

## Chimia coloidală

### Fizico-chimia sistemelor disperse

**Introducere. Obiectul chimiei coloidale.** Etapele principale de dezvoltare a chimiei coloidale.

#### Clasificarea sistemelor disperse și coloidale

1. Clasificarea sistemelor disperse după gradul de dispersie ( $D = 1/a, m^{-1}$ ) și după dimensiunile particulelor fazei disperse

$$1 \text{ мк} = 10^{-4} \text{ cm} = 10^{-6} \text{ m} = 1 \text{ мкм}; \quad 1 \text{ ммк} = 1 \text{ nm} = 10^{-7} \text{ cm} = 10^{-9} \text{ m};$$

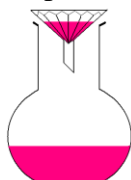
$$1 \text{ Å} = 10^{-8} \text{ cm} = 10^{-10} \text{ m}$$

Denumirea sistemelor disperse	D	Dimensiunile particulei fazei disperse	Caracteristica
Microeterogene Macroscopice Grosier disperse	$< 10^5 \text{ cm}^{-1}$ $< 10^7 \text{ m}^{-1}$	$> 10^{-5} \text{ cm}$ $> 10^{-7} \text{ m}$	Particulele fazei disperse nu trec prin hîrtia de filtru, nu dializează, nu difundează. Particulele fazei disperse se văd în microscopul obișnuit. Sunt eterogene. Netransparente. La căderea luminii ele o difractă în rezultatul reflectării și refractării.
Ultramicroeterogene (soluții coloidale propriu-zise)	$10^5 \div 10^7 \text{ cm}^{-1}$ $10^7 \div 10^9 \text{ m}^{-1}$	$10^{-5} \div 10^{-7} \text{ cm}$ $10^{-7} \div 10^{-9} \text{ m}$	Trec prin hîrtia de filtru, nu dializează; difundează slab. Particulele fazei disperse nu se văd în microscopul obișnuit. Sunt eterogene. Transparente. Opalescează. Particulele se văd în ultramicroscop.
Soluții omogene (soluții reale) Sisteme cu dispersie moleculară	$> 10^7 \text{ cm}^{-1}$ $> 10^9 \text{ m}^{-1}$	$< 10^{-7} \text{ cm}$ $< 10^{-9} \text{ m}$	Trec prin hîrtia de filtru. Nu se depun în sediment, dializează, bine difundează, nu se văd sub ultramicroscop. Soluțiile nu îmbătrînesc, sunt omogene, stabile, optic pustii.

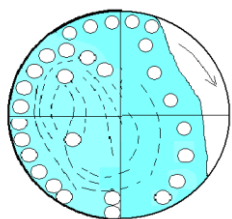
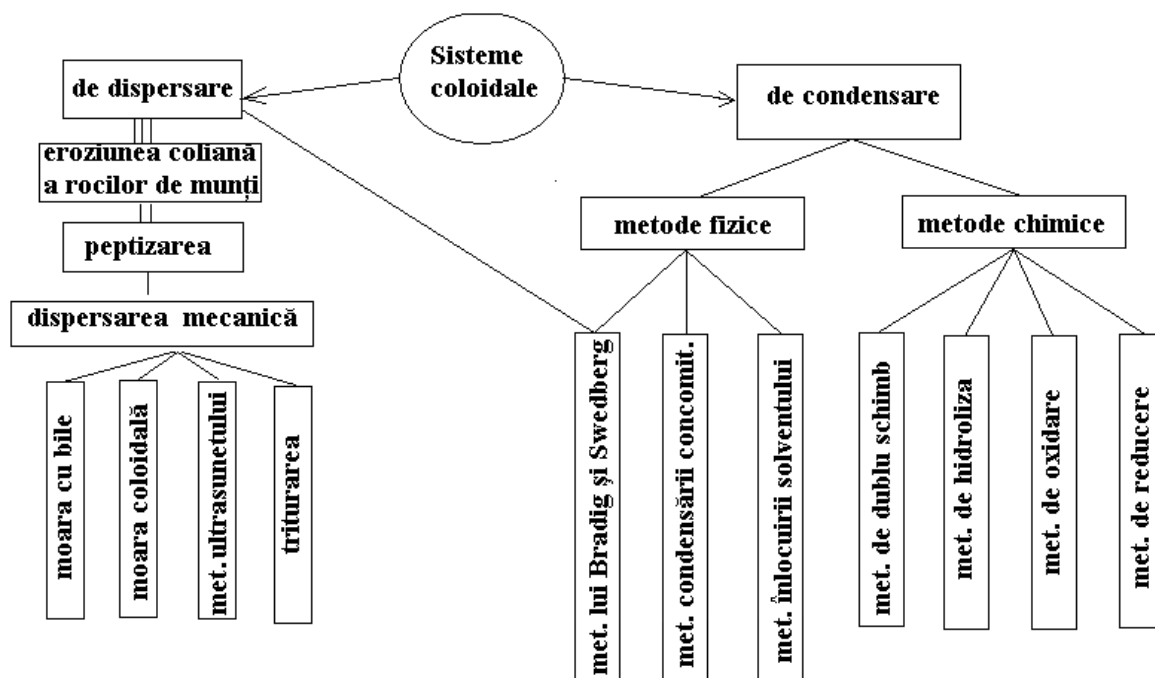
2. Clasificarea sistemelor disperse după starea de agregare a mediului de dispersie și a fazei dispersate

Denumirea	Mediul de dispersie	Faza dispersată	Modul de însemnare	Exemple
Aerosoli	Gaz	Gaz	G/G	Sisteme coloidale nu există
		Lichid	L/G	Ceața, nourii, gaz în stare critică
		Solid	S/G	Fumul de tutun, praf de zahăr, ciment.
Liosoli	Lichid	Gaz	G/L	Spume
		Lichid	L/L	Emulsii, ulei în apă, apă în petrol, diferite cremuri, alifii.
		Solid	S/L	Suspensii, soluțiile coloidale ale metalelor Au, Ag, Pt.
Solidosoli	Solid	Gaz	G/S	Spume solide, ebonite cu micropori, cauciucuri, pemza.
		Lichid	L/S	Emulsii solide, apă în parafină, perle, opal.
		Solid	S/S	Soli solizi, aliaje de fontă, sticle colorate scumpe, minerale.

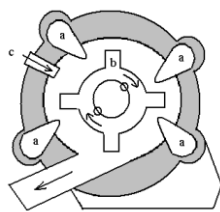
3. Clasificarea sistemelor disperse după gradul de interacțiune a fazei dispersate cu mediul de dispersie:
  - Zigmundi: ireversibile și reversibile
  - Freundlich: liofobe și liofile
4. Clasificarea sistemelor disperse după lipsa sau prezența interacțiunii dintre particulele fazei dispersate.
  1. liber disperse
  2. legat disperse
5.
  1. Soluții coloidale propriu-zise (hidrosolii metalelor, sulfizilor, clorurilor...)
  2. Sisteme grosier disperse (emulsii, suspensii, aerosoli, STA)
  3. CMM și soluțiile lor (proteine, polizaharide, cauciucul, poliamide ș.a.)



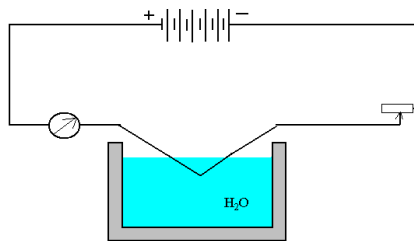
### Metodele de obținere a soluțiilor coloidale



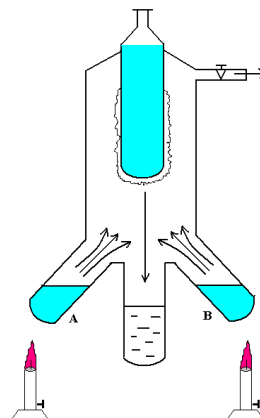
Moara cu bile



Moara coloidală



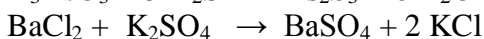
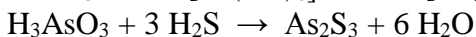
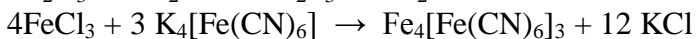
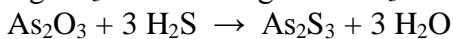
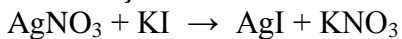
Metoda Swedberg (Bradig)



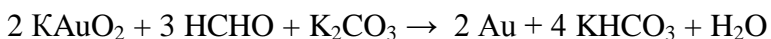
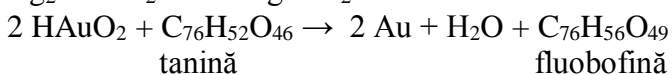
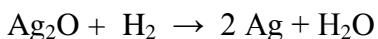
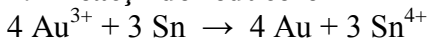
Metoda Roghinskii Șalnicov

## Metode chimice de condensare

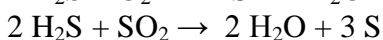
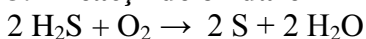
### 1. Reacții de schimb



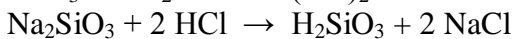
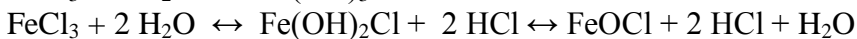
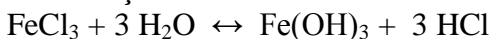
### 2. Reacții de reducere



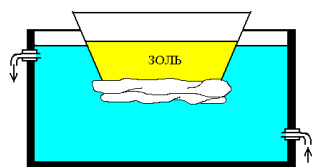
### 3. Reacții de oxidare



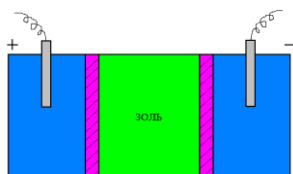
### 4. Reacții de hidroliză



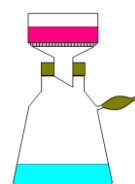
## Metodele de purificare ale soluțiilor coloidale



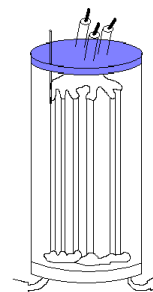
1. Dializa



2. Electrodializa



3. Ultrafiltrarea

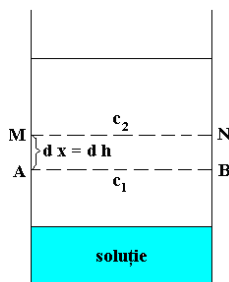


4. Vivodializa

### 5. Dializa compensațională

## Proprietățile cinetico-moleculare ale sistemelor coloidale

### Difuzia



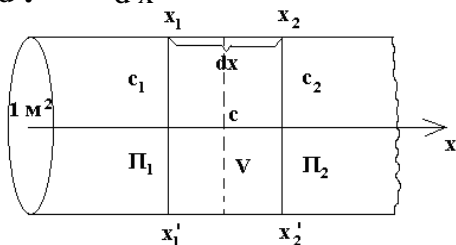
$-\Delta c = c_2 - c_1$  - gradul de diferență al concentrațiilor

$-\frac{dc}{dx}$  - gradientul de concentrație

$dm = -\frac{dc}{dx} D S d\tau$  - prima lege a lui Fick

$\frac{1}{S} \frac{dm}{d\tau} = -\frac{dc}{dx} \cdot D = I_d$  - flux de difuzie (torentul de difuzie)

$\frac{dc}{d\tau} = D \cdot \frac{d^2 c}{dx^2}$  - legea a doua a lui Fick



Forța care acționează asupra unei particule ( $f$ ) se egalează cu forța de frecare ( $f'$ ), care este opus orientată acesteia.

$$f = f' \quad (1)$$

Forța de frecare conform legii lui Stokes  $f' = B \cdot v$  (2)

Pentru particule sferice  $B = 6 \pi \eta r$

Forța care acționează asupra unei unități de volum

$$F = \frac{\pi_2 - \pi_1}{dx} = -\frac{d\pi}{dx} \quad (3)$$

Forța care acționează asupra unei particule

$$\frac{F}{c \cdot N_A} = f = -\frac{d\pi}{c N_A dx} = -\frac{RT}{c N_A} \frac{dc}{dx} \quad (4)$$

deoarece  $\pi = cRT$  iar  $d\pi = RT dc$

Luând în considerare că

$$f = f' \quad Bv = -\frac{RT}{c N_A} \frac{dc}{dx} \quad \text{sau}$$

$$v \cdot c = -\frac{RT}{B N_A} \frac{dc}{dx} = n \quad (5)$$

$n$  - cantitatea de substanță, care difunfează într-o unitate de timp, pe o unitate de suprafață, sau masa

În conformitate cu ecuația lui Fick pentru aceleași condiții poate fi scris

$$n \quad \text{sau} \quad m = -D \frac{dc}{dx} \quad (6)$$

Egalând părțile drepte ale ecuației (5) și (6) obținem

$$\frac{RT}{N_A} \cdot \frac{dc}{dx} \cdot \frac{1}{B} = D \frac{dc}{dx}$$

$$D = \frac{RT}{N_A B} = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta r} = \frac{kT}{6\pi\eta r} \quad (7) \quad \text{Ecuatia lui Einstein}$$

Din ecuația (7) rezultă faptul că  $r = \frac{kT}{6\pi\eta D}$

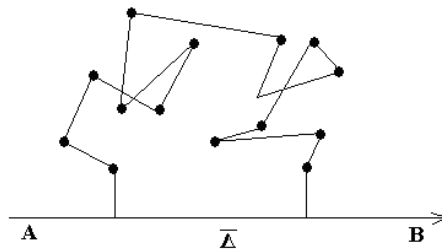
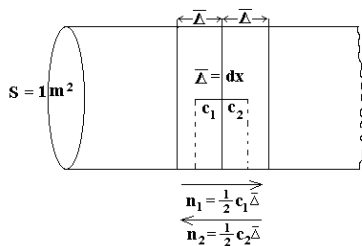
Cunoscând valoarea  $r$  determinăm masa micelară pentru particule sferice

$$M = V \rho N_A = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A$$

Pentru particule cubice  $M = l^3 \rho N_A$

### Mișcarea browniană

$\bar{\Delta}$  - valoarea medie a proiecției de deplasare a particulelor de pe axa X



$$n = n_2 - n_1 = \frac{1}{2} \bar{\Delta} (c_2 - c_1)$$

$$\frac{c_2 - c_1}{\bar{\Delta}} = -\frac{dc}{dx} \quad \text{sau} \quad c_2 - c_1 = -\bar{\Delta} \frac{dc}{dx} \quad \text{de unde}$$

$$n = -\frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx}$$

Pentru acest caz, ecuația lui Fick

$$n = -D \frac{dc}{dx} \cdot \tau$$

Combinând aceste ecuații

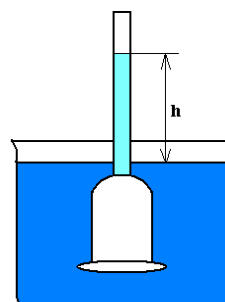
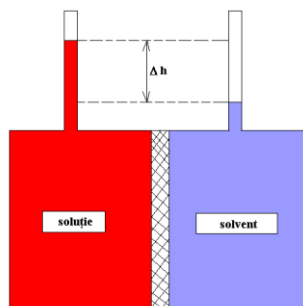
$$D \frac{dc}{dx} \cdot \tau = \frac{1}{2} \bar{\Delta}^2 \frac{dc}{dx} \quad \text{primim}$$

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau \quad \text{Ecuatia Einstein}$$

$$\text{Luând în considerare } D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{6\pi\eta r} = \frac{kT}{B}, \quad \text{primim}$$

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{RT}{N_A} \frac{\tau}{3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{2kT\tau}{B}} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}}$$

### Presiunea osmotică



Din teoria soluțiilor este cunoscut că

$$\pi = c R T = n R T = \frac{v}{N} R T$$

$$\pi = \frac{\frac{m_{\text{tot}}}{V}}{N_A} R T = v \frac{R T}{N_A}$$

v - concentrație numerică

$$m_1 = \frac{4}{3} \pi r_1^3 \rho v_1 \qquad m_2 = \frac{4}{3} \pi r_2^3 \rho v_2 \qquad m_1 = m_2$$

$$r_1^3 v_1 = r_2^3 v_2 \qquad \frac{r_1^3}{r_2^3} = \frac{v_2}{v_1} = \frac{\pi_2}{\pi_1} = \frac{D_2^3}{D_1^3} \qquad \pi \sim \frac{1}{r^3}$$

### Analiza de sedimentare

Particulele fazei disperse în stare suspendată într-un mediu gazos sau lichid sunt supuse la două forțe opuse

1. forța de greutate
2. forța de difuzie

Cînd forțele se egalează, se stabilește echilibrul de sedimentare.

Legea lui Stokes. Forța de frecare  $f = Bv = 6 \pi \eta r v$

În cazul în care particula sedimentează în câmpul gravitațional al Pămîntului, forța care cauzează mișcarea este greutatea sa.

$$P = m g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho g \quad \text{unde } g - \text{accelerația căderii libere}$$

Pierderea în greutate a particulelor, în mediu lichid în conformitate cu legea Arhimede

$$P_1 = m g = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_0 g$$

Forța sub acțiunea căreia particulele sedimentează în mediu lichid

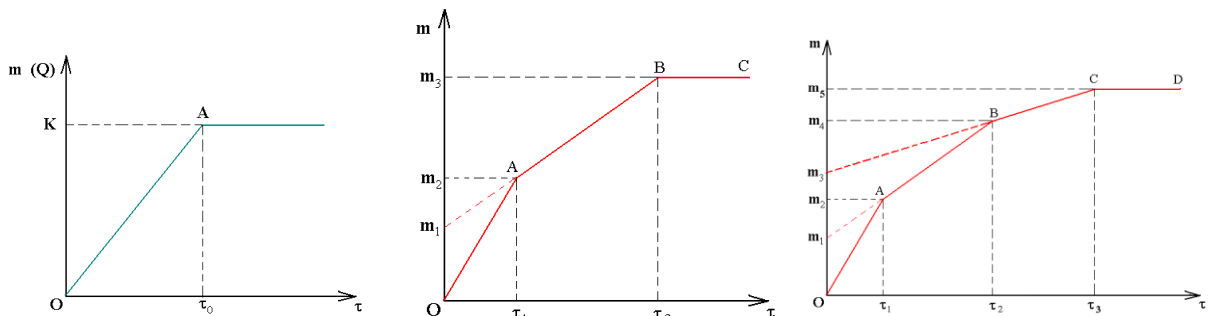
$$f' = P - P_1 = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g$$

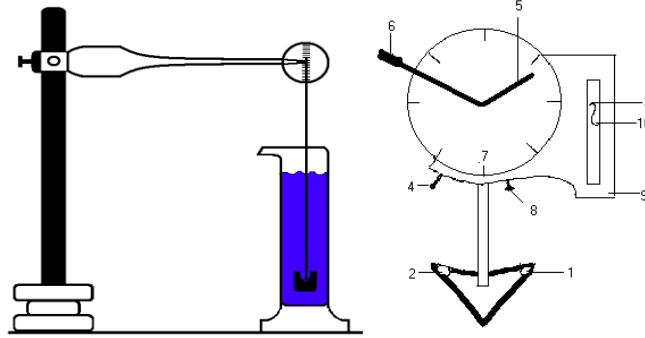
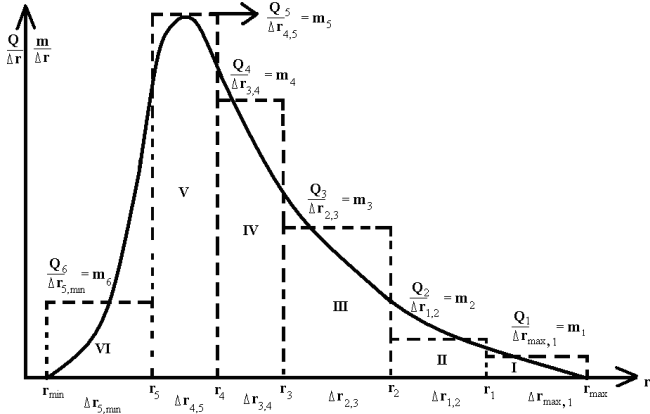
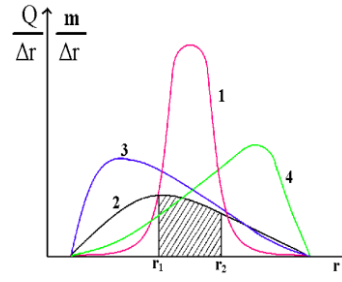
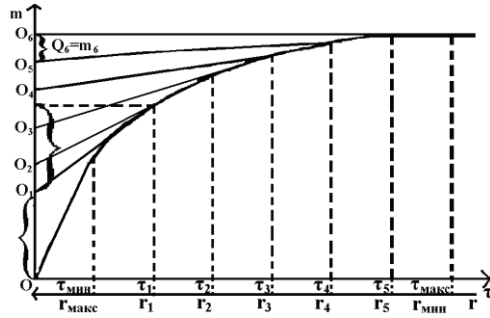
Cînd  $f = f'$  atunci

$$6 \pi \eta r v = \frac{4}{3} \pi r^3 (\rho - \rho_0) g \quad \text{de aici } v = \frac{2}{9} r^2 g \frac{(\rho - \rho_0)}{\eta}$$

$$\text{sau } r = \sqrt{\frac{9 \eta v}{2(\rho - \rho_0) g}} \qquad c = \sqrt{\frac{9 \eta}{2(\rho - \rho_0) g}} \qquad \text{prin urmare}$$

$$r = c \sqrt{v}$$





### Stabilitatea sedimentativă și echilibrul de sedimentare

$$B \cdot v = m \cdot g$$

$$B \cdot v \cdot c = m \cdot g \cdot c$$

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

$$I_s = v \cdot c = \frac{mg}{B} \cdot c$$

deoarece  $D = \frac{RT}{N_A} \frac{1}{B} = \frac{kT}{B}$

$$\frac{I_s}{I_d} = -\frac{mg}{kT} \frac{c}{dc/dx} = -\frac{V(\rho - \rho_0)g}{kT} \frac{c}{dc/dx}$$

1.  $I_s \gg I_d$ ,  $\frac{I_s}{I_d} \gg 1$  se petrece numai sedimentarea

2.  $I_s \ll I_d$ ;  $\frac{I_s}{I_d} \ll 1$  - numai difuzia, stabilitatea sedimentativă

3.  $\frac{I_s}{I_d} \approx 1$  - e necesar de analizat ambele procese, se stabilește echilibrul de sedimentare

$$-\frac{mg}{kT} \frac{c}{dc/dh} = 1 \quad \text{sau} \quad -\int_{C_0}^{C_h} \frac{dc}{c} = \frac{mg}{kT} \int_0^h dh$$

La integrare se obține

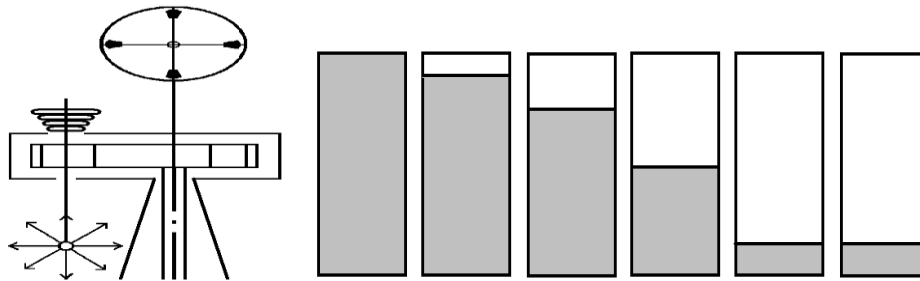
$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{mgh}{kT} = \frac{mgh N_A}{RT}$$

$$\ln \frac{P_0}{P_h} = \frac{mgh}{kT} \quad \ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{mgh}{kT} \quad \text{și}$$

$$h = \frac{kT \ln \frac{v_0}{v_h}}{mg} \quad \ln \frac{v_0}{v_h} = \frac{4}{3} \frac{\pi r^3 (\rho - \rho_0) gh}{kT}$$

$$\text{cînd} \quad \frac{v_0}{v_h} = 2 \quad h_{1/2} = \frac{kT \ln 2}{mg}$$

### Ultracentrifuga și aplicarea ei la cercetarea soluțiilor coloidale.



Este cunoscută ecuația  $B \cdot v = V(\rho - \rho_0) \cdot g$

În această ecuație,  $v$  se înlocuiește cu  $(dx / d\tau)$ ,  $x$  - distanța particulei de la axa de rotație.

Accelerația  $g$  în câmpul ultracentrifugii este  $\omega^2 x$ ,

unde  $\omega$  - viteza unghiulară.

În rezultatul separării variabilelor și integrării de la  $x_1$  la  $x_2$ , respectiv de la 0 la  $\tau$ .

Prin urmare obținem  $B \frac{dx}{d\tau} = V(\rho - \rho_0) \omega^2 x$

$$\int_{x_1}^{x_2} \frac{dx}{x} = \frac{V(\rho - \rho_0) \omega^2}{B} \int_0^\tau d\tau \quad \text{primim}$$

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{V(\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}{B}$$

Presupunând că particulele sunt de formă sferică și înlocuind valoarea pentru  $B$ , vom obține

$$\ln \frac{x_2}{x_1} = \frac{2 r^2 (\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}{9 \eta} \quad \text{de aici}$$

$$r = \sqrt{\frac{9 \eta \ln \frac{x_2}{x_1}}{2(\rho - \rho_0) \omega^2 \tau}}$$

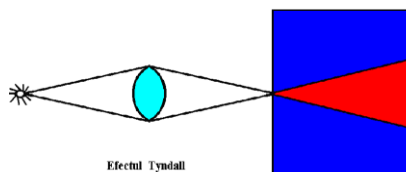


## Proprietățile optice ale soluțiilor coloidale

### Difuzia luminii în sistemele coloidale

Trecerea luminii prin sistemele disperse este însoțită de fenomene cum ar fi:

1. refracție
2. absorbție
3. reflecție
4. difuzie



Intensitatea luminii difuzate, ca urmare a difracției luminii la trecerea printr-un sistem coloidal este exprimată de ecuația Rayleigh.

$$I = I_0 K \frac{v V^2}{\lambda^4} \quad \text{unde} \quad K = 24 \pi^3 \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right)^2$$

$V$  – volumul particulei

$v$  – concentrația numerică

$n$  – indicele de refracție

În soluții cu solvent incolor transparent, lumina este absorbită doar substanța dizolvată.

$I = I_0 e^{-\epsilon l c}$  - Ecuația Lambert - Beer

$I$  - intensitatea luminii ce trece prin soluție

$I_0$  - intensitatea luminii incidente

În soluții coloidale  $I = I_0 e^{-(\epsilon+A)lc}$

$A$  - coeficientul de difuzie a luminii

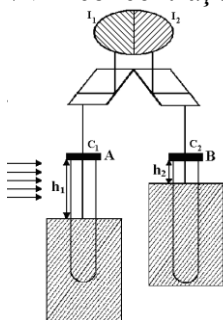
Sistemele disperse și coloidale albe nu absorb lumina și atunci  $\epsilon = 0$

$I = I_0 e^{-A l c}$

### Nefelometria

Ecuația Rayleigh  $I = I_0 K \frac{v V^2}{\lambda^4}$

$vV$  – concentrația volumetrică și atunci  $I = K \cdot c \cdot V$



1. În cazul în care concentrația solilor este diferită, iar dimensiunile particulelor egale

$$r_1 = r_2$$

$$I_1 = I_2 \quad K V c_1 h_1 = K V c_2 h_2 \quad \text{de unde}$$

$$\frac{h_1}{h_2} = \frac{c_2}{c_1} \quad \text{și} \quad c_2 = c_1 \frac{h_1}{h_2}$$

2. Dacă este nevoie de a determina dimensiunile necunoscute ale particulelor coloidale, atunci

$$c_1 = c_2$$

$$KV_1 c h_1 = KV_2 c h_2$$

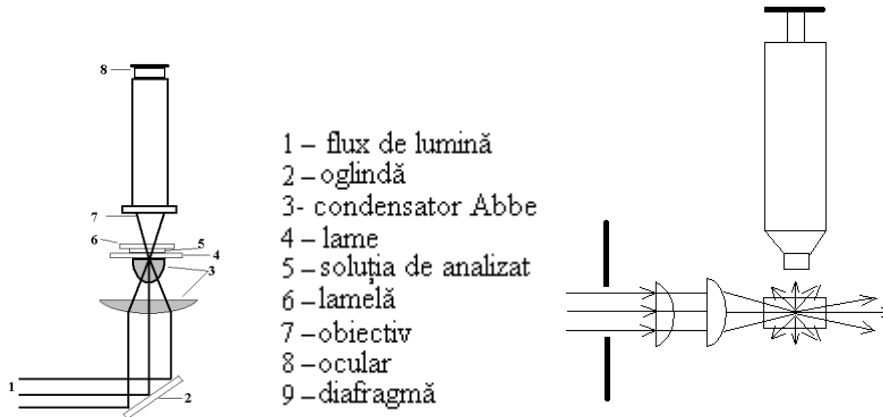
Analogic

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{h_2}{h_1} \Rightarrow V_2 = V_1 \frac{h_1}{h_2}$$

$$V = \frac{4}{3} \pi r^3 \quad V = l^3 \quad \text{atunci}$$

$$r_2^3 = r_1^3 \frac{h_1}{h_2} \quad \text{sau} \quad l_2^3 = l_1^3 \frac{h_1}{h_2}$$

### Ultramicroscopia



W – volumul solului în care se conțin n particule.

$$\text{Concentrația numerică} - v = \frac{n}{W}$$

Dacă c – concentrația de masă,  $\text{kg/m}^3$ , masa unei particule va fi

$$m = \frac{c}{\frac{n}{W}} = \frac{cW}{n} \quad (1)$$

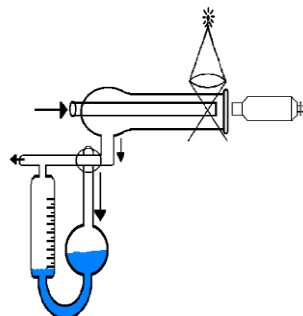
$$m = V\rho = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho \quad (2) \quad \frac{4}{3} \pi r^3 \rho = \frac{cW}{n}$$

$$r = \sqrt[3]{\frac{3cW}{4\pi\rho n}} = K \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho n}} = K \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho v}} = K \sqrt[3]{\frac{c}{\rho v}} \quad \text{unde} \quad K = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}}$$

Pentru particulele cubice ecuația 2 se va scrie

$$m = l^3 \rho, \quad \text{atunci} \quad l^3 \rho = \frac{cW}{n}$$

$$\text{de unde} \quad l = \sqrt[3]{\frac{cW}{\rho \cdot n}} = \sqrt[3]{\frac{c}{\rho \cdot v}}$$



## Fenomene superficiale (de suprafață)

Suprafața specifică – este suprafața sumară a unei unități de volum sau a unei unități de masă a substanței aflată în stare dispersată.

În cazul particulelor sferice suprafața specifică a unei unități de volum

$$S_{sp} = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = 6D \text{ (m}^{-1}\text{)} \quad \text{deoarece} \quad D = \frac{1}{a} = \frac{1}{2r}$$

sau  $S_{sp} = v \cdot S_0$

Unde  $v$  – numărul de particule în  $1 \text{ m}^3$ ,

$S_0$  – suprafața unei particule

Pentru particulele de formă cubică, suprafața specifică

$$S_{sp} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$$

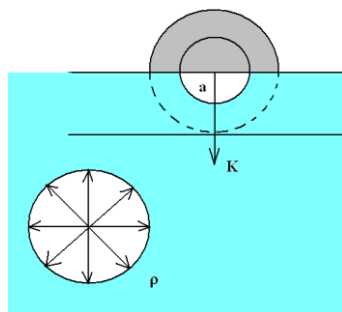
Suprafața sumară  $S_{sum} = S_{sp} \cdot V$

Suprafața specifică pentru o unitate de masă

$$S_{sp} = \frac{S}{m} = \frac{3}{r \cdot \rho} \quad \text{și} \quad S_{sp} = \frac{6}{l \cdot \rho} \quad \text{unde} \quad m = \rho \cdot V$$

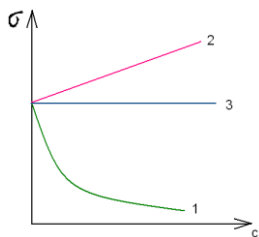
Suprafața sumară  $S_{sum} = S_{sp} \cdot m$

## Energia superficială și tensiunea superficială



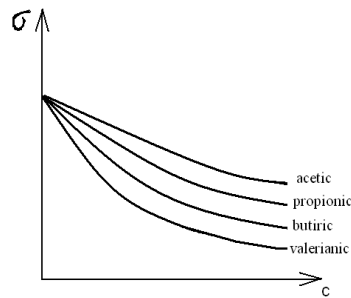
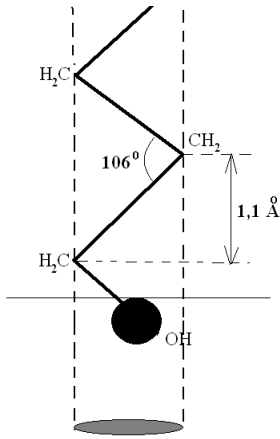
$$G = \sigma S$$

Substanțe tensioactive (STA) și substanțe tensioinactive (STI).



Pentru STA  $\Gamma > 0$ .

Pentru STI  $\Gamma < 0$ .



$$\sigma_0 - \sigma = a \ln(bc + 1) \quad \text{unde} \quad a = \Gamma_\infty R T$$

### Tensiunea interfacială

1
2
3

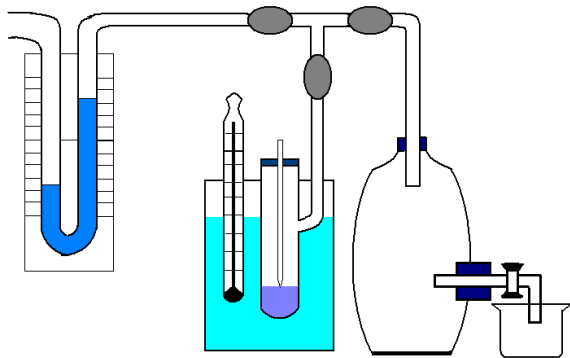
$$\sigma_{2,3} = \sigma_{3,1} - \sigma_{2,1}$$

### Metodele de determinare a tensiunii superficiale.

1. metoda presiunii maxime de formare a bulelor de aer (metode Rebinders)
2. metoda stalagmometrică sau metoda numărării picăturilor.
3. metoda ascensiunii capilare
4. Metoda desprinderii inelului.

#### 1. Metoda Rebinders

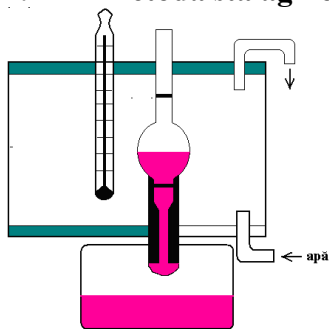
Se bazează pe relația între presiunea maximă  $P$  de formare a bulelor de aer și raza capilarului de sticlă  $r$  la care se formează bula de aer.



$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad \text{de aici} \quad \sigma = P \frac{r}{2} = K \cdot P \quad \text{unde} \quad K = \frac{r}{2}$$

$$\sigma_0 = K \cdot P_0 \quad \sigma_x = K \cdot P_x \quad \frac{\sigma_x}{\sigma_0} = \frac{P_x}{P_0} \quad \sigma_x = \sigma_0 \frac{P_x}{P_0} = \sigma_0 \frac{h_x}{h_0}$$

## 2. Metoda stalagmometrică.



Greutatea  $P$ , a picăturii care se formează, este proporțională forței tensiunii superficiale care o menține.

$$P = 2 \pi r \sigma \quad (1)$$

$$\text{Pe de altă parte} \quad P = \frac{m}{n} g = \frac{V \rho g}{n} \quad (2)$$

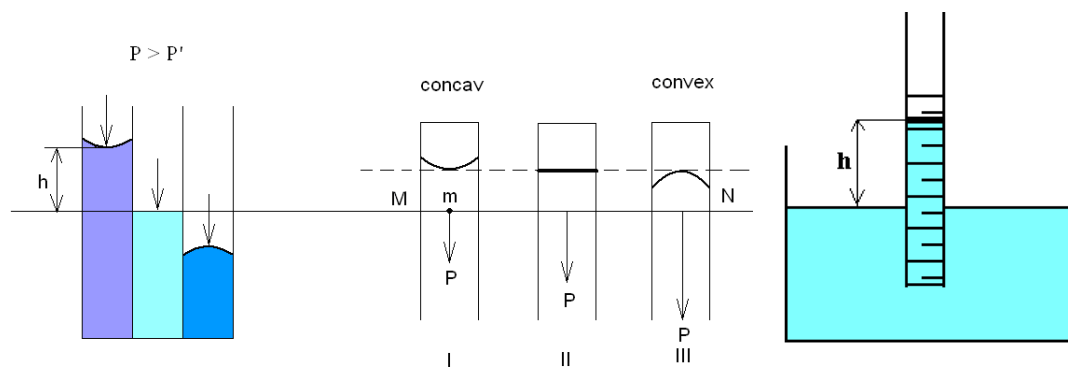
Din ecuațiile (1) și (2) rezultă, că

$$2 \pi r \sigma = \frac{V \rho g}{n} \rightarrow \sigma = \frac{V g}{2 \pi r} \cdot \frac{\rho}{n} = K \cdot \frac{\rho}{n}$$

$$\frac{V g}{2 \pi r} = K \quad \sigma_{\text{H}_2\text{O}} = K \cdot \frac{\rho(\text{H}_2\text{O})}{n(\text{H}_2\text{O})}; \quad \sigma_x = K \cdot \frac{\rho(x)}{n(x)}$$

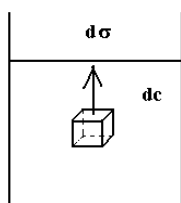
$$\text{Raportul lor este} \quad \frac{\sigma_x}{\sigma_{\text{H}_2\text{O}}} = \frac{\rho(x) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(x)} \quad \text{și} \quad \sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \frac{\rho(x) \cdot n(\text{H}_2\text{O})}{\rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot n(x)}$$

## 3. Metoda ascensiunii capilare a lichidului (Metoda ridicării lichidului în capilar)



$$h = \frac{2 \sigma}{r \rho g} \rightarrow \sigma = \frac{h r \rho g}{2}$$

**Adsorbția la limita de separație lichid – gaz.  
Deducerea ecuației lui Gibbs.**



$$\Gamma = \frac{1}{S}, \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} \quad (1)$$

$$dG = Sd\sigma \quad (2)$$

$$dG = -Vd\pi \quad (3)$$

$$-Vd\pi = Sd\sigma \quad (4)$$

$$\pi = cRT \quad \text{sau} \quad d\pi = RT \cdot dc \quad \text{\textit{și}} \quad V = \frac{1}{c}$$

Prin urmare  $S d\sigma = -R T \frac{dc}{c}$

Reieșind din ecuația (1) obținem

$$\frac{d\sigma}{\Gamma} = -R T \frac{dc}{c}$$

De unde  $\Gamma = -\frac{d\sigma}{dc} \frac{c}{RT}$  – Ecuația Gibbs

pentru substanțe superficial active (STA)

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} = \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{c_2 - c_1} < 0 \quad \Gamma > 0 \quad \text{atunci} \quad c_2 > c_1 \quad \text{\textit{și}} \quad \sigma_1 > \sigma_2$$

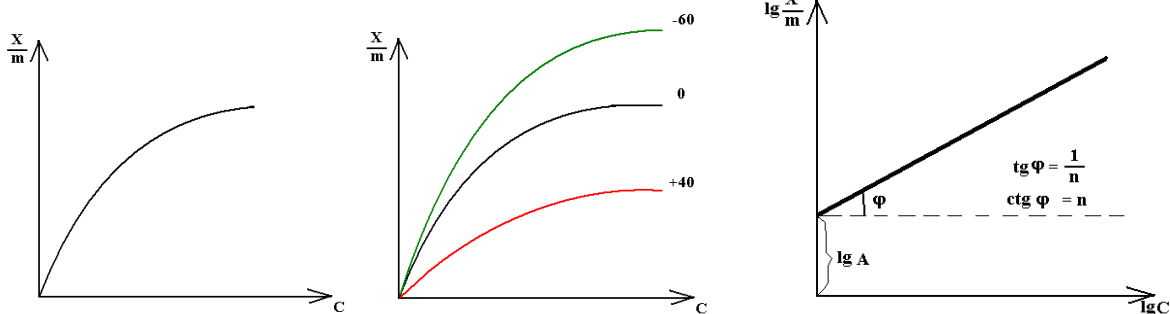
pentru substanțe superficial inactive (STI)

$$\frac{\Delta\sigma}{\Delta c} > 0 \quad \Gamma < 0 \quad \sigma_2 > \sigma_1 \quad \text{\textit{și}} \quad c_2 > c_1 \quad \Gamma < 0$$

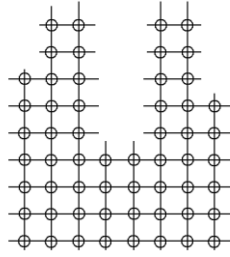
**Ecuația izotermei de adsorbție a lui Freundlich.**

$$\Gamma' = \frac{x}{m} = K P^{\frac{1}{n}} \quad \text{sau} \quad \Gamma' = \frac{x}{m} = A c^{\frac{1}{n}}$$

$$\lg \frac{x}{m} = \lg A + \frac{1}{n} \lg c$$



### Ecuția izotermei de adsorbție a lui Langmuir.



Pe suprafața  $1\text{m}^2$  se găsesc  $x$  centre active capabile să fixeze câte o moleculă. Către momentul de timp  $\tau$ , vor fi ocupate  $y$  centre active.

Atunci  $x-y$  – numărul centrelor active rămase libere

$$\mathcal{G}_a = K_a (x - y) \cdot c \quad (1)$$

$$\mathcal{G}_d = K_d \cdot y \quad (2)$$

La echilibru  $\mathcal{G}_a = \mathcal{G}_d$ ;  $K_a (x - y) \cdot c = K_d \cdot y$

Determinăm  $y = \frac{K_a \cdot x \cdot c}{K_d + K_a \cdot c}$

$y \dots \dots \dots \Gamma$

$x \dots \dots \dots \Gamma_\infty$  sau

$$\frac{y}{x} = \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \text{ de unde } y = x \frac{\Gamma}{\Gamma_\infty} \quad \Gamma = \Gamma_\infty \frac{K_a \cdot c}{K_d + K_a \cdot c}$$

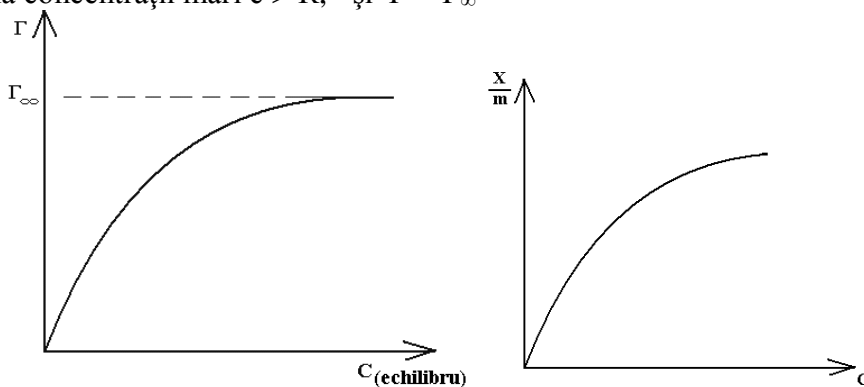
Împărțind la  $K_d$  și însemnînd

$$\frac{K_a}{K_d} = b, \quad \text{primim } \Gamma = \Gamma_\infty \frac{b \cdot c}{1 + b \cdot c}$$

Împărțind la  $K_a$ , primim  $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{c + K}$ , unde  $K = \frac{1}{b} = \frac{K_d}{K_a}$

**Analiza:** la concentrații mici  $c < K$ , atunci  $\Gamma = \Gamma_\infty \frac{c}{K}$

la concentrații mari  $c > K$ , și  $\Gamma = \Gamma_\infty$

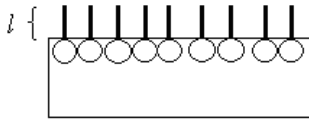
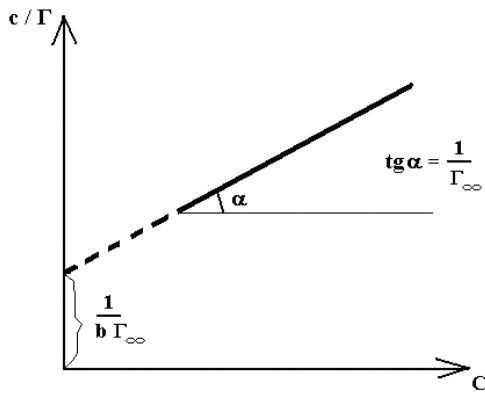


Valoarea  $\Gamma_\infty$  o putem găsi transformînd ecuația Langmuir

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot bc} = \frac{1+bc}{\Gamma_{\infty} \cdot bc} = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot bc} + \frac{1}{\Gamma_{\infty}}$$

Înmulțind la c, obținem

$$\frac{c}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} \cdot c + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot b}$$



$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot N_A}$$

$$l \cdot S = V \xrightarrow{S=1} l = V \quad V \cdot \rho = l \cdot \rho = m$$

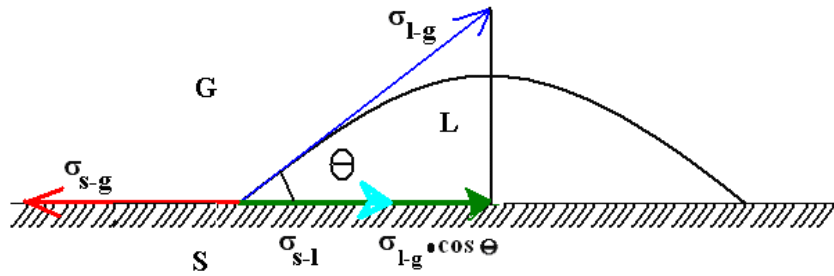
$$n = \frac{m}{M} = \Gamma_{\infty} \quad m = M \cdot \Gamma_{\infty}$$

$$l \cdot \rho = M \cdot \Gamma_{\infty} \quad l = \frac{M \cdot \Gamma_{\infty}}{\rho}$$

### Fenomene de umectare (udare).



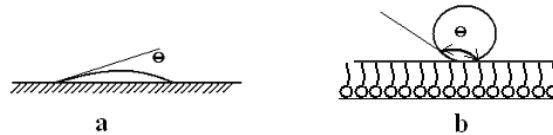




$$\sigma_{s-g} = \sigma_{s-l} + \sigma_{l-g} \cdot \cos \Theta$$

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{s-g} - \sigma_{s-l}}{\sigma_{l-g}}$$

Ecuatia Young



$$f = \frac{\Delta H_1}{\Delta H_2}$$

$\Delta H_1$  – entalpia de udare cu apă

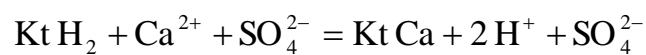
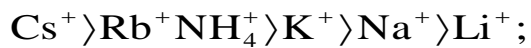
$\Delta H_2$  – entalpia de udare cu benzen

$f > 1$  – pentru suprafață hidrofilă

$f < 1$  – pentru suprafață hidrofobă

### Adsorbția la limita corp solid – soluție

#### Seriile liotrope



# Cromatografia

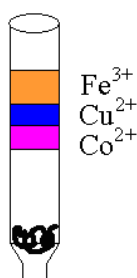
## Clasificarea metodelor cromatografice de analiză

### 1. După mecanismul procesului de separare:

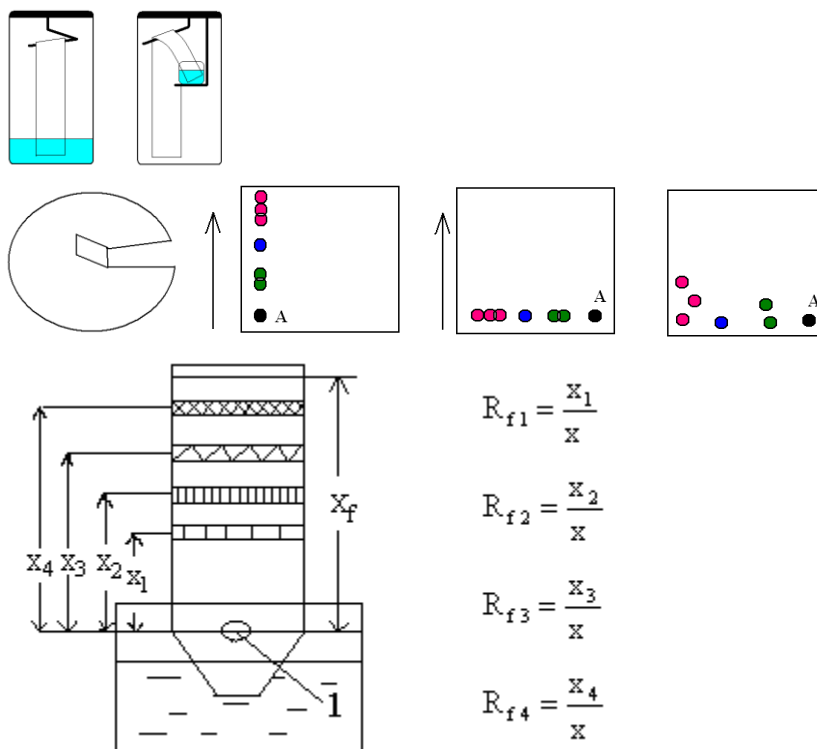
- adsorbivă (lichidă, gazoasă)
- cu schimb de ioni
- de distribuție
- sedimentativă
- de formare a compușilor complecși
- gel-filtrativă

### 2. După forma petrecerii procesului de cromatografie

a. în coloană



b. pe hîrtie (ascendentă, descendentă, radială, bidimensională)

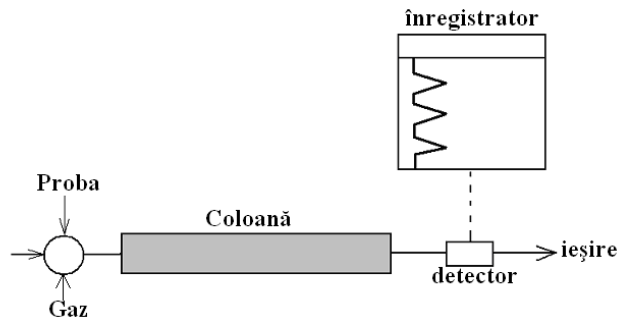


c. în capilare

d. cromatografia în strat subțire

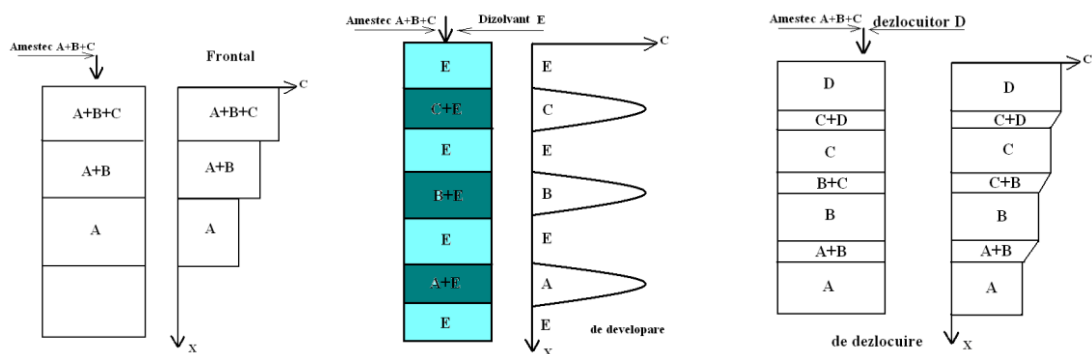
3. După starea de agregare a fazei mobile și imobile

- a. Cromatografia gazoasă
- b. Cromatografia lichid-gazoasă
- c. Cromatografia lichidă

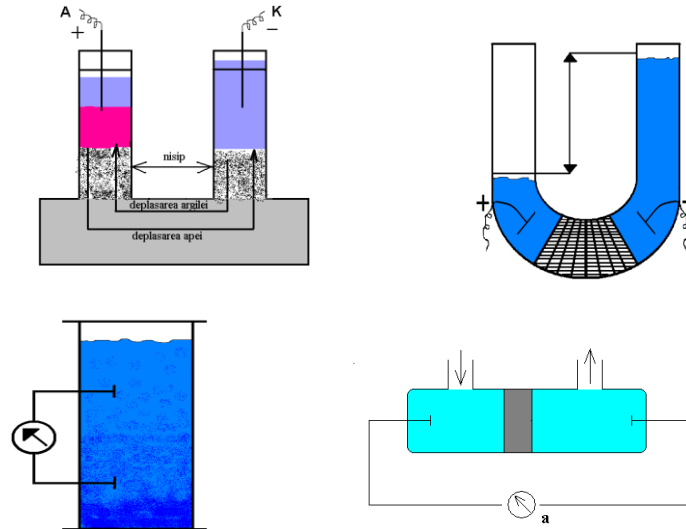


4. După modul de deplasare a substanțelor ce urmează a fi separate

frontală  
 eluentă (de dezvoltare)  
 de dezlocuire



## Fenomene electrocinetice



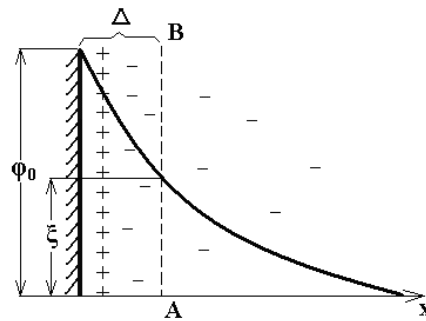
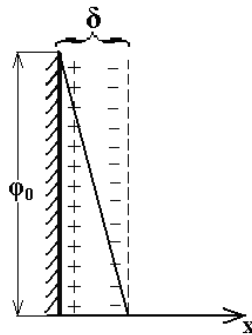
## Structura stratului dublu electric

Teoria Helmholtz – Perrin.

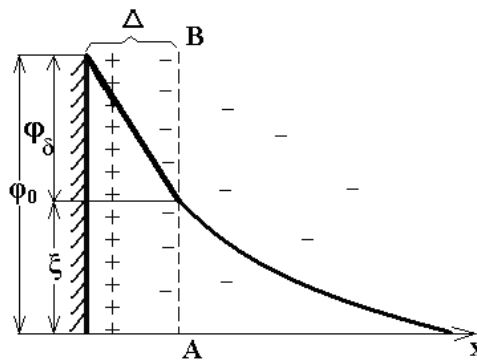
Teoria Gouy – Chapmann

$$\varphi = \frac{\sigma \cdot \delta}{\epsilon \cdot \epsilon_0}$$

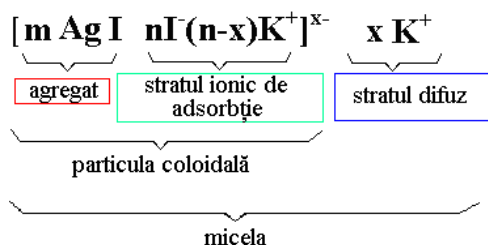
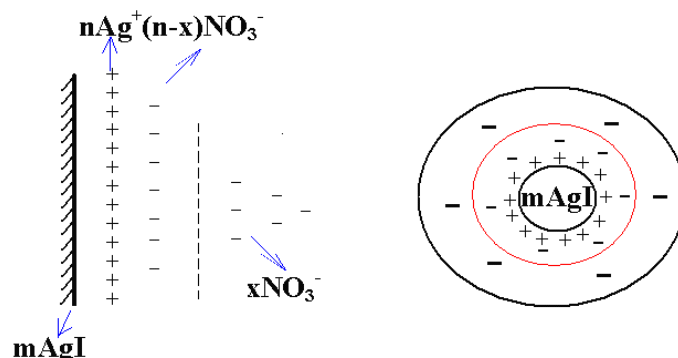
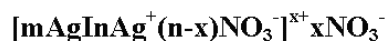
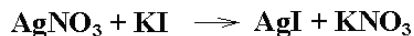
$$\epsilon_0 = 8,55 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}$$



Teoria Stern – Frumkin.



## Structura micelilor coloidale



$\text{mAgInI}^-$  - nucleu  
 $\text{nI}^-$  - ionii generatori de potențial  
 $(\text{n-x})\text{K}^+$  - contraionii din stratul de adsorbție  
 $\text{xK}^+$  - contraionii din stratul de difuzie

### Potențialul electrocinetic și determinarea lui prin metoda electroforetică.

Forța de frecare  $f$  dintre faze, a unei unități de suprafață a coloanei de lichid care se deplasează, este proporțională gradientului de viteză  $-\nu/\delta$ .

$$f = \eta \frac{\varrho}{\delta}$$

Pentru potențialul stratului de difuzie, asemănător condensatorului cilindric, se poate scrie

$$\xi = \frac{\sigma \cdot \delta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \rightarrow \sigma = \frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\delta}$$

Forța electrică  $F = \sigma \cdot H$  unde  $H = \frac{E}{l}$

$\sigma$  – densitatea sarcinilor superficiale

$$F = f \quad \sigma \cdot H = \eta \frac{\varrho}{\delta}$$

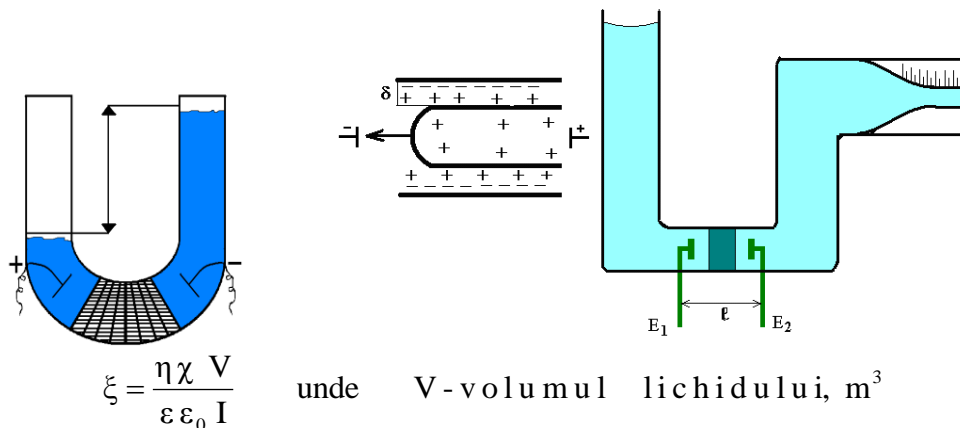
$$\frac{\xi \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\delta} \cdot H = \eta \frac{\varrho}{\delta} \rightarrow \xi = \frac{\eta \cdot \varrho}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} = \frac{\eta \cdot U}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

ecuația Helmholtz-Smoluhowski

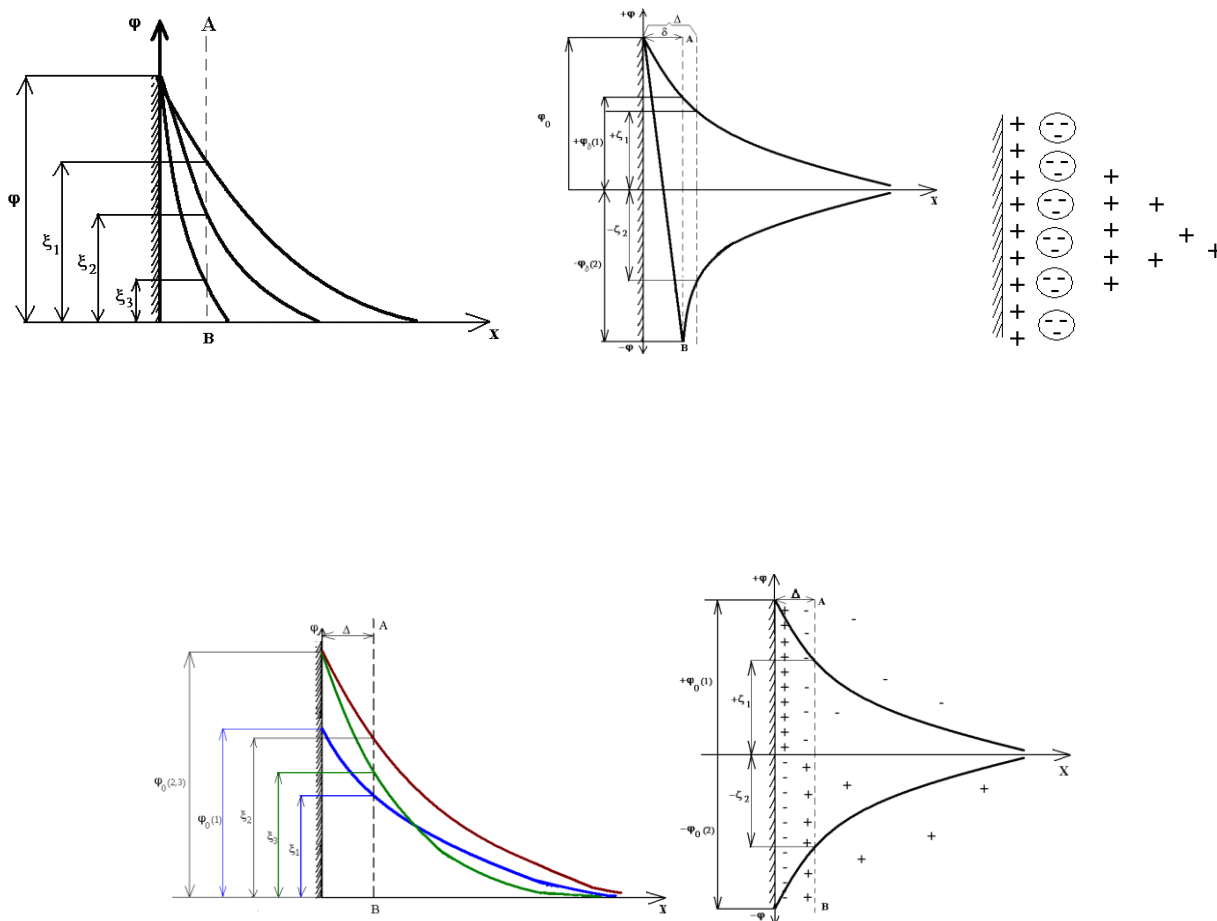
unde  $U = \frac{\varrho}{H} = \frac{S \cdot l}{\tau \cdot E}$

$U$  - mobilitatea electroforetică

### Metoda electroosmotică de determinare a lui $\xi$



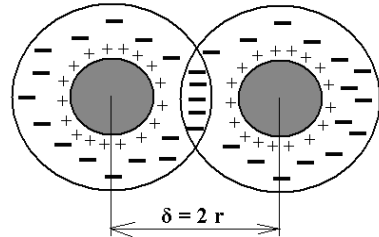
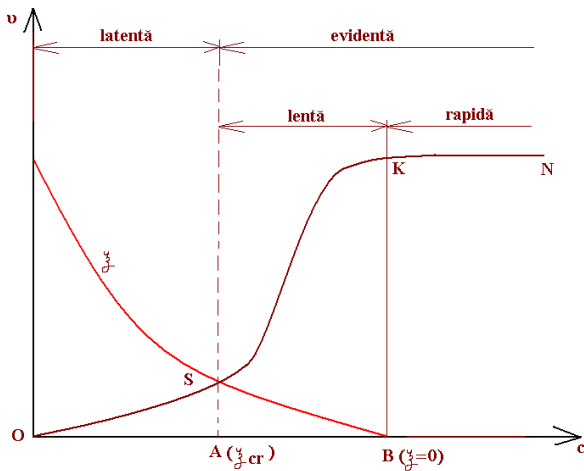
### Influența diferitor factori asupra potențialului electrocinetic



Stabilitatea cinetică și agregativă a soluțiilor coloidale.

Coagularea. Cinetica coagulării. Ecuația lui Smoluchowski.

$$\Pi = \frac{c \cdot V}{W + V}$$



$$v_0 = v_1 \quad v_2 = v_3 = v_4 = v_n = 0$$

$$-\frac{dv}{d\tau} = k v^2 \quad k = 4\pi D \delta$$

Luînd în considerație că  $D = \frac{RT}{6\pi \eta r N_A}$

obținem  $k = \frac{4RT}{3\eta N_A}, \frac{m^3}{s}$

$$\sum v = v_1 + v_2 + v_3 + \dots + v_n$$

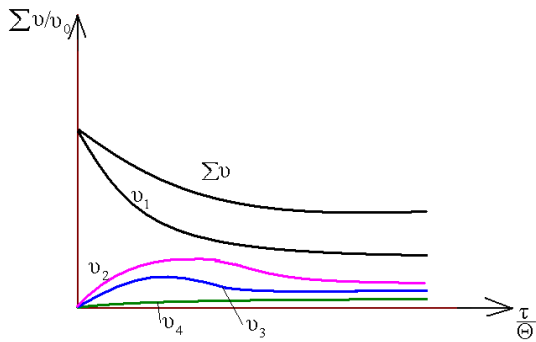
$$-\int_{v_0}^{\sum v} \frac{dv}{v^2} = k \int_0^{\tau} d\tau \quad \frac{1}{\sum v} - \frac{1}{v_0} = k\tau \rightarrow k = \frac{1}{\tau} \left( \frac{1}{\sum v} - \frac{1}{v_0} \right)$$

$$\sum v = \frac{v_0}{1 + kv_0\tau} = \frac{v_0}{1 + \frac{\tau}{\Theta}} \quad \text{pentru } \tau = \Theta \rightarrow \sum v = \frac{v_0}{2}$$

$$\Theta = \frac{1}{kv_0} = \frac{1}{4\pi D \delta v_0} \quad \text{luînd în considerare că } \delta = 2r \text{ și}$$

$$D = \frac{RT}{6\pi \eta r N_A} \quad \text{primim } \rightarrow \Theta = \frac{3\eta N_A}{4RT v_0}$$

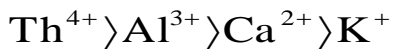
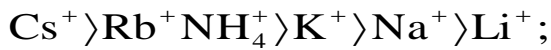
$$v_1 = v_0 \frac{1}{\left(1 + \frac{\tau}{\Theta}\right)^2}; \quad v_2 = v_0 \frac{\frac{\tau}{\Theta}}{\left(1 + \frac{\tau}{\Theta}\right)^3}; \quad v_n = v_0 \frac{\left(\frac{\tau}{\Theta}\right)^{n-1}}{\left(1 + \frac{\tau}{\Theta}\right)^{n+1}};$$



### Coagularea cu electroliți

$$\Pi = \alpha \frac{1}{z^6} \quad 1 : \left(\frac{1}{2}\right)^6 : \left(\frac{1}{3}\right)^6 = 1 : \frac{1}{64} : \frac{1}{729} = 729 : 11 : 1$$

### Șirurile liotrope după capacitatea de coagulare a soluțiilor coloidale

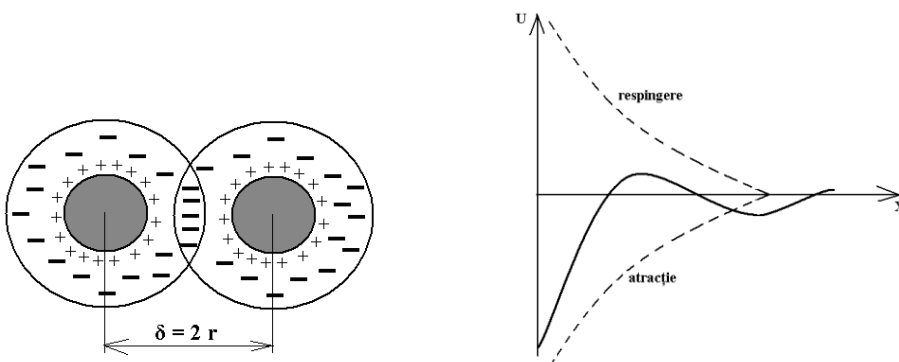


#### 1. Teoria de coagulare a lui Freundlich

$$\frac{x}{m} = K c^{\frac{1}{n}}$$

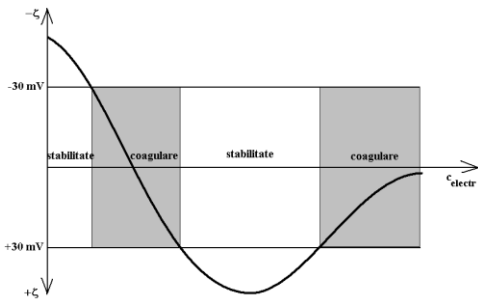
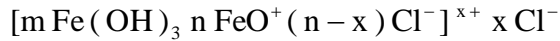
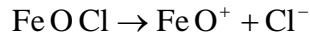
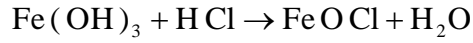
#### 2. Teoria electrostatică de coagulare a lui Müller

#### 3. Teoria coagulării a lui Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeck (DLVO)

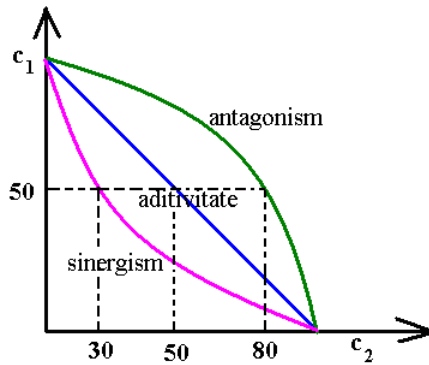




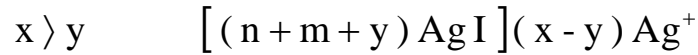
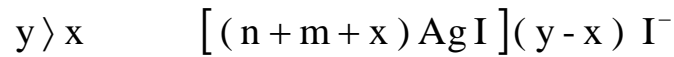
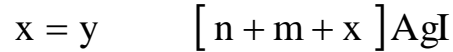
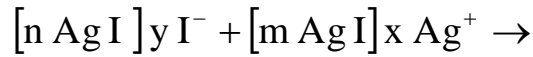
**Fenomenul de acomodare (adaptare) al solilor. Alternarea zonelor de coagulare.**



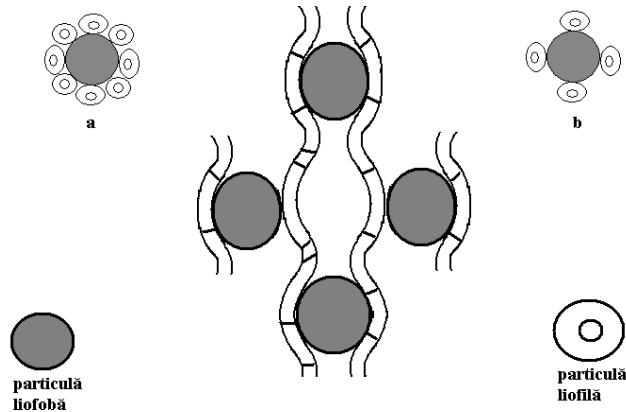
**Coagularea cu amestec de electroliți**



**Coagularea reciprocă a solilor.**



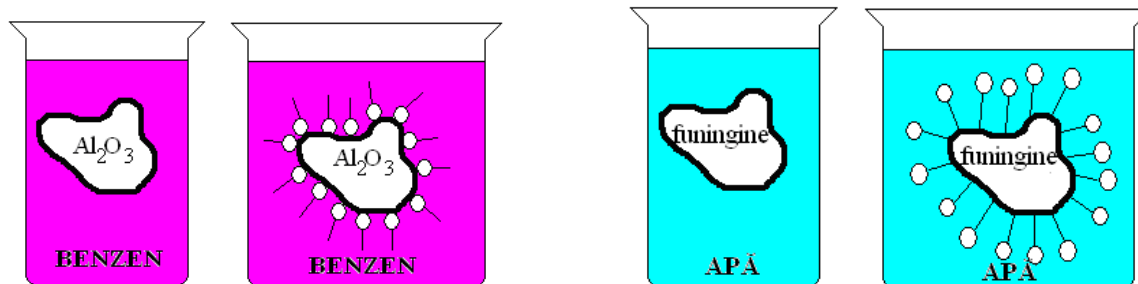
**Protejarea coloidală și sensibilizarea (astabilizarea)**



## Sisteme grosier-disperse (microeterogene)

Către sistemele grosier-disperse se referă suspensiile, emulsiile, pulberile, pastele, spumele.

### Suspensiile, metodele de obținere și proprietățile



Suspensiile sunt destinate pentru uz intern, extern și injectare.

Avantajele suspensiilor:

1. Suprafață totală mare a fazei solide, care oferă cel mai bun efect terapeutic.
2. Suspensiile manifestă efect de prelungare în comparație cu soluțiile.

Zinc – insulina – suspensia are efect terapeutic timp de 24-36 de ore, soluția - 6 ore.

Neajunsurile:

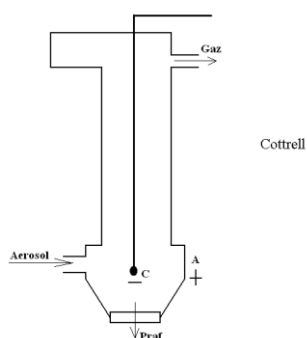
1. posibilitatea fazei disperse de descompunere hidrolitică
2. imposibilitatea prescrierii în suspensii a substanțelor puternic (foarte) active

### Paste. Aerosoli. Pulberi.

Suspensiile stabilizate concentrate se numesc paste.

Aerosolii se clasifică după:

1. starea de agregare a fazei disperse (solidă (aerosuspensii), lichidă(aeroemulsii))
2. gradul de dispersie (aerosoli și sisteme microeterogene)
3. metodele de obținere (dispersare și condensare)
4. metodele de aplicare ( uz intern și extern)



Pentru sistemele coloidale, cu mediu de dispersie gazos sunt caracteristice așa fenomene cum ar fi termoforeza, fotoforeza și termoprecipitarea.

Aerosolii, ca o formă de utilizare a diferitelor substanțe medicamentoase au multe avantaje:

1. dispersie înaltă și mobilitate a fazei dispersate.
2. la inhalare cu aerosoli medicamentele nu suferă modificări care au loc la utilizarea internă.
3. Aerosolii au avantaj față de injectarea de medicamente subcutanat, intramuscular și intravenos: în primul rând lipsește factorul de durere.

## Pulberile

### Metode de analiză ale gradului de măcinare al pulberilor:

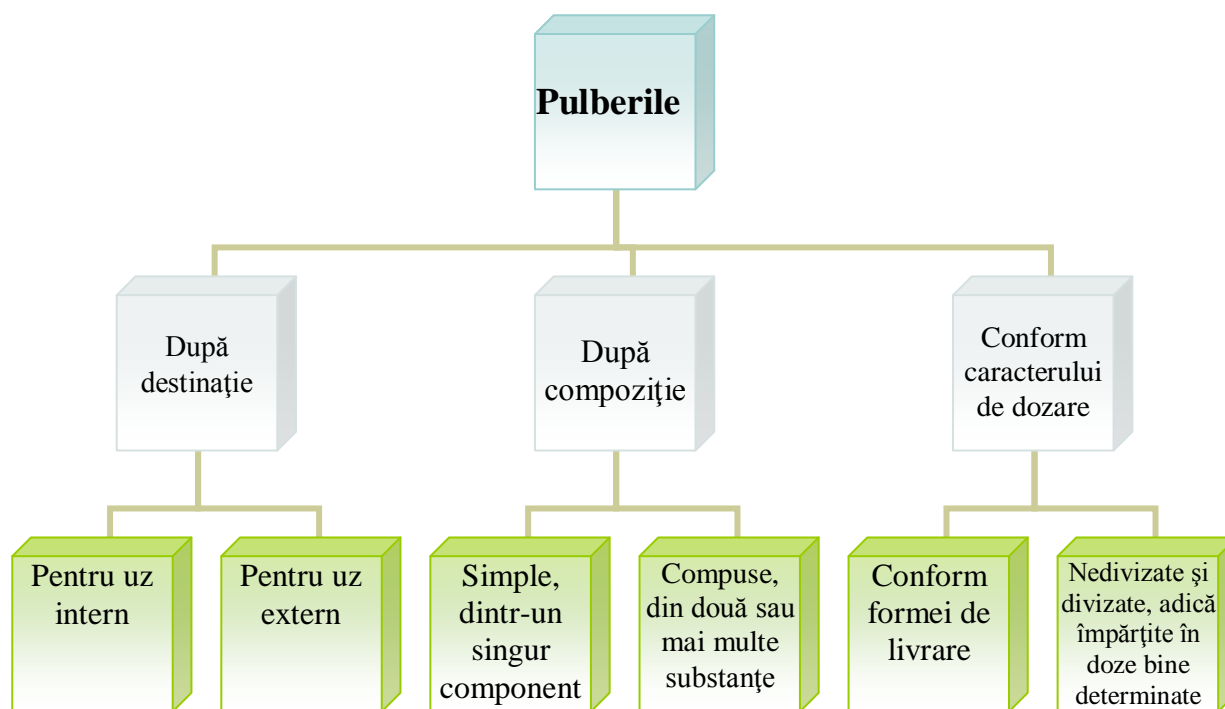
1. cu ajutorul sitei (orificii)
2. de sedimentare
3. metoda de măsurare a adsorbției

Suprafața specifică a pulberilor  $S_{sp} = \Gamma_{\infty} N_A S_0$

### Proprietățile pulberilor:

1. pulverizarea
2. granulara

### Clasificarea pulberilor



## Emulsiile

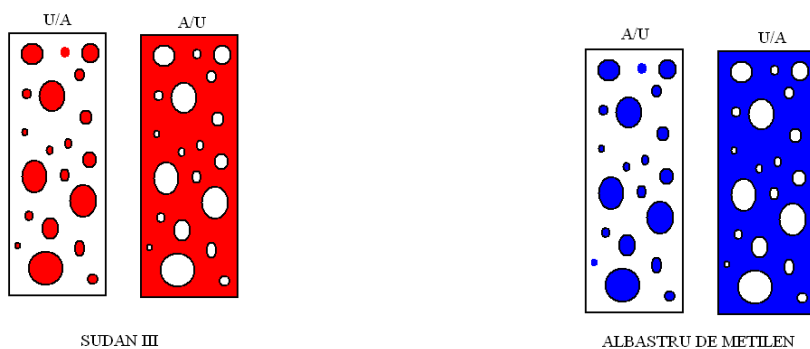
### Clasificarea emulsiilor

De tipul întâi - (directe), U/A, de uz intern

De tipul doi - (indirecte), A/U, de uz extern

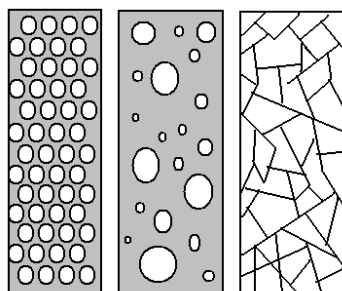
#### Metodele de determinare a tipului emulsiei:

1. amestecarea cu apă
2. colorarea unei dintre faze (utilizarea colorantului selectiv)

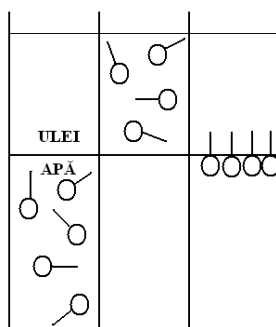


3 măsurarea conductibilității electrice

4. capacitatea emulsiei de a umecta suprafața hidrofobă (metoda cu lamela parafinată)



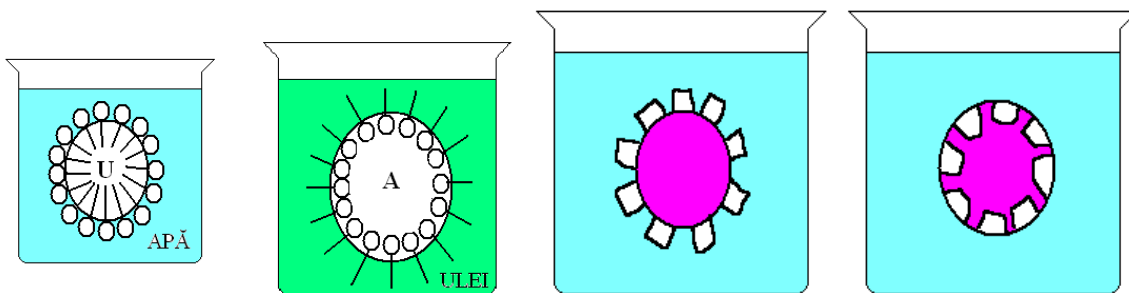
Distrugerea emulsiei (dezemulsionare)



#### Balanța hidrofil-lipofilă (HLB) și influența ei asupra utilizării STA

$N_{ГЛБ}$	Domeniul de aplicare a STA
1-4	Antispumați
3-6	Emulgatori pentru emulsii A/U
6-8	Agenți de udare
8-13	Emulgatori pentru emulsiile U/A
13-20	Solubilizatori

Substanța	HLB
Oleat de potasiu	20
Oleat de sodium	18
Lauril sulfat de Na	40
Alcool cetilic	1
Acid oleic	1
Monostearat de gliceril	3,8
Span 20	8,6
Span 40	8,7
Span 60	4,7
Span 65	2,1
Span 80	4,3
Twen 20	16,7
Twen 40	15,6
Twen 5 etenoxizi	7
Twen 10	13,5
Twen 20	15
Twen 81	10
Twen 85	11
Guma arabica	8
Tragacanta	13,2
Gelatina	9,8
Metilceluloză	10,5
Trietanolamină	12



### Inversarea fazelor emulsiei

**Emulgatori pot fi clasificați în trei grupe:**

1. neionogeni
2. amfoliți
3. ionogeni

**Distrugearea emulsiilor (deyemulsionarea)**

## Substanțele coloidale tensioactive (STA)

### Coloizii de asociație sau soli liofilii micelari

În moleculele STA sunt prezente atât gruparea hidrofilă cât și oleofilă (hidrofobă, lipofilă). După posibilitatea de a disocia în soluții apoase, STA se împart în:

ionogene

- anionactive
- cationactive
- amfoliți (amfotere)

neionogene

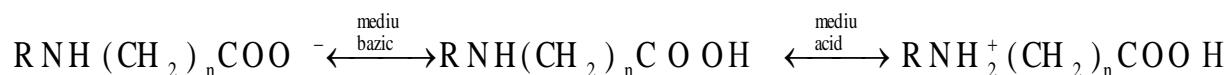
Către STA anionactive se referă:

1. acizii carboxilici și sărurile lor (săpunurile) cu formula generală RCOOMe. Exemple: palmitat de sodiu  $C_{15}H_{31}COONa$ , stearat de sodiu  $C_{17}H_{35}COONa$ , oleat de sodiu  $C_{17}H_{33}COONa$ .
2. alchilsulfații  $ROSO_3Me$
3. alchilarilsulfonați  $RArSO_3Me$
4. substanțele care conțin alte tipuri de anioni TA (de exemplu: fosfați, tiosulfați)

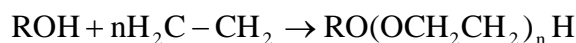
STA cationice:

1. sărurile primare, secundare, terțiare ale aminelor alifatiche și aromatice
2. sărurile cuaternare alchilsubstituite a bazei de amoniu

STA amfotere manifestă atât proprietăți anionactive, cât și cationactive.



Coloizii neionogeni se obțin la adăugarea etilenoxului la moleculele de alcooli, acizi carboxilici, amine, alchilfenoli.

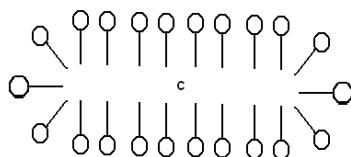
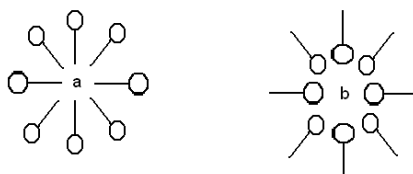


\ /

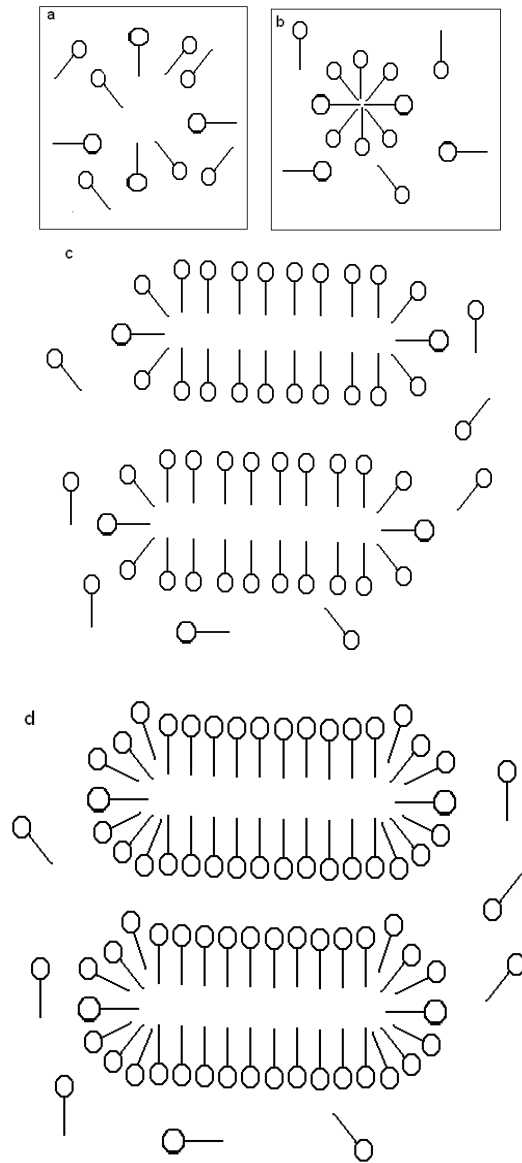
O

Toate STA difile se clasifică în substanțe solubile ( $C_{2-8}$ ) și coloidale ( $C_{8-20}$ ). Cele coloidale, în dependență de condiții, pot exista sub forma de soluții reale ion-moleculare sau coloidale.

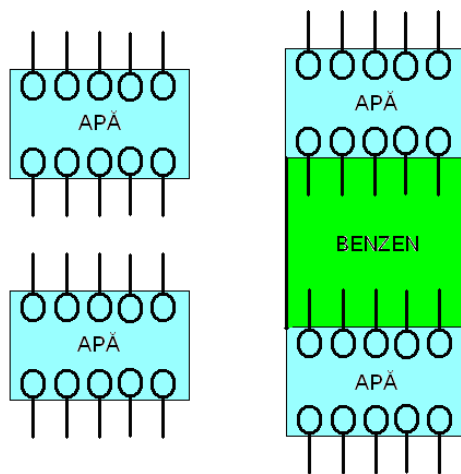
soluție reală ⇔ soluție coloidală  
ion-moleculară



Concentrația STA la care încep să se formeze micellele se numește **concentrație critică micelară (CCM)**.

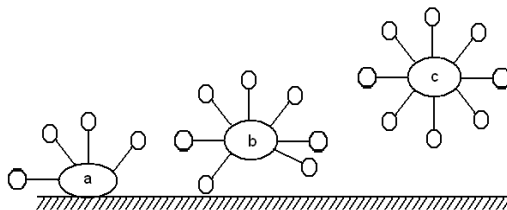


Fenomenul de dizolvare a substanțelor în micellele STA se numește solubilizare.

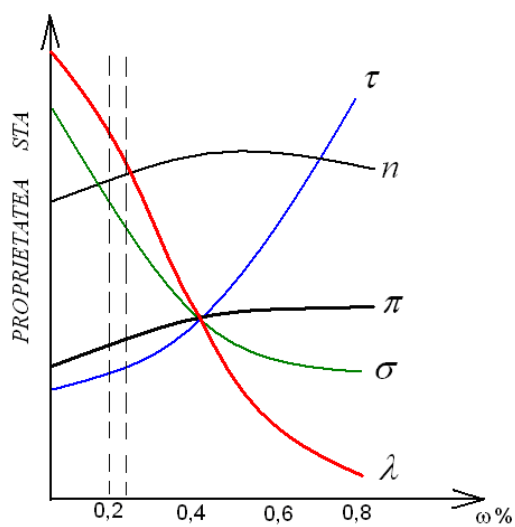


## Acțiunea detergentă după Rebinder decurge în trei etape:

1. contactul detergentului cu murdăria
2. îndepărtarea murdăriei de pe locul inițial
3. stabilizarea ei în soluție, apoi antrenarea ei cu spuma.



## Metodele de determinare a CCM

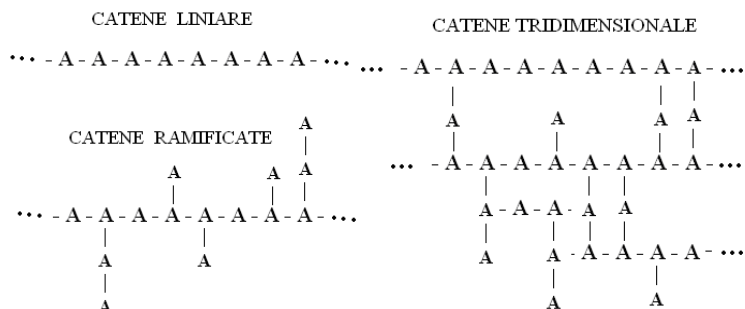
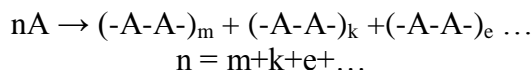


$\tau$  - coeficientul de turbiditate (difuzia luminii)  
 $n$  - coeficientul de refracție



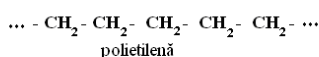
## Metodele de obținere și clasificarea CMM

### Reacții de polymerizare și policondensare

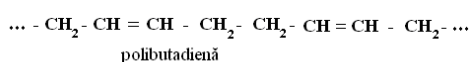


### 1. Polimeri carbocatenari

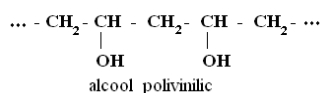
POLIMERI CU CATENA SATURATĂ



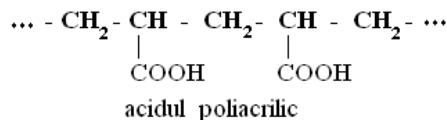
POLIMERI CU CATENA NESATURATĂ



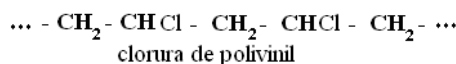
POLIALCOOLI



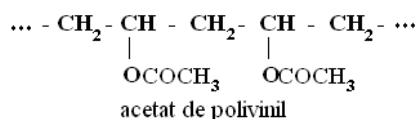
POLIMERII ACIZILOR CARBOXILICI



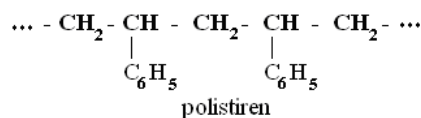
POLIMERII HALOGENSUBSTITUIȚI



POLIMERII DERIVAȚILOR ALCOOLICI



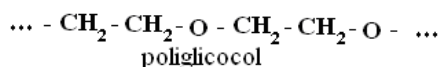
POLIMERII HIDROCARBURILOR AROMATICE



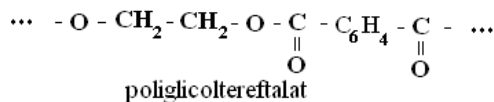
### 2. Compuși macromoleculari heterocatenari (O,N,S,P)

1. Polimerii  $\rightarrow$  atomi de oxigen

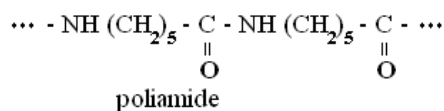
a) polieteri simpli



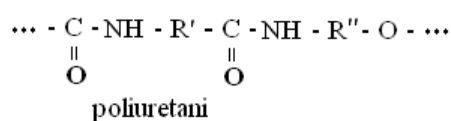
b) polieteri compuși



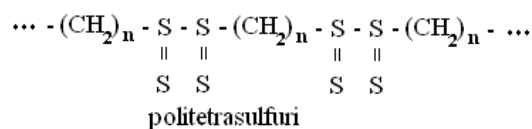
2. Polimerii  $\rightarrow$  atomi de azot



3. Polimerii  $\rightarrow$  atomi de azot și oxigen

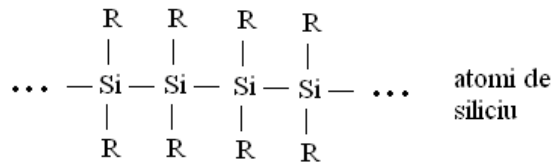


4. Polimerii  $\rightarrow$  atomi de sulf

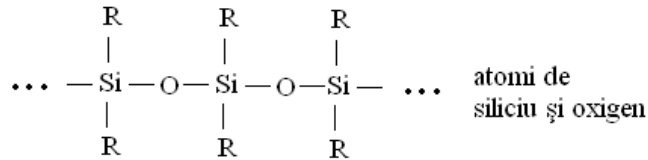


### 3. Polimeri elemento-organici (Si, Al, Ti, B, Pb, Sn)

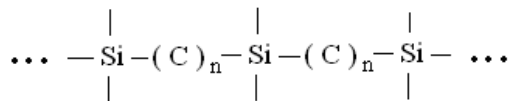
1. Combinații silico-organice polisilanice



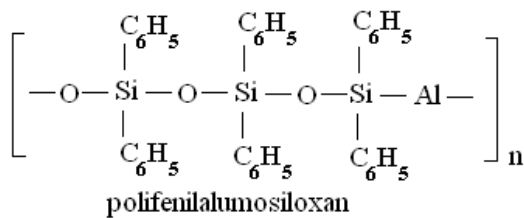
2. Combinații silico-organice polisiloxanice



3. Policarboxilani, conțin în catena principală atomi de siliciu despărțiți prin catene din atomi de carbon

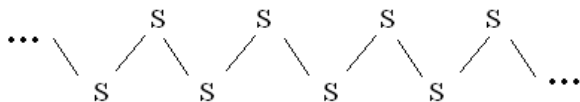


4. Poliorganometalosiloxani, pe lângă siliciu și oxigen - atomi de metale

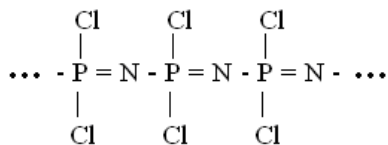


## 4. Polimeri anorganici

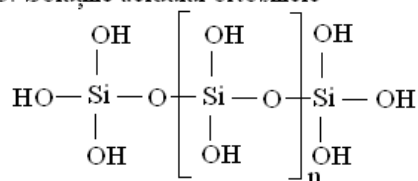
1. Macromolecula sulfurului elastic



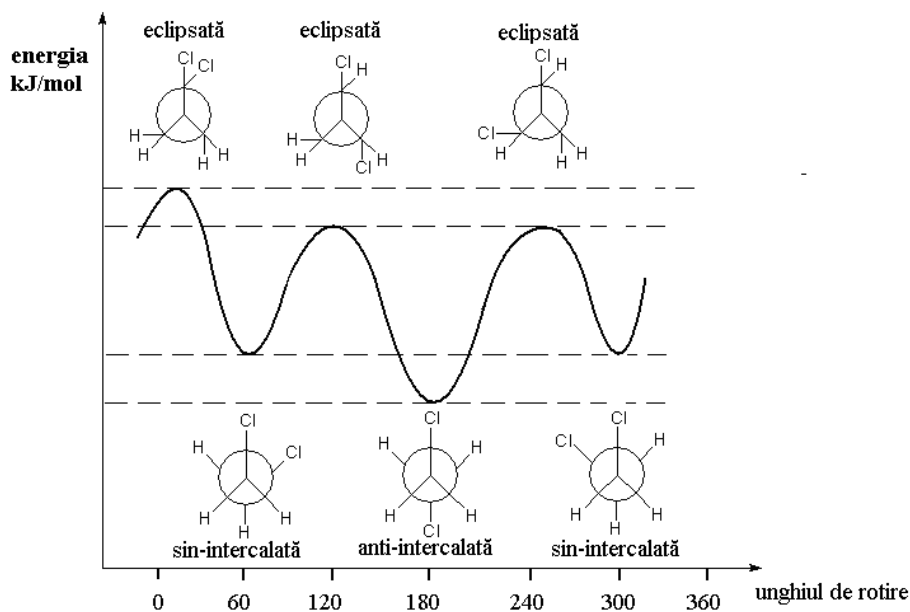
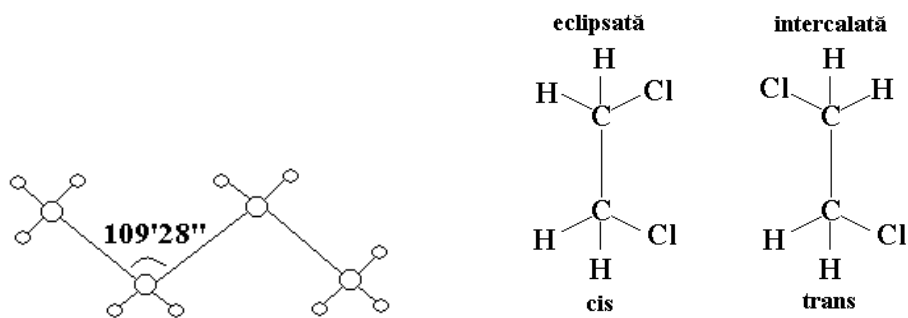
2. Clorura de polifosfonitril



3. Soluțiile acidului ortosilicic

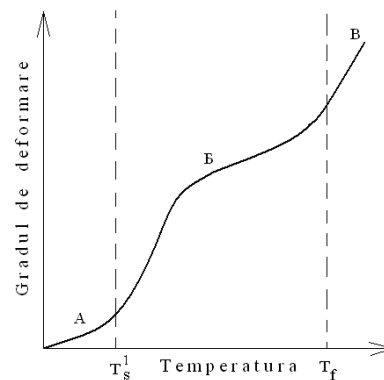
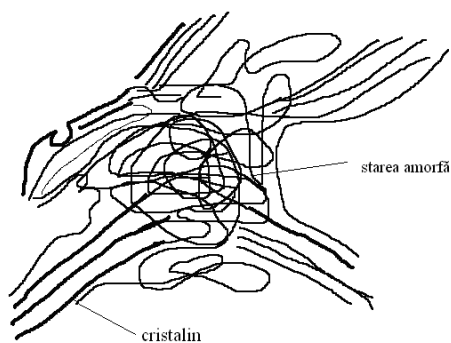


## Structura și forma macromoleculor. Tipurile de legături între ele.



## Stările de fază ale polimerilor

În conformitate cu lucrările lui Kargin, majoritatea polimerilor amorfii pot exista în trei stări fizice: sticloasă, elastică și fluid-vâscoasă. La variația temperaturii polimerul poate trece prin toate 3 faze. CMM pot exista atât în stare amorfă cât și cristalină.



## Îmbibarea și dizolvarea CMM

Îmbibarea poate fi totală (nelimitată) și parțială (limitată)

Ecuția Poznyak

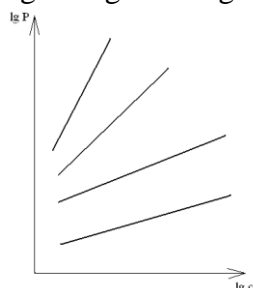
$$P = A \cdot c^n$$

A – constanta care depinde de natura CMM, solventului și temperatură

c – conținutul polimerului uscat în polimerul îmbibat

n – constanta, valoarea căreia  $\approx 3$

$$\lg P = \lg A + n \lg c$$

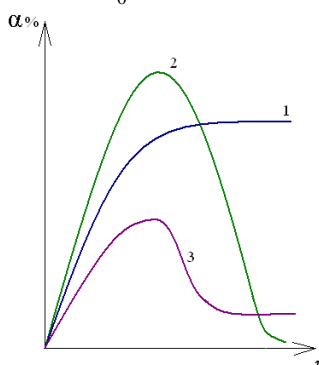


Gradul de îmbibare se determină ca masa (kg) a lichidului adsorbit de către 1 kg de substanță (CMM) și se reprezintă în procente față de masa inițială a substanței uscate.

$$\alpha = \frac{V \cdot \rho}{m_0} \cdot 100 \%$$

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \cdot 100 \%$$

$$Q = \frac{V - V_0}{V_0} \cdot 100 \%$$

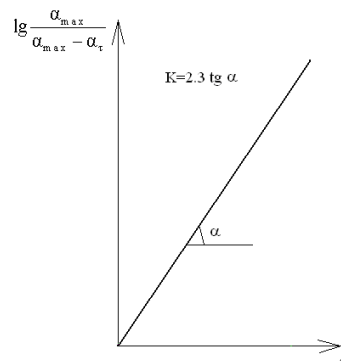
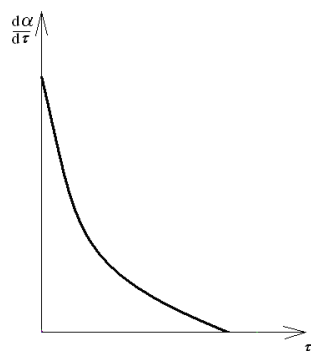


Viteza de îmbibare

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = K (\alpha_{max} - \alpha_\tau) \quad \text{de unde}$$

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_\tau}$$

$$\lg \frac{\alpha_{max}}{\alpha_{max} - \alpha_\tau} = \frac{K}{2,303} \tau$$



## Termodinamica îmbibării și dizolvării CMM

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{la } P - \text{const}$$

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad V \text{ sistemului} - \text{const}$$

$$\Delta G < 0 \quad \begin{array}{l} 1. \text{ cu condiția } \Delta H < 0 \\ 2. \text{ cu condiția } \Delta S > 0 \end{array}$$

Ecuția Boltzman  $S = K \cdot \ln W$

$$S_1 = K \ln W_1 \quad S_2 = K \ln W_2$$

$$\Delta S = S_2 - S_1 = K \ln \frac{W_2}{W_1}$$

## Viscozitatea soluțiilor CMM

Viscozitatea soluției sau frecare internă se numește rezistența condiționată de mișcarea relativă a unui strat față de altul.

Ecuția Newton  $F = \eta \frac{dv}{dx} S$

unde  $F$  – forța de frecare internă

$\eta$  – coeficientul de frecare internă (viscozitatea)

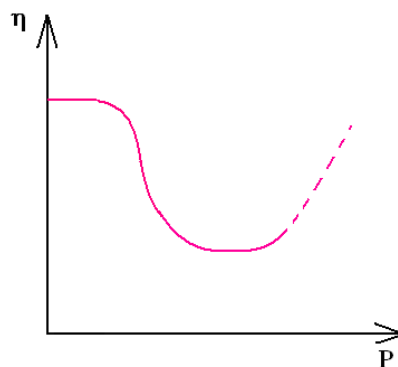
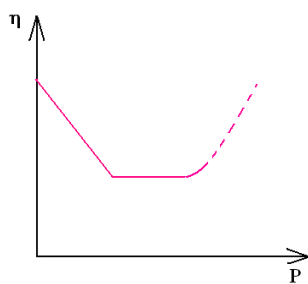
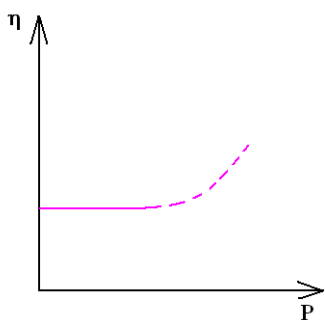
$$P = \frac{F}{S} = \eta \frac{dv}{dx}$$

unde  $P$  – forța de deplasare

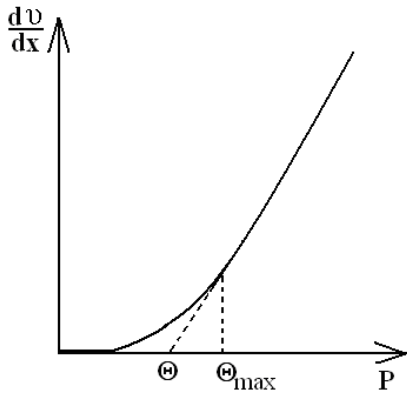
$$[\eta] = \frac{\text{kg}}{\text{m} \cdot \text{s}} = \frac{\text{N} \cdot \text{s}}{\text{m}^2}$$

$$\varphi = \frac{1}{\eta} - \text{fluiditate}$$

Legea Pouseuille  $V = \frac{\pi r^4}{8 \eta l} \Delta P \tau$



Ecuția Bingham  $P - \Theta = \eta' \frac{d\varrho}{dx}$



unde  $\Theta$  – presiunea necesară pentru începutul curgerii  
 $\eta'$  – viscozitate plastică,

**Ecuatia Einstein**  $\eta = \eta_0 (1 + \alpha \varphi)$

unde  $\eta_0$  – viscozitatea mediului de dispersie  
 $\varphi$  – concentrația de volum a fazei disperse  
 $\alpha$  – coeficient care depinde de forma particulelor

Pentru particule sferice  $\eta = \eta_0 (1 + 2,5 \varphi)$

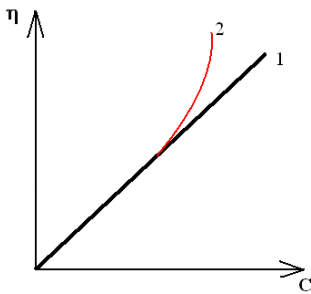
Ecuatia Einstein adesea se scrie în felul următor

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \alpha \varphi = \alpha \frac{n \cdot V}{V_{\text{sist}}}$$

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \eta_{\text{relativa}}$$

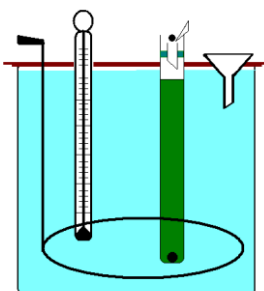
$n$  – numărul total de particule din sistemă  
 $V$  – volumul unei particule a fazei disperse

$$\eta_{\text{sp}} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_{\text{rel}} - 1 = \alpha \varphi$$



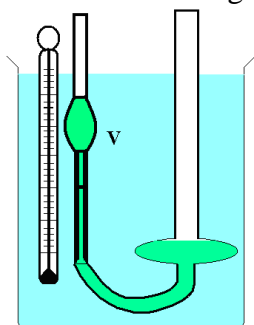
### Metodele de măsurare ale viscozității soluțiilor CMM

#### 1. Metoda de cădere a bilei



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

## 2. Metoda de curgere a lichidului prin capilar.



$$\eta = \frac{\pi r^4 P \tau}{8 V l} \quad \frac{\pi r^4}{8 V l} = K \quad \text{atunci} \quad \eta = K P \tau$$

unde  $V$  – volumul lichidului care curge în timpul  $\tau$ .

Folosind metoda relativă, se va scrie ecuația pentru apă

$\eta_0 = K P_0 \tau_0$  și pentru soluția (lichidul) de analizat  $\eta_x = K P_x \tau_x$  sau

$$\frac{\eta_x}{\eta_0} = \frac{K P_x \tau_x}{K P_0 \tau_0} = \frac{P_x \tau_x}{P_0 \tau_0} \quad \text{de unde}$$

$$\eta_x = \eta_0 \frac{P_x \tau_x}{P_0 \tau_0} = \eta_0 \frac{\rho_x \tau_x}{\rho_0 \tau_0}$$

## Metodele de determinare a masei moleculare a polimerilor

### 1. Metoda viscozimetrică

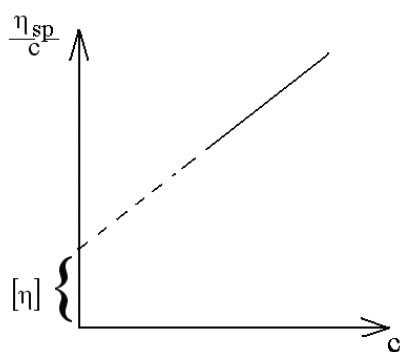
Ecuția Staudinger  $\eta_{sp} = K M c$

unde  $c$  – concentrația de masă a polimerului,  $\text{kg/m}^3$

$K$  – constanta șirului omolog

$$M = \frac{\eta_{sp}}{K c} \quad K = \frac{\eta_{sp}}{M c} \quad \frac{\eta_{sp}}{c} = K \cdot M \quad [\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = \eta_{\text{reducă}}$$



$[\eta]$  – viscozitate intrinsecă (viscozitate caracteristică)

Ecuția Mark – Kuhn – Houwink

$$[\eta] = K M^\alpha = \frac{\eta_{sp}}{c}$$

$\lg [\eta] = \lg K + \alpha \lg M$  de unde

$$\lg M = \frac{\lg [\eta] - \lg K}{\alpha}$$

## 2. Metoda osmometrică

$$\pi = \frac{c}{M} R T$$

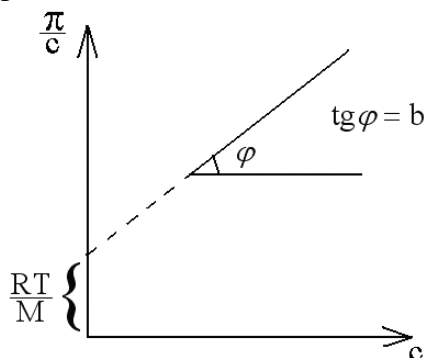
$c$  – concentrația de masă,  $\text{kg/m}^3$ .

Ecuția Galler

$$\pi = \frac{c R T}{M} + b c^2$$

$$\frac{\pi}{c} = \frac{R T}{M} + b c$$

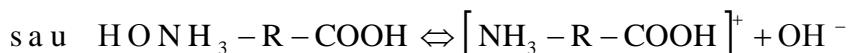
$b$  – constantă ce depinde numai de natura solventului și nu depinde de masa molară a polimerului.



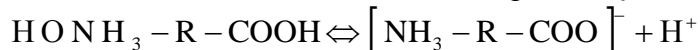
### Proprietățile soluțiilor de polielectroliti

1. Polielectroliti, care conțin grupa acidă, de exemplu  $-\text{COO}^-$  (gummarabik, amidonul solubil) sau  $-\text{OSO}_3^-$  (agar-agar)
2. Polielectroliti, care conțin grupa cu proprietăți bazice  $-\text{NH}_3^+$ .
3. Polielectroliti, care conțin atât grupa acidă cât și bazică. Aceștia includ proteinele care conțin  $-\text{COO}^-$  și  $-\text{NH}_3^+$ .

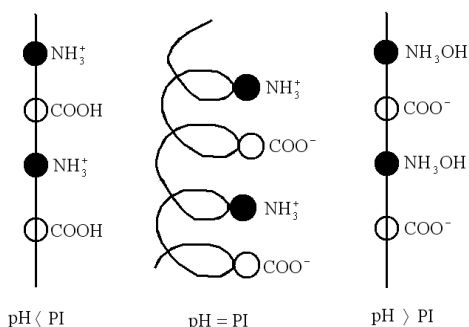
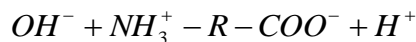
Schematic, moleculele de proteine pot fi prezentate sub forma  $\text{HONH}_3\text{-RCOOH}$ . În mediu acid proteinele se comportă ca o bază



În mediu alcalin disocierea bazică este suprimată și decurge predominant disocierea acidă.



Molecula de proteină se găsește în punctul izoelectric, atunci când sarcinile pozitive ale unor grupări ionogene sunt compensate de către sarcinile negative



Punctul izoelectric poate fi determinat



1. prin măsurarea mobilității electroforetice

2. prin metoda de salifiere

$\text{SO}_4^{2-}$  >  $\text{F}^-$  > citrat ( $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_7^{-3}$ ) > tartrat ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_6^{-2}$ ) >  $\text{CH}_3\text{COO}^-$  >  $\text{Cl}^-$  >  
>  $\text{H}_2\text{O}$  >  $\text{NO}_3^-$  >  $\text{Br}^-$  >  $\text{I}^-$  >  $\text{CNS}^-$

$\text{Li}^+$  >  $\text{Na}^+$  >  $\text{K}^+$  >  $\text{Rb}^+$  >  $\text{Cs}^+$

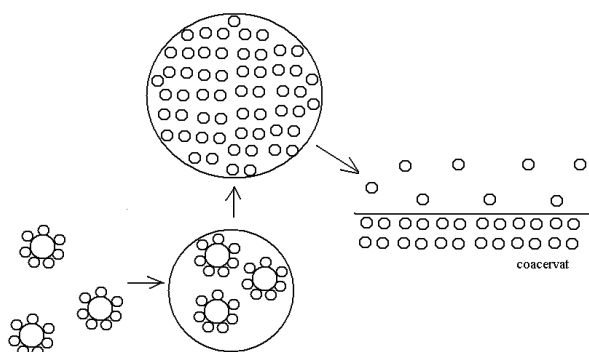
3. după viteza de gelatinizare

4. după gradul de îmbibare

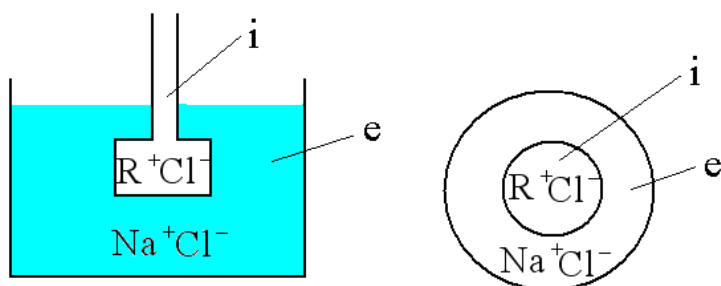
5. după viscozitate

6. după presiunea osmotică

### Schema de coacervare



### Echilibrul de membrană al lui Donnan



În momentul inițial

Sol. internă

$$[\text{R}^+]_i = c_i$$

$$[\text{Cl}^-]_i = c_i$$

Sol. externă

$$[\text{Na}^+]_e = c_e$$

$$[\text{Cl}^-]_e = c_e$$

În starea de echilibru

Sol. internă

$$[\text{R}^+]_i = c_i$$

$$[\text{Cl}^-]_i = c_i + x$$

$$[\text{Na}^+]_i = x$$

Sol. externă

$$[\text{Na}^+]_e = c_e - x$$

$$[\text{Cl}^-]_e = c_e - x$$

$$[\text{Na}^+]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_e \cdot [\text{Cl}^-]_e$$

$$x(c_i + x) = (c_e - x)^2$$

$$x c_i + x^2 = c_e^2 - 2c_e x + x^2$$

$$x c_i = c_e^2 - 2c_e x \quad \text{de unde}$$

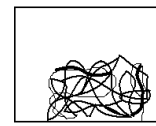
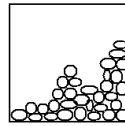
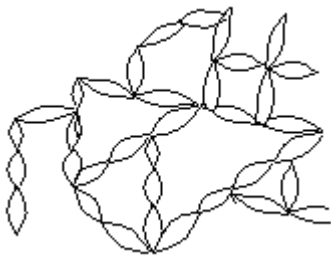
$$x = \frac{c_e^2}{c_i + 2c_e}$$

1. Dacă  $c_i \gg c_e$        $x = \frac{c_e^2}{c_i} \ll 1$

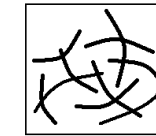
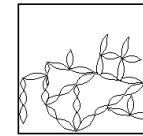
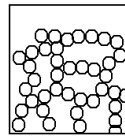
2. Dacă  $c_i \ll c_e$        $x = \frac{c_e}{2}$

3. Dacă  $c_i = c_e$        $x = \frac{c_e^2}{3c_e} = \frac{c_e}{3}$

### Gelurile (coagel, liogel)



COAGULAREA



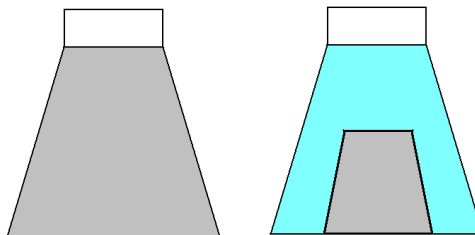
GELATINIZAREA

### Tixotropia

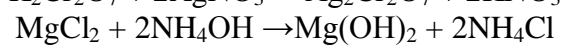
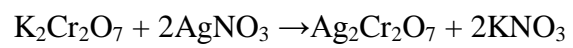
Coagel ↔ Soluție coloidală

Liogel ↔ Soluție CMM

### Sinereza



### Difuzia în geluri. Reacțiile ritmice



### Inelele lui Liesegang

