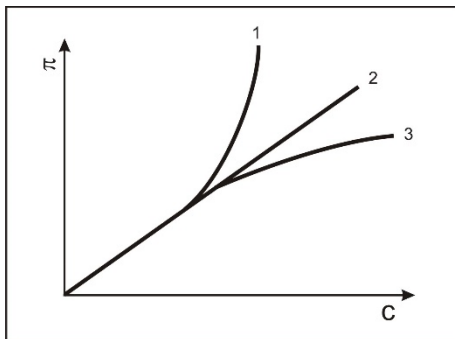
n_1 და n_2 იდეალურ ხსნარში გამხსნელისა და გახსნილი ნივთიერების მოლთა რაოდენობებია, m_1 და m_2 შესაბამისად მათი მასები, M_1 და M_2 კი მათი მოლეკულური წონებია. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარებში $P_1 / P_1^0 \neq N_1$, ამიტომ ეს მეთოდი პოლიმერის მოლეკულური წონის განსაზღვრისათვის არ გამოდგება. რამდენადაც გახსნილი მაღალმოლეკულური ნივთიერების მოლური წილი მისი უზარმაზარი მოლეკულური წონის გამო ჩვეულებრივ საკმაოდ მცირეა, ამდენად ხსნარზე გამხსნელის ორთქლის წნევის ფარდობითი დაწევა კონცენტრირებულ ხსნარშიც კი ძალიან მცირეა და მისი ექსპერიმენტული განსაზღვრა ძნელია. მაგრამ თუ დავუშვებთ, რომ მზნ ხსნარები ისე იქცევიან, როგორც იდეალური ხსნარები და P_1 / P_1^0 -ს ცდით განვსაზღვრავთ, მაშინ შეიძლება

გამოვთვალოთ მძნ მოჩვენებითი მოლეკულური წონა ანუ სიდიდე, რომელიც პოლიმერის მასის ეკვივალენტურია, თუ იგი მოცემულ გამსხნელში იდეალურ ხსნარს იძლევა. პრაქტიკაში მაღალმოლეკულური ნივთიერების მოლეკულურ წონას ხსნარის ოსმოსური წნევის გაზომვით გამოთვლილ მოლური წილის მნიშვნელობით საზღვრავენ.

დაბალმოლეკულური ნივთიერების განზავებული ხსნარის ოსმოსური წნევა ვანტ-ჰოფის კანონის თანახმად ტოლია

$$P_{osm} = \frac{c}{M} RT = nRT$$

სადაც c გახსნილი ნივთიერების წონითი კონცენტრაციაა, M - მოლეკულური მასა, n - მისი მოლების რიცხვი, R - აირების უნივერსალური მუდმივა და T აბსოლუტური ტემპერატურა. მაღალმოლეკულური ნივთიერების ხსნარებისათვის ამ სახით ვანტ-ჰოფის კანონი არ გამოდგება. ემპირიულად დადასტურებულია, რომ პოლიმერების ხსნარებში ოსმოსური წნევა გაცილებით მეტია, ვიდრე ეს ვანტ-ჰოფის კანონიდან გამომდინარეობს, რადგან მძნ ხსნარში მაკრომოლეკულა დიდი მოქნილობის გამო ისე იქცევა, როგორც



ნახ. 8.2. ოსმოსური წნევის დამოკიდებულება ხსნარის კონცენტრაციისაგან
 I - მაღალმოლეკულური ნივთიერება
 II - დაბალმოლეკულური ნივთიერება (შაქარი)
 III - სუსტი ელექტროლიტი.

რამდენიმე უფრო მოკლე მოლეკულა ანუ *კინეტიკური ერთეული* ხსნარში არის არა მკარო მოლეკულა, არამედ მისი სეგმენტი. ერთნაირ პირობებში რაც უფრო მოქნილია მაკრომოლეკულა, მით მეტია P_{osm} და მით მეტად განსხვავდება იგი ვანტ-ჰოფის ფორმულიდან გამოთვლილი მნიშვნელობისაგან. ამასთანავე, ოსმოსური წნევის კონცენტრაციაზე დამოკიდებულების გრაფიკი მმნ-ს ხსნარებში არაწრფივია (მრუდი 1) იმ დროს, როდესაც ვანტ-ჰოფის კანონის თანახმად ასეთი დამოკიდებულება ჭეშმარიტ ხსნარებში წრფივია (მრუდი 2) ნახ. 8.2.

როგორც ნახაზიდან ჩანს, მაღალმოლეკულური ნივთიერების ხსნარში კონცენტრაციის გაზრდით ოსმოსური წნევა იზრდება უფრო ჩქარა, ვიდრე შაქრის ხსნარში. ეს გამოწვეულია იმით, რომ კონცენტრაციის გაზრდით იზრდება სეგმენტთა რიცხვი, რომლებსაც მმნ მოქნილი მოლეკულები იშლება. ოსმოსურ წნევასა და პოლიმერის ხსნარის კონცენტრაციას შორის, ამ უკანასკნელის ფართო ინტერვალში შემდეგნაირად გამოისახება

$$P_{osm} = \frac{C}{M} RT + bc^2 \quad (8.9)$$

სადაც b -ს მნიშვნელობა დამოკიდებულია პოლიმერის მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედებაზე. c -ს მცირე მნიშვნელობისთვის 8.9 განტოლების ბოლო წევრის სიდიდე ნულს უახლოვდება და განტოლება ვანტ-ჰოფის განტოლების სახეს იღებს.

(8.9) განტოლება შეიძლება შემეგნაირად ჩაიწეროს:

$$\frac{P}{c} = \frac{RT}{M} + bc \quad (8.10)$$

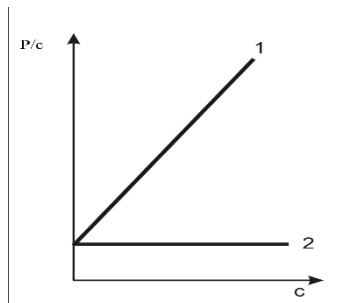
რომელიც წრფის განტოლებას წარმოადგენს. მისი მეშვეობით ადვილად შეიძლება განისაზღვროს პოლიმერის მოლეკულური წონა. ამ მიზნით სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარისთვის გაზომვენ ოსმოსურ წნევას და აგებენ გრაფიკს $P/c - c$ კოორდინატებში (ნახ.8.3). მიღებული წრფის ექსტრაპოლაციით ორდინატთა ღერძზე მოკვეთილი მონაკვეთი RT/M -ის ტოლია, ხოლო წრფის მიერ აბსცისთა ღერძთან შედგენილი კუთხის ტანგენსი კი b -ს უდრის.

როგორც ნახაზიდან ჩანს ცელულოზის ნიტრატის ხაზოვანი მოლეკულების კონცენტრაციის გაზრდით P/c მნიშვნელობა იზრდება,

რაც სეგმენტების ზიცვის ზრდის შედეგია. ჰემოგლობინის (სფეროსებრი ცილა) მოლეკულებისათვის P/c მნიშვნელობა არ არის დამოკიდებული კონცენტრაციაზე.

განზავებული ხსნარების ოსმოსური წნევის გაზომვით მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა მოლეკულური წონის განსაზღვრის მეთოდი დღეისათვის ერთ-ერთი ყველაზე მეტად გავრცელებული მეთოდია. პოლიმერების გაწმენდა მინარევებისაგან ადვილია, ამიტომ ამ მეთოდით მიღებული მნიშვნელობები უფრო სარწმუნოა კოლოიდურ სისტემებში ამავე მეთოდით მიღებულ ნაწილაკობრივი წონის მნიშვნელობებთან შედარებით.

პოლიმერების ხსნარები მაკრომოლეკულების დიდი ზომის გამო, კოლოიდური სისტემების მსგავსად, დიფუზიის მცირე უნარით ხასიათდება. მიუხედავად ამისა, დიფუზიის კოეფიციენტის განსაზღვრა ფართოდ გამოიყენება მაღალმოლეკულური ნივთიერებების, მაგალითად ცილების მოლეკულური წონის განსაზღვრის მიზნით. პოლიმერების მოლეკულური წონის დადგენა დიფუზიური მეთოდით ისევე ხდება, როგორც ნაწილაკობრივი მასის დადგენა კოლოიდურ სისტემებში. პარაქტიკულად უფრო გავრცელებულია ე.წ. ლამის მეთოდი, რომელიც ეყრდნობა სკალის ფოტოგრაფირებას მძნ ხსნარის იმ სვეტში, რომელშიც მიმდინარეობს დიფუზია. კონცენტრაციის განსხვავებული გრადიენტი იწვევს განსხვავებას გარდატეხის მაჩვენებლებს შორის, ამის გამო სუფთა გამხსნელსა და ხსნარში გადაღებულ ფოტოსურათებზე მანძილი სკალის



ნახ. 8.3. P/c-ს დამოკიდებულება ხსნარების კონცენტრაციაზე
1 – ნატრიუმბანი ცელულოზის ხსნარი ციკლოჰექსანში;
2 – ჰემოგლობინის წყალხსნარი.

დანაყოფებს შორის განსხვავებულია. სითხის მთელ სვეტში დიფუზიის სხვადასხვა ხანგრძლივობისას, დროის გარკვეულ ინტერვალში ამ მანძილთა შეფარდების გაზომვა კონცენტრაციის გრადიენტის განაწილების მიღების საშუალებას იძლევა. ამ მონაცემებით კი შეიძლება დიფუზიის კოეფიციენტის განსაზღვრა.

დიფუზიის კოეფიციენტის მცირე მნიშვნელობის მიუხედავად, მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარები მაღალი სედიმენტაციური მდგრადობით ხასიათდება, რაც ძირითადად გახსნილი ნივთიერების მცირე სიმკვრივეთაა განპირობებული. ამიტომ მძნ მოლეკულური წონის განსაზღვრა სედიმენტაციური მეთოდით მხოლოდ მძლავრი ცენტრიფუგების გამოყენებით არის შესაძლებელი.

პოლიმერების ხსნარები კოლოიდურ ხსნარებთან შედარებით სინათლის განბნევის მცირე უნარით ხასიათდება. სინათლის გაბნევას კონცენტრირებულ მძნ ხსნარებში განაპირობებს მათი არაერთგვაროვნება, რომელიც გამოწვეულია კონცენტრაციის განუწყვეტელი გადაზრით საშუალო მნიშვნელობიდან და შესაბამისად გარდატეხის მაჩვენებლის ფლუქტუაციით.

დებამ შეიძუშავა პოლიმერების მოლეკულური წონის განსაზღვრის ოპტიკური მეთოდი, რომელიც ამ ნივთიერებათა განზავებული ხსნარების სიმკვრივის – ოპტიკური სიმკვრივის გაზომვას ეყრდნობა.

ულტრამიკროსკოპული მეთოდით ხსნარში პოლიმერის ჯგჯვური მოლეკულების აღმოჩენა შეუძლებელია, რადგან ეს ხსნარები ჰომოგენურია და ხაზოვანი მაკრომოლეკულები კოლოიდურ ნაწილაკებს მხოლოდ სიგრძით უახლოვდება, დანარჩენი ორი მიმართულებით კი ჩვეულებრივი მოლეკულების ზომებს შეესაბამება. გარდა ამისა, მათი აღმოჩენა შეუძლებელია მოლეკულების სოლვატაციისა და იმის გამოც, რომ პოლიმერების გარდატეხის მაჩვენებელი ახლოა გარემოს გარდატეხის მაჩვენებელთან.

მაკრომოლეკულების მოლეკულური წონის განსაზღვრა ხდება ნეფელომეტრული მეთოდით.

გაზომვას საფუძვლად უდევს რელეის განტოლება:

$$I = I_0 K M c / N \rho$$

სადაც M პოლიმერის მოლეკულური მასაა, N - ავოგადროს რიცხვი, ρ - პოლიმერის სიმკვრივე. იმის გათვალისწინებით, რომ $\tau = I_{\text{გან}}/I_{\text{დც}}$ შიძლება გამოვიანგარიშოთ მოლეკულური წონა:

$$M = \frac{\tau N \rho}{K c} = \frac{\tau}{H c} \quad (8.11)$$

სადაც

$$H = \frac{K}{N \rho}$$

სინათლის განხვევა საშუალებას იძლევა შევავასოთ მაკრომოლეკულების ნაწილაკების ფორმა და კონფორმაცია, თუ მათი ზომები სინათლის ტალღის სიგრძის თანაზომიერია.

8.5. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების სიბლანტე

მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების სიბლანტე გაცილებით მეტია იმავე კონცენტრაციის დაბალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარებისა და კოლოიდური სისტემების სიბლანტეზე. მათი ხსნარები არ ემორჩილებიან *ნოუტონისა, პუაზელის და აინშტაინის კანონებს.*

აინშტაინის თეორიის საფუძველზე პოლიმერების მოლეკულების ზომისა და ფორმის დადგენის მიზნით მრავალი საინტერესო კვლევა იქნა ჩატარებული სიბლანტის გაზომვის მეთოდით. გაზომვის შედეგებს ჩვეულებრივ გამოსახევენ პირობითად მიღებული ისეთი მასასიათებლებით, როგორცაა *ფარდობითი სიბლანტე* - ხსნარისა და გამხსნელის სიბლანტეთა ფარდობა $\eta_{\text{ფარ}} = \eta/\eta_0$, *კუთრი სიბლანტე* $\eta_{\text{კუთრი}} = \eta/\eta_0 - 1$, *დაყვანილი სიბლანტე* (კუთრი სიბლანტე გადაანგარიშებული კონცენტრაციის ერთეულზე) $\eta_{\text{კუთრი}}/C$. უკანასკნელ სიდიდეს ხშირად სხვადასხვა კონცენტრაციის ხსნარისთვის ზომავენ და ახდენენ $\eta_{\text{კუთრი}}/C$ - C -ზე გრაფიკული დამოკიდებულების ექსტრაპოლაციას $C \rightarrow 0$ მნიშვნელობამდე. ამ გზით მიღებულ სიდიდეს $\lim(\eta_{\text{კუთრი}}/C) = [\eta]$ *მასსიათებელი სიბლანტე* ეწოდება.

პოლიმერების ხსნარების დიდი სიბლანტე გამოწვეულია გაწვლილი და მოქნილი მაკრომოლეკულების ასოციატებისა და ადვილად

დაშლადი სტრუქტურების შემცველი სისტემის ჰიდროდინამიკური თვისებებით. ძლიერ განზავებულ ხსნარებში, რომლებიც ხისტ, ჩხირისმაგვარ მაკრომოლეკულებს შეიცავს მოლეკულათა შორის ურთიერთქმედებას ადგილი არ აქვს და შტაუდინგერის თანახმად, მათი კუთრი სიბლანტე მოლეკულური წონისა და კონცენტრაციის პირდაპირპროპორციულია:

$$\eta_{\text{კუთრი}} = KMC \quad (8.12)$$

ან

$$\eta_{\text{კუთრი}} / C = KM \quad (8.13)$$

სადაც K მოცემულ გამხსნელში პოლიმერპოლოლოგიური მწკრივისათვის მახასიათებელი მუდმივაა. მის მნიშვნელობას საზღვრავენ მწკრივის დაბალი წვერებისათვის კრიოსკოპული მეთოდით მოლეკულური წონისა და მათი ხსნარების $\eta_{\text{კუთრი}}$ -ის გაზომვის საფუძველზე. მაგალითად, პარაფინების მწკრივისთვის ოთხქლორიან ნახშირბადში $K=1,07 \cdot 10^{-4}$, პოლისტიროლების მწკრივისათვის იგივე გამხსნელში $K=2,4 \cdot 10^{-4}$ და ა.შ, M - გახსნილი პოლიმერის მოლეკულური წონაა, C კი ხსნარის კონცენტრაცია გამოსახული “მირითადი მოლი”/ლიტრი. “*მირითადი მოლი*” ვრამების ის რიცხვია, რომელიც პოლიმერწარმოქმნილი მონომერის მოლეკულური წონის ტოლია.

შტაუდინგერის ფორმულის მეშვეობით ადვილად შეიძლება განისაზღვროს მოლეკულური წონა შედარებით მოკლე ჯაჭვის მქონე ხისტი პოლიმერებისათვის. მოლეკულური წონების ფართო დიაპაზონში ან გამხსნელის შეცვლისას K -ს მნიშვნელობა იცვლება.

ჯაჭვის სიგრძის გაზრდით მოლეკულების მორგებულად შეკვრა ამცირებს მის წინააღმდეგობას დინების მიმართ, რის შედეგადაც ადგილი აქვს მოლეკულურ წონაზე სიბლანტის პირდაპირპროპორციული დამიკიდებულებიდან გადახრას. ზოგიერთი პოლიმერის ხსნარში მოლეკულებს მუდმივად ცვლადი კონფიგურაცია აქვთ ან სხვა შემთხვევაში მოლეკულები ნაკლებ ელასტიურნი არიან. *შტაუდინგერის განზოგადებული განტოლება*, რომელიც ითვალისწინებს პოლიმერის ჯაჭვის ზრდის მიხედვით K -ს ცვლილებასა და მაკრომოლეკულებს შორის ურთიერთქმედებას განზავებულ ხსნარებში ასე გამოისახება

$$[\eta] = KM^{\alpha} \quad (8.14)$$

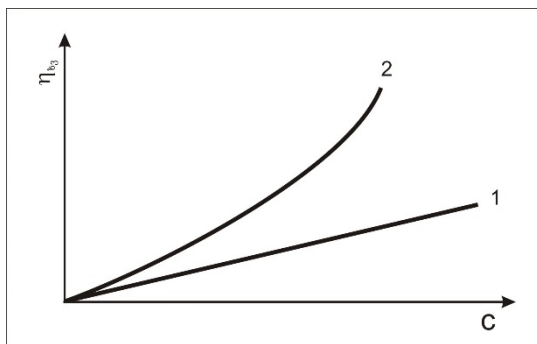
სადაც α მუდმივა ახასიათებს მაკრომოლეკულის ფორმას ხსნარში და დაკავშირებულია ჯაჭვის მოქნილობასთან. მყიფე

მოლეკულებისათვის, რომელთა ფორმა ჩნირისებრთან ახლოა, $\alpha=1$. სფეროსებრი მოქნილი მოლეკულებისათვის $\alpha=0,5$. K და α მუდმივები განისაზღვრება იმ პოლიმერების მახასიათებელი სიბლანტის გაზომვით, რომელთა მოლეკულური წონები განსაზღვრულია სხვა მეთოდებით, მაგალითად სინათლის განხვევით. მრავალი გამსხნელისათვის სხვადასხვა ტემპერატურაზე ცნობილია მუდმივების მნიშვნელობები. ამდენად, პოლიმერების მოლეკულური წონის განსაზღვრის ამ მეთოდს ფართო გამოყენება აქვს.

საშუალო კონცენტრაციის პოლიმერების ხსნარები ნიუტონისა და პუაზელის კანონებს არ ემორჩილებიან, მათთვის სიბლანტის კოეფიციენტი მუდმივი არაა და დამოკიდებულია სიჩქარის გრადიენტზე ან წნევაზე (თუკი მისი განსაზღვრა კაპილარული ვისკოზიმეტრით ხდება). სტრუქტურირებული კოლოიდური სისტემების მსგავსად, სიჩქარის გრადიენტის გაზრდით ხსნარის სიბლანტე მცირდება და თანდათან უახლოვდება გარკვეულ ზღვარს. ეს იმით აიხსნება, რომ ხსნარის დინებისას მორგებულად შეკრული მაკრომოლეკულები იშლება, სწორდება და დინების მიმართულებით ორიენტირდება, რაც ამცირებს ნაკადის ჰიდროდინამიკურ წინააღმდეგობას. გარდა ამისა, საკმაოდ კონცენტრირებულ ხსნარებში მაკრომოლეკულების ურთიერთქმედების შედეგად წარმოიქმნება ასოციატები ან სივრცით-სტრუქტურული ნაწყვეტები, რაც ხელს უშლის ხსნარის დინებას. დინების სიჩქარის ზრდის შესაბამისად ეს სტრუქტურები თანდათან იშლება და სიბლანტეც მცირდება.

ტემპერატურის გაზრდით სტრუქტურების წარმოქმნის შესაძლებლობა მცირდება და ამის გამო მაღალ ტემპერატურაზე *ნიუტონისა და პუაზელის კანონებიდან გადახრა* ნაკლებად შესამჩნევია.

კონცენტრაციის შემდგომი გაზრდით პოლიმერის სიბლანტე თავისებურად იცვლება. დაბალმოლეკულური ნივთიერებებისათვის ეს დამოკიდებულება წრფივია, პოლიმერების ხსნარებში კი კონცენტრაციის გაზრდით სიბლანტე მკვეთრად იზრდება მრუდხაზოვნად, ამასთანავე მრუდი ჩაზნექილია კონცენტრაციის ლერძისაკენ.



ნახ. 8.4. პლასტიური სიბლანტის დამოკიდებულება შაქრისა (1) და ნატრიუმის კაზეინატის (2) წყალხსნართა კონცენტრაციებისაგან.

სიბლანტის ასეთი მკვეთრი ზრდა გამოწვეული უნდა იყოს ხსნარში სტრუქტურის წარმოქმნით ანუ ხსნარი უკვე სტრუქტურული სიბლანტით ხასიათდება.

სიბლანტის ასეთი ანომალიის მიზეზი თავისუფლად შეიძლება აიხსნას იმით, რომ აინშტაინის განტოლებაში უნდა ფიგურირებდეს სისტემის არა საერთო, არამედ ეფექტური მოცულობა ანუ სისტემის მოცულობა მაკრომოლეკულების მოცულობის გამოკლებით. რადგანაც ხსნარში მაკრომოლეკულები იმყოფებიან მორგების სახით, რომლებიც შეიცავენ მათთან დაკავშირებული გამხსნელის დიდ რაოდენობას, ამ გამხსნელის მოცულობა უნდა მიეკუთვნებოდეს დისპერსიული ფაზის მოცულობას.

პოლიმერების ხსნარების სიბლანტეზე მოქმედებს აგრეთვე ხსნარში ზოგიერთი ნივთიერების უმნიშვნელო რაოდენობით შეტანა. პრაქტიკიდან ცნობილია, რომ ცელულოზის ეთერების ხსნარებზე მზარდი რაოდენობით სპირიტის ან წყლის დამატებისას სიბლანტე ჯერ მცირდება, შემდეგ კი იზრდება. ამავე ხსნარებში ალუმინის, რკინის, თუთიის, ტყვიის, მაგნიუმის, კალციუმის მარილების შეტანით სიბლანტე იზრდება, რაც ალბათ გამოწვეულია მათ მიერ

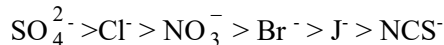
პოლიმერის მოლეკულურ ჯაჭვზე აქტიური ცენტრების გამონთავისუფლების გამო მოლეკულებს შორის ურთიერთქმედების გაზრდით ან მინარევებისა და პოლიმერის მოლეკულებს შორის ქიმიური კავშირების წარმოქმნით.

8.6. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების მდგრადობა

მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარები ჰემმარიტი ხსნარების მსგავსად აგრეგატულად მდგრადი სისტემებია, თუ კი ისინი თერმოდინამიკურად წონასწორულ მდგომარეობაში იმყოფებიან. დიდი რაოდენობით ელექტროლიტის დამატებისას ადგილი აქვს ხსნარიდან ნივთიერების გამოყოფას, თუმცა ეს მოვლენა ტიპური კოლოიდური სისტემების კოაგულაციისაგან განსხვავებული მოვლენაა. ზოლის კოაგულაცია ხდება ელექტროლიტის მცირე რაოდენობით დამატებისას და ჩვეულებრივ, შეუქცევადი პროცესია. მმნ-ს გამოყოფა კი ელექტროლიტის დიდი რაოდენობით დამატებისას ხდება, შეუქცევადი პროცესია და არ ემორჩილება *შულცე-ჰარდის* წესს. ნალექიდან ელექტროლიტის მოშორების შემდეგ (დიალიზი ან დეკანტაცია), მმნ კვლავ იწყებს გახსნას. ზოლის კოაგულაცია ხდება ნაწილაკზე არსებული ორმაგი ელექტრული შრის შეკუმშვისა და ნაწილაკის ზედაპირული მუხტის შემცირების ან სრული კომპენსაციის გამო, რომელიც ზოლის მდგრადობის ძირითადი ფაქტორია. ელექტროლიტის დამატებისას ხსნარიდან პოლიმერის გამოყოფა ელექტროლიტის კონცენტრირებულ ხსნარში მისი ხსნადობის შემცირებით აიხსნება. დაბალმოლეკულური ნივთიერების ხსნარებში მსგავსი მოვლენის ანალოგიურად მას შეიძლება *გამომარილება* ვუწოდოთ. პოლიმერის გამოყოფა ხსნარიდან პრინციპულად არ განსხვავდება გამომარილებისაგან მასზე არაგამხსნელის დამატებისას. *გამომარილებაზე მოქმედი უნარის მიხედვით იონები იგივე ლიოტროპულ რიგში ლავდება, როგორშიც კოლოიდური სისტემების კოაგულაციის შემთხვევაში*



ანიონებისათვის რიგი კი რიგი ასე ჩაწერება



რაც მეტად ლიოფილურია იონი, მით მეტად ამცირებს იგი პოლიმერის ხსნადობას მოცემულ გამხსნელში.

გამომარილება მაღალმოლეკულური ნაერთების ფრაქციონირების მეთოდის ერთ-ერთი საფუძველია. ამ ნაერთების ხსნარებიდან გამოყოფის უნარი დამოკიდებულია მათ ქიმიურ ბუნებაზე და მოლეკულური წონის ზრდით მკვეთრად იზრდება. გამომარილების გზით ფრაქციონირება განსაკუთრებით ფართოდ გამოიყენება ცილების დაყოფაში ჰპოვა.

და ბოლოს, მნიშვნელოვანი მოვლენაა მაღალმოლეკულური ნივთიერების ხსნარის დაბერება, რომელიც წონასწორული ხსნარის სიბლანტის სპონტანური ცვლილებით ვლინდება. ეს ცვლილება ხდება მოლეკულურ ჯაჭვზე ჟანგბადის ან სხვა მინარევის ზემოქმედების შედეგად. ჟანგბადი იწვევს მაკრომოლეკულის დესტრუქციას ან ძაფისმაგვარი ცალკეული მოლეკულის გაერთიანებას დიდი ზომის წარმონაქმნებად. პირველ შემთხვევაში ხსნარის სიბლანტე მცირდება, მეორეში კი - იზრდება.

მაშასადამე, შეიძლება დავასკვნათ, რომ მმნ-ს ხსნარები კოლოიდური ხსნარებისაგან განსხვავებით საკუთრივ დაბერებას არ ექვემდებარება. მათი ზოგიერთი თვისების შეცვლა ხანგრძლივი დროის განმავლობაში გამოწვეულია ხსნარში არსებული მინარევების ნელი ზემოქმედებით.

VIII თავის ძირითადი დასკვნები

1. მაღალმოლეკულურ ნივთიერებების (მმნ) ხსნარები არსებითად ჭეშმარიტ ხსნარებს წარმოადგენენ, თუმცა კოლოიდური მდგომარეობის მრავალი ნიშნით ხასიათდებიან. ამიტომ ამ ნივთიერებებს მოლეკულურ კოლოიდებსაც უწოდებენ.
2. მმნ-ს პოლიმერიზაციისა და პოლიკონდენსაციის პროცესებში წარმოიქმნება მათი სტრუქტურის რამდენიმე ტიპი: ხაზოვანი (ბუნებრივი კაუჩუკი), განშტოებული

- (სახამებელი), სივრცითი (ფენოლოგორმალდეჰიდური ფისები).
3. მმნ შეიძლება იყოს მყარ (კრისტალურ) და თხევად (ამორფულ) მდგომარეობაში.
 4. მოლეკულური თეორიის თანახმად, მმნ-ს განზავებული ხსნარები შეიცავენ ერთმანეთისაგან დამოუკიდებელ, ცალკეულ მაკრომოლეკულებს.
 5. იზობარული პროცესებისას მმნ-ს თავისთავადი გახსნა იზობარული პოტენციალის შემცირებითა და ენტროპიის ზრდით მიმდინარეობს. გამხსნელთან ურთიერთქმედებისას ხდება პოლიმერის მასისა და მოცულობის ზრდა დროში. ამ პროცესს *გაჯირჯეება* ეწოდება, რომლის საზომად *გაჯირჯეების* ხარისხი α გამოიყენება. *გაჯირჯეება პოლიმერის გახსნის წინა საფეხურია.*
 6. *მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარებში შერწყმულია ჭეშმარიტი დაბალმოლეკულური ხსნარებისა და კოლოიდური სისტემების თვისებები.*
 7. ოსმოსური წნევა მმნ-ს ხსნარებში გაცილებით დიდია, ვიდრე ეს ვანტ-ჰოფის კანონიდან გამომდინარეობს.
 8. მაკრომოლეკულების დიდი ზომის გამო პოლიმერების ხსნარები დიფუზიის მცირე უნარით ხასიათდებიან. მიუხედავად ამისა, პოლიმერების მოლეკულური წონის განსაზღვრის მიზნით ფართოდ გამოიყენება დიფუზიის კოეფიციენტის გაზომვა და ნეფელომეტრული მეთოდი.
 9. მმნ-ს ხსნარების სიბლანტე გაცილებით მეტია დაბალმოლეკულური ნივთიერებების ხსნარებისა და კოლოიდური სისტემების სიბლანტეზე. ნიუტონისა და პუაზეილის კანონებს მმნ-ს მხოლოდ ძლიერ განზავებული ხსნარები ემორჩილება.

გამოყენებული ლიტერატურა

1. Ostwald Wolfgang. Practical Colloid Chemistry. London, 1926.
2. Кроит Г.Р. «Коллоиды», ОНТИ –Ленинградское отделение. 1934.
3. Песков Н.П., Александрова-Прейс, «Курс коллоидной химии», Госхимиздат М-Л, 1948.
4. Шелудко А. «Коллоидная химия»,Л., 1960.
5. Писаренко А.П., Поспелова К.А., Яковлев А.Г. «Курс коллоидной химии», М., 1961.
6. Пасынский А.Г. «Коллоидная химия», М., 1963.
7. ვარლუკაძე ა.ი. “კოლოიდური ქიმია”, განათლება, თბილისი. 1965.
8. Кузнецов В.А. «Физическая и коллоидная химия», Высшая школа, Москва. 1968.
9. Пасынский А.Г. «Коллоидная химия», Высшая школа. 1968.
10. Воюцкий С.С. «Курс Коллоидной химии», Изд. Химия, М., 1975.
11. Фридрихсберг Д.А. «Курс Коллоидной химии», Изд. Химия, М., 1984.
12. Фролов Ю.Г. «Курс Коллоидной химии», Изд. Химия, М., 1988.
13. Захарченко В.Н. «Коллоидная химия», Изд-во Химия, 1989.
14. Duncan J. Shaw. Introduction to Colloid and Surface Chemistry. Elsevier Science, 4th edition, 1992.
15. Adamson A.W. Gast A.P. Physical chemistry of surfaces. 1997.
16. Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. «Коллоидная химия», Высшая школа, Москва. 2004.
17. Edited by K.S. Birdi. Handbook of Surface and Colloid Chemistry 3th Edition, CRC Press, 2008.

შ ი ნ ა ა რ ს ი

წინასიტყვაობა ----- 4

1. შესავალი ----- 6

 1.1. კოლოიდური ქიმიის სწავლების საგანი და ძირითადი ცნებები ----- 6

 1.2. კოლოიდურ სისტემათა კლასიფიკაცია ----- 8

 1.3. კოლოიდური ქიმიის განვითარების ისტორიული ეტაპები ----- 13

I თავის ძირითადი დასკვნები ----- 15

2. ზედაპირული მოვლენები კოლოიდურ სისტემებში ----- 16

 2.1. ფაზათა გამყოფი ზედაპირის ჭარბი თავისუფალი ენერგია და ზედაპირული დაჭიმულობა ----- 16

 2.2. დასველების მოვლენა ჰეტეროგენულ სისტემებში ----- 22

 2.3. აღსორბცია და აღსორბციული წონასწორობა ----- 28

 2.3.1. აღსორბციული პროცესების ძირითადი განსაზღვრებები ----- 28

 2.3.2. აღსორბციული პროცესების ძირითადი თეორიები ---- 34

 2.3.3. აღსორბციის სახესხვაობანი ----- 59

 2.4. ორმაგი ელექტრული შრე ----- 69

 2.4.1. ორმაგი ელექტრული შრის წარმოქმნა ----- 69

 2.4.2. ორმაგი ელექტრული შრის აღნაგობის თეორიები ---- 73

 2.4.3. ζ-პოტენციალის დამოკიდებულება გარე პარამეტრებზე ----- 81

II თავის ძირითადი დასკვნები ----- 90

3	კოლოიდური სისტემების მიღება -----	92
3.1	დისპერგაციის მეთოდი -----	93
3.2	კონდენსაციის მეთოდი, მიცელის აღნაგობა -----	97
3.3	კოლოიდური სისტემების გასუფთავება -----	101
III	თავის ძირითადი დასკვნები -----	103
4	დისპერსული სისტემების ძირითადი თვისებები -----	104
4.1	დისპერსული სისტემების მოლეკულურ-კინეტიკური თვისებები -----	104
4.1.1	ბროუნის მოძრაობა -----	105
4.1.2	დიფუზია -----	107
4.1.3	ოსმოსური წნევა -----	109
4.1.4	სედიმენტაცია -----	111
4.1.5	სედიმენტაციური ანალიზი -----	115
4.2	დისპერსული სისტემების ოპტიკური თვისებები -----	117
4.2.1	სინათლის განბნევა -----	118
4.2.2	სინათლის შთანთქმა -----	120
4.2.3	დისპერსული სისტემების კვლევის ოპტიკური მეთოდები -----	122
IV	თავის ძირითადი დასკვნები -----	125
5	დისპერსული სისტემების მდგრადობა და კოაგულაცია --	127
5.1	ლიოფობური სისტემების მდგრადობისა და კოაგულაციის თეორიული საფუძვლები -----	131
5.2	ჩქარი კოაგულაციის კინეტიკა -----	138
5.3	ნელი კოაგულაციის თეორია -----	142
5.4	ლიოფობური კოლოიდური სისტემების ელექტროლიტური კოაგულაცია -----	143
5.5	მდგრადობის აღსორბციულ-სოლვატური და სტრუქტურულ-მექანიკური ფაქტორები -----	147
V	თავის ძირითადი დასკვნები -----	150
6	დისპერსული სისტემების რეოლოგიური თვისებები -----	152
6.1	ჭეშმარიტი ხსნარებისა და ზოლების სიბლანტე -----	154
6.2	სტრუქტურირებული სისტემები და პლასტიკური სიბლანდე -----	158
6.3	დისპერსული სისტემების კლასიფიკაცია სტრუქტურულ-მექანიკური თვისებების მიხედვით -----	161

VI თავის ძირითადი დასკვნები -----	165
7 დისპერსული სისტემების ძირითადი სახესხვაობანი	167
7.1 ქაფები -----	167
7.2 აეროზოლები -----	171
7.3 სუსპენზიები -----	173
7.4 ემულსიები -----	175
VII თავის ძირითადი დასკვნები -----	183
8 მაღალმოლეკულური კოლოიდები -----	186
8.1 მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარები -----	190
8.2 მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების თერმოდინამიკა -----	192
8.3 მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა გაჯირჯევა -----	194
8.4 მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების თვისებები -----	199
8.5 მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების სიბლანტე -----	204
8.6 მაღალმოლეკულურ ნივთიერებათა ხსნარების მდგრადობა -----	208
VIII თავის ძირითადი დასკვნები -----	209
გამოყენებული ლიტერატურა -----	211