



UNIVERSITATEA DE STAT DIN MOLDOVA

Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică

Departamentul Chimie

Elena TUTOVAN, Tatiana ISAC-GUȚUL

CHIMIE COLOIDALĂ

Culegere de probleme

*Aprobat de Consiliul
Calității al USM*

Chișinău – 2023
Editura USM

CZU 544.77(079)

T 96

*Recomandat de Departamentul Chimie și de Consiliul Facultății de Chimie
și Tehnologie Chimică*

Recenzenți:

Raisa DRUȚĂ, dr., conf. univ.,

Mariana DÎRU, dr., conf. univ.

DESCRIEREA CIP A CAMEREI NAȚIONALE A CĂRȚII DIN REPUBLICA MOLDOVA

Tutovan, Elena.

Chimie coloidală : Culegere de probleme / Elena Tutovan, Tatiana Isac-Guțul ;
Universitatea de Stat din Moldova, Facultatea de Chimie și Tehnologie Chimică,
Departamentul Chimie. – Chișinău : Editura USM, 2023. – 172 p. : fig.

Bibliogr.: p. 171 (12 tit.). – 50 ex.

ISBN 978-9975-62-542-5.

544.77(079)

T 96

© E. Tutovan, T. Isac-Guțul, 2023

© USM, 2023

ISBN 978-9975-62-542-5

CUPRINS

INTRODUCERE	5
1. NOȚIUNI INTRODUCATIVE ALE CHIMIEI COLOIDALE	7
1.1. Considerații teoretice	7
1.2. Exemple de rezolvare a problemelor	9
1.3. Sarcini	12
2. FENOMENE SUPERFICIALE	15
2.1. Considerații teoretice	15
2.2. Exemple de rezolvare a problemelor	26
2.3. Sarcini	34
3. ADSORBȚIA	39
3.1. Considerații teoretice	39
3.2. Exemple de rezolvare a problemelor	50
3.3. Sarcini	64
4. OBȚINEREA SOLUȚIILOR COLOIDALE. STRUCTURA MICELELOR SOLURILOR LIOFOBE	74
4.1. Considerații teoretice	74
4.2. Exemple de rezolvare a problemelor	77
4.3. Sarcini	81
5. PROPRIETĂȚILE MOLECULAR-CINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE. ECHILIBRU DE SEDIMENTARE	85
5.1. Considerații teoretice	85
5.2. Exemple de rezolvare a problemelor	97
5.3. Sarcini	105
6. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE	113
6.1. Considerații teoretice	113
6.2. Exemple de rezolvare a problemelor	120
6.3. Sarcini	124
7. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE SISTEMELOR DISPERSE	129
7.1. Considerații teoretice	129
7.2. Exemple de rezolvare a problemelor	139
7.3. Sarcini	145

8. COAGULAREA SISTEMELOR DISPERSE LIOFOBE	149
8.1. Considerații teoretice	149
8.2. Exemple de rezolvare a problemelor	157
8.3. Sarcini	163
BIBLIOGRAFIE	171

INTRODUCERE

Chimia coloidală reprezintă știința care studiază proprietățile fizico-chimice ale sistemelor disperse și fenomenele superficiale. Datorită faptului că sistemele coloidale și procesele chimico-coloidale joacă un rol deosebit de important în diferite domenii ale industriei și activității umane, și în urma acumulării unui volum foarte mare de informații teoretice și practice, chimia coloidală s-a conturat ca o disciplină autonomă.

Este dificil de a numi vreun domeniu al activității umane în care nu se utilizează sisteme disperse și în care nu decurg procese caracteristice acestor sisteme. Umectarea, etalarea, fenomene capilare, adsorbția, coagularea, sedimentarea, fenomene electrice ș. a. stau la baza diferitelor procese tehnologice și procedeele de epurare a apelor reziduale. Majoritatea produselor alimentare, o parte de produse farmaceutice, practic, toate țesuturile biologice reprezintă sisteme disperse.

Cunoașterea legităților fenomenelor, ce decurg în sisteme disperse de diferite tipuri, este necesară pentru dirijarea eficientă a proceselor tehnologice, soluționarea problemelor legate de protecția mediului ambiant și controlul calității produselor industriale, farmaceutice și alimentare.

Un număr destul de mare de proprietăți ale diferitelor produse foarte frecvent sunt determinate nu numai de natura și compoziția chimică a acestora, ci și de natura și gradul de dispersie a sistemelor disperse ce le formează.

Această culegere de probleme este destinată studenților Facultății Chimie și Tehnologie Chimică, specialitățile 0500.1 *Chimie*; 0114.5 *Chimie. Științe ale educației*; 0500.2 *Chimie biofarmaceutică* care studiază disciplinele *Sisteme disperse*; *Chimie coloidală*; *Sisteme coloidale în procese biologice*. De asemenea, acest material didactic este util și pentru studenții de la specialitățile 0711.1 *Tehnologia chimică industrială* și 0711.7 *Tehnologia produselor cosmetice și medicinale*, în studiul unor capitole din compartimentul Chimie coloidală în cadrul disciplinei *Electrochimie și Chimie coloidală*.

Obiectivele generale ale acestor cursuri cuprind însușirea noțiunilor fundamentale ale chimiei coloidale, legităților decurgerii fenomenelor superficiale în sisteme disperse, metodelor de obținere, stabilizare și distrugere ale acestora și a proprietăților lor fizico-chimice. Cursurile la aceste discipline urmăresc însușirea conceptelor de bază, dezvoltarea cunoștințelor teoretice, abilităților practice pentru interpretarea rezultatelor, formarea și dezvoltarea gândirii științifice, aplicarea cunoștințelor în scopul soluționării diferitelor probleme, crearea unei viziuni mai largi asupra decurgerii diverselor procese în sisteme chimice și biologice, în unele procedee în tehnologia chimică și de protecție a mediului ambiant.

Competențele profesionale asigurate de disciplinele *Chimie coloidală*; *Sisteme disperse*; *Sisteme coloidale în procese biologice*:

- Utilizarea adecvată a teoriilor, principiilor, metodelor esențiale legate de domeniul chimiei (specialitățile *Chimie*, *Chimie biofarmaceutică*).
- Sinteza, evaluarea și interpretarea datelor din domeniul chimiei anorganice, analitice, organice și fizice (specialitatea *Chimie*).
- Evidențierea corelației compoziția – structura – proprietățile combinațiilor chimice (specialitatea *Chimie*);
- Colectarea, evaluarea, interpretarea și analiza informației și a datelor chimice pentru a rezolva probleme teoretice și practice noi din domeniul chimiei (specialitatea *Chimie*).
- Ghidarea proceselor de laborator, utilizarea metodelor, instrumentelor, utilajului și tehnologiilor adecvate pentru activități de măsurare și monitorizare a proprietăților fizico-chimice ale substanțelor (specialitatea *Chimie*).
- Colectarea, evaluarea, interpretarea și aplicarea datelor științifice pentru rezolvarea problemelor teoretice și practice noi din domeniul chimiei biofarmaceutice (specialitatea *Chimie biofarmaceutică*).
- Integrarea cunoștințelor teoretice și practice pentru alcătuirea și rezolvarea problemelor de calcul, aplicative, experimentale și a situațiilor-problemă (specialitatea *Chimie. Științe ale educației*).

În lucrarea dată sunt expuse diferite probleme numerice preluate din sursele bibliografice prezentate și, de asemenea, probleme alcătuite și de autori care s-au străduit ca principalele compartimente ale chimiei coloidale să fie reflectate prin aplicații numerice corespunzătoare. Culegerea de probleme conține peste 300 de probleme. În lucrare se acordă o atenție destul de mare problemelor care necesită aplicarea metodei grafice, ceea ce este de ajutor pentru dezvoltarea competențelor de tratare a datelor experimentale.

Fiecare capitol conține considerații teoretice la tema respectivă și exemple de rezolvare a problemelor. La fiecare temă este propus un număr destul de mare de sarcini de evaluare, autoevaluare și pentru lucrul individual, ceea ce va constitui un suport real în pregătirea studenților pentru evaluări curente, sumative și finale.

1. NOȚIUNI INTRODUCATIVE ALE CHIMIEI COLOIDALE

1.1. Considerații teoretice

Chimia coloidală reprezintă un compartiment al chimiei fizice ce studiază sistemele disperse, fenomenele superficiale și proprietățile fizico-chimice ale soluțiilor compușilor macromoleculari.

Un *sistem dispers* reprezintă un sistem eterogen, constituit din cel puțin două faze nemiscibile (sau puțin miscibile) în care un component este dispersat (repartizat) sub forma unor particule mici în faza altui component.

Componentul dispersat se numește *faza dispersă (dispersoid)*; mediul în care este dispersată faza dispersă reprezintă *mediul de dispersie (dispersant)*.

Sistemele coloidale fac parte din sisteme disperse, în care dimensiunea particulelor fazei disperse este cuprinsă în limitele $10^{-9} \text{ m} \leq a \leq 10^{-7} \text{ m}$.

Pentru un sistem dispers, este caracteristică prezența suprafeței interfazice. Moleculele (atomii) situate la limita de separare dintre faze posedă o energie potențială mai mare față de moleculele situate în interiorul fazei. Deoarece în sistemele disperse suprafața fazei disperse este mare (de ex., în cazul unui sistem dispers în care particulele fazei disperse au formă cubică cu lungimea laturii egală cu 2 nm, suprafața 1 cm^3 a fazei disperse este egală cu 3000 m^2), aici se acumulează un surplus de energie liberă. De aceea într-un sistem dispers o mare importanță au fenomenele care decurg la limita de separare între faze – fenomene superficiale.

Gradul de dispersie. Suprafața specifică

Caracteristica principală a sistemelor disperse reprezintă dradul de dispersie și suprafața specifică a fazei disperse.

Gradul de dispersie (D) reprezintă mărimea reciprocă a dimensiunii lineare a particulei fazei disperse:

$$D = \frac{1}{a}, \quad (1.1)$$

unde a – dimensiunea lineară a particulei (în cazul formei sferice a particulei – diametrul sferei (d); în cazul formei cubice – lungimea laturii cubului (l) etc. (m).

Unitățile de măsură a dispersivității în Sistemul Internațional de Unități (SI) - $[D] = \text{m}^{-1}$. Pentru sisteme coloidale, valorile gradului de dispersie sunt cuprinse în limitele $10^7 \text{ m}^{-1} \leq D \leq 10^9 \text{ m}^{-1}$.

Suprafața specifică a fazei disperse (S_e sau S_e') reprezintă suprafața unei unități de volum sau de masă a fazei disperse:

$$S_e = \frac{S}{V}, \quad (1.2, a)$$

unde S reprezintă suprafața fazei disperse (m^2); V – volumul fazei disperse (m^3).

$$S'_e = \frac{S}{m}, \quad (1.2, b)$$

unde m reprezintă masa fazei disperse (kg).

Unitățile de măsură a acestor mărimi în SI: $[S_e] = \text{m}^{-1}$, $[S'_e] = \text{m}^2/\text{kg}$.

Relația între S_e și S'_e este dată de ecuația:

$$S'_e = \frac{S_e}{\rho}, \quad (1.3)$$

unde ρ reprezintă densitatea fazei disperse (kg/m^3).

În cazul unui sistem dispers în care particulele fazei disperse au formă cubică:

$$S_e = \frac{S}{V} = \frac{n \cdot 6 \cdot l^2}{n \cdot l^3} = \frac{6}{l} = 6D, \quad (1.4)$$

unde n – numărul de particule; l – lungimea laturii cubului (m).

În cazul particulelor sferice:

$$S_e = \frac{S}{V} = \frac{n \cdot 4 \cdot \pi \cdot r}{n \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} = 6D, \quad (1.5)$$

unde r – raza particulei (m), d – diametrul particulei (m).

În caz general, se poate scrie:

$$S_e = kD, \quad (1.6)$$

unde k reprezintă un coeficient ce depinde de forma particulei.

Din ecuația (1.4) rezultă că suprafața fazei disperse în cazul particulelor cubice este egală cu:

$$S = \frac{6V}{l} = 6DV, \quad (1.7)$$

iar în cazul particulelor sferice –

$$S = \frac{3V}{r} = \frac{6V}{d} = 6DV \quad (1.8)$$

Numărul de particule n al fazei disperse este egal cu

$$n = \frac{S}{S_p}, \quad (1.9, a)$$

sau

$$n = \frac{V}{V_p}, \quad (1.9, b)$$

sau

$$n = \frac{m}{m_p}, \quad (1.9, c)$$

unde S reprezintă suprafața totală a fazei disperse (m^2); S_p – suprafața unei particule (m^2); V – volumul total al fazei disperse (m^3); V_p – volumul unei particule (m^3); m – masa totală a fazei disperse (kg); m_p – masa unei particule (kg).

1.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. Considerând că în soluția coloidală de aur fiecare particulă are formă cubică cu lungimea laturii egală cu 20 nm, să se calculeze: a) numărul de particule de aur cu masa 1 g; b) suprafața totală a fazei disperse. Densitatea aurului este egală cu 19,6 g/cm³.

Se dă:

$$l = 20 \text{ nm} = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m};$$

$$m = 1 \text{ g} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg};$$

$$\rho = 19,6 \text{ g/cm}^3 = 19,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

a) n - ?

b) S - ?

Rezolvare:

a) Numărul de particule n poate fi calculat prin câteva metode.

Metoda 1. Numărul particulelor de aur este egal cu (ecuația (1.9, a)):

$$n = \frac{S}{S_p}$$

Conform ecuației (1.7), suprafața fazei disperse este egală cu:

$$S = \frac{6V}{l}$$

Volumul fazei disperse este:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Prin urmare,

$$S = \frac{6 \cdot m}{\rho \cdot l}$$

Suprafața unei particule este egală cu:

$$S_p = 6 \cdot l^2$$

Așadar, numărul de particule este egal cu:

$$n = \frac{6 \cdot m}{\rho \cdot l \cdot 6 \cdot l^2} = \frac{m}{\rho \cdot l^3}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$n = \frac{1 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{19,6 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ m})^3} = 6,378 \cdot 10^{15}$$

Metoda 2. Numărul particulelor de aur este egal cu (ecuația (1.9, b)):

$$n = \frac{V}{V_p}$$

Volumul fazei disperse (a aurului) este:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Volumul particulei este:

$$V_p = l^3$$

Prin urmare,

$$n = \frac{m}{\rho \cdot l^3}$$

și numărul de particule este egal cu:

$$n = \frac{1 \cdot 10^{-3} kg}{19,6 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot (2 \cdot 10^{-8} m)^3} = 6,378 \cdot 10^{15}$$

Metoda 3. Conform ecuației (1.9, c):

$$n = \frac{m}{m_p}, \quad (1.9, c)$$

Masa unei particule este egală cu:

$$m_p = \rho \cdot V_p = \rho \cdot l^3$$

Prin urmare,

$$n = \frac{m}{\rho \cdot l^3}$$

și

$$n = \frac{1 \cdot 10^{-3} kg}{19,6 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot (2 \cdot 10^{-8} m)^3} = 6,378 \cdot 10^{15}$$

b) Suprafața fazei disperse este data de relația (1.7):

$$S = \frac{6V}{l}$$

sau

$$S = \frac{6m}{\rho \cdot l}$$

Introducând datele numerice, se obține:

$$S = \frac{6 \cdot 1 \cdot 10^{-3} kg}{19,6 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 2 \cdot 10^{-8} m} = 15,31 m^2$$

Exemplul 2. Să se determine suprafața specifică a fazei disperse S_e (în m^{-1}) și S'_e (în m^2/kg) în aerosolul de apă în aer, dacă masa apei este egală cu 4 g, gradul de dispersie a fazei disperse – $50 \mu m^{-1}$, densitatea apei – $0,998 g/cm^3$, tensiunea superficială a apei – $72,7 mJ/m^2$. Să se calculeze suprafața fazei disperse.

Se dă:

$$m = 4 \text{ g} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg};$$

$$D = 50 \text{ } \mu\text{m}^{-1} = 50 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1};$$

$$\rho = 0,998 \text{ g/cm}^3 = 0,998 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3;$$

$$\sigma_{H_2O} = 72,7 \text{ mJ/m}^2 = 72,7 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2$$

$$S_e - ? S'_e - ? S - ?$$

Rezolvare

Suprafața specifică a fazei disperse S_e (în m^{-1}) se calculează cu relația (1.5):

$$S_e = 6 \cdot D$$

$$S_e = 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} = 3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$$

Suprafața specifică a fazei disperse S'_e (în m^2/kg) se calculează cu ecuația (1.3):

$$S'_e = \frac{S_e}{\rho}$$

$$S'_e = \frac{3 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}}{998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 3,006 \cdot 10^5 \text{ m}^2/\text{kg}$$

Suprafața fazei disperse este egală cu (ecuația (1.8)):

$$S = 6 \cdot D \cdot V$$

Volumul fazei disperse:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Introducând datele numerice, se obține:

$$V = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 4,01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

Și, prin urmare,

$$S = 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot 4,01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 1203 \text{ m}^2$$

Notă: $m = 10^6 \text{ } \mu\text{m}; \text{ } \mu\text{m} = 10^{-6} \text{ m}; \text{ } \mu\text{m}^{-1} = \frac{1}{\mu\text{m}} = \frac{1}{10^{-6} \text{ m}} = 10^6 \text{ m}^{-1};$

$$\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = \frac{10^{-3} \text{ kg}}{(10^{-2} \text{ m})^3} = \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} = 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}.$$

Exemplul 3. Particulele coloidale de aur au formă cubică cu gradul de dispersie egal cu $D = 100 \text{ } \mu\text{m}^{-1}$. Ce lungime (L) ar avea firul format din particule de aur depuse consecutiv, dacă masa aurului este egală cu 1,0 g, iar densitatea este egală cu $19,6 \text{ g/cm}^3$?

Se dă:

$$D = 100 \text{ } \mu\text{m}^{-1} = 1 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1};$$

$$m = 1,0 \text{ g} = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg};$$

$$\rho = 19,6 \text{ g/cm}^3 = 19,6 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$L - ?$

Rezolvare:

Lungimea firului format din particule cubice de aur este egală cu:

$$L = n \cdot l,$$

unde n – numărul de particule; l – lungimea laturii cubului

Cunoaștem că (ecuația (1.9, b)):

$$n = \frac{V}{V_p},$$

iar

$$V = \frac{m}{\rho}$$

și

$$V_p = l^3$$

Atunci,

$$n = \frac{m}{\rho \cdot l^3}$$

Prin urmare,

$$L = \frac{m}{\rho \cdot l^3} \cdot l = \frac{m}{\rho \cdot l^2}$$

Deoarece $D = \frac{1}{l}$ (ecuația (1.1)), de unde $l = \frac{1}{D}$, rezultă că

$$L = \frac{m \cdot D^2}{\rho}$$

$$L = \frac{1,0 \cdot 10^{-3} \text{ kg} \cdot (1 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1})^2}{19,6 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 5,1 \cdot 10^8 \text{ m} = 5,1 \cdot 10^5 \text{ km}$$

1.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. Considerând că în soluția coloidală a argintului fiecare particulă a fazei disperse are formă cubică cu lungimea laturii egală cu $l = 40 \text{ nm}$, să se calculeze numărul de particule ce pot fi obținute din $0,1 \text{ g}$. Să se calculeze suprafața totală a particulelor obținute și suprafața unei particule. Densitatea argintului este egală cu $10,5 \text{ g/cm}^3$.
2. Gradul de dispersie a fazei disperse în aerosolul de mercur este egală cu $1,6 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Să se calculeze: a) suprafața a 1 g de mercur; b) numărul de particule de mercur în aerosol ce se formează la dispersarea a $0,1 \text{ g}$ de mercur. Considerați că particulele au formă sferică, iar densitatea mercurului este egală cu $13,56 \text{ g/cm}^3$.
3. Masa a 1 m^3 praf de făină dispersată în aer în zona de lucru din incintele morilor de făină este egală cu $4,2 \text{ mg}$. Să se calculeze numărul de particule de praf de făină în 1 m^3 de aer, dacă diametrul mediu al particulelor este egal cu $3,7 \mu\text{m}$, iar densitatea făinei – cu $1,1 \text{ g/cm}^3$.

4. Solul de mercur este format din particule sferice cu diametrul de 10 nm. Să se determine suprafața totală a particulelor de sol formate din 1 g de mercur. Densitatea mercurului este egală cu $13,56 \text{ kg/m}^3$.
5. Să se determine suprafața specifică a hidrosolului de sulfură de arseniu As_2S_3 (exprimată în m^{-1} și m^2/kg), dacă diametrul mediu al particulelor este egal cu $0,12 \text{ }\mu\text{m}$, iar densitatea este $3,43 \text{ g/cm}^3$.
6. Să se calculeze suprafața specifică a 1 kg de praf de cărbune, dacă diametrul particulelor este egal cu $80 \text{ }\mu\text{m}$, iar densitatea cărbunelui este $1,8 \text{ g/cm}^3$.
7. Să se calculeze suprafața totală a 1 g de aur dispersat în particule sub formă cubică cu lungimea laturii 5 nm, dacă densitatea aurului este $19,6 \text{ g/cm}^3$.
8. Gradul de dispersie a particulelor de aur cu masa 2 g este egal cu $50 \text{ }\mu\text{m}^{-1}$. Considerând că forma particulelor este cubică să se determine suprafața care poate fi acoperită de aceste particule, dacă ele sunt aranjate într-un singur strat. Densitatea aurului este egală cu $19,6 \text{ g/cm}^3$.
9. Să se calculeze suprafața totală a 250 g de praf de cărbune format din particule cu diametrul $50 \text{ }\mu\text{m}$, dacă densitatea cărbunelui este $1,8 \text{ g/cm}^3$.
10. Solul de mercur este format din particule sferice cu raza $0,3 \text{ }\mu\text{m}$. Să se calculeze suprafața totală a particulelor de sol format din 300 g de mercur. Densitatea mercurului este egală cu $13,56 \text{ g/cm}^3$.
11. La obținerea unei emulsii de ulei în apă, diametrul picăturilor ce se formează în urma agitării automate este egal cu $4 \text{ }\mu\text{m}$, iar diametrul particulelor de ulei ce se formează la agitare manuală este egal cu $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}$. Să se determine de câte ori suprafața specifică a fazei disperse obținute la agitare automată este mai mare decât suprafața specifică a fazei disperse obținute la agitare manuală. Densitatea uleiului este egală cu $0,845 \text{ g/cm}^3$.
12. Să se calculeze diametrul mediu al particulelor de silicagel, dacă suprafața specifică este egală cu $8,3 \cdot 10^3 \text{ m}^2/\text{kg}$, iar densitatea este $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$.
13. Se consideră o suspensie de cuarț în care particulele fazei disperse au formă sferică. 30 % din numărul total de particule de cuarț revine particulelor cu raza $10 \text{ }\mu\text{m}$, iar restul particulelor au raza de $50 \text{ }\mu\text{m}$. Să se calculeze suprafața specifică a cuarțului (în m^{-1}).

Sarcini pentru lucrul individual

1. Gradul de dispersie a particulelor sulfurii de arseniu în apă este egal cu $2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Să se calculeze: a) suprafața a 0,75 g de sulfură de arseniu; b) numărul de particule de sulfură de arseniu ce se formează la dispersarea a 0,2 g de această substanță. Considerați că particulele au formă sferică, iar densitatea sulfurii de arseniu este egală cu $3,43 \text{ g/cm}^3$.

2. Să se determine suprafața specifică a suspensiei de caolin (exprimată în m^{-1} și m^2/kg), dacă diametrul mediu al particulelor este egal cu $0,5 \mu m$, iar densitatea este $2,5 g/cm^3$.
3. Suprafața specifică a fazei disperse a suspensiei de seleniu este egală cu $0,5 \mu m^{-1}$. Să se determine suprafața totală a particulelor fazei disperse cu masa 3 g. Densitatea seleniului este egală cu $4,28 kg/m^3$.
4. Să se determine suprafața specifică (exprimată în m^{-1} și m^2/kg) a cărbunelui utilizat în cuptoarele moderne, dacă se cunoaște că pulberile de cărbune sunt cernute preliminar printr-o sită cu diametrul orificiilor egal cu $75 \mu m$. Densitatea cărbunelui este de $1,8 g/cm^3$. Considerați că sistemul este monodispers.
5. Să se calculeze suprafața totală a 2 g de platină dispersată în particule sub formă cubică cu lungimea laturii egală cu 10 nm, dacă densitatea platinei este $21,4 g/cm^3$.
6. Solul de mercur este format din particule sferice cu diametrul de 60 nm. Să se calculeze suprafața totală a particulelor solului format din $0,5 cm^3$ de mercur.
7. Solul de mercur este format din particule sferice cu diametrul $d = 6 \mu m$. Să se calculeze suprafața totală a particulelor solului format din $2,5 cm^3$ de mercur.
8. Să se determine suprafața specifică (exprimată în m^{-1} și m^2/kg) a fazei disperse în suspensia de caolin, dacă gradul de dispersie este egal cu $2 \mu m^{-1}$, iar densitatea caolinului este $2,5 g/cm^3$. Considerați că sistemul este monodispers.
9. Să se calculeze lungimea firului de aur, dacă particulele cubice de aur cu masa totală de 50 g vor fi depuse consecutiv. Densitatea aurului este egală cu $19,6 g/cm^3$, iar lungimea laturii cubului de aur – cu $0,4 \mu m$.
10. Să se calculeze suprafața totală a 5 kg de cărbune, dacă raza medie a particulelor este egală cu $24 \mu m$, iar densitatea cărbunelui este $1,8 g/cm^3$.

2. FENOMENE SUPERFICIALE

2.1. Considerații teoretice

Tensiune superficială. Termodinamica stratului superficial

Natura fizică a tensiunii superficiale este determinată de câmpul necompensat al forțelor intermoleculare la suprafețele interfazice. Tensiunea superficială caracterizează diferența intensității interacțiunilor intermoleculare în fazele adiacente. Cu cât mai puternice sunt interacțiunile intermoleculare dintr-o fază, cu atât mai mare este tensiunea superficială la suprafața sa interfazică.

Pot fi formulate următoarele definiții ale tensiunii superficiale.

Tensiunea superficială (σ) este egală cu forța ce acționează tangențial pe suprafața fazei lichide (forța tensiunii superficiale) pe o unitate de lungime, perpendicular pe conturul ce închide suprafața liberă a lichidului:

$$\sigma = \frac{F_n}{l}, \quad (2.1)$$

unde F_n – forța tensiunii superficiale (N); l – lungimea suprafeței libere a lichidului (m).

Tensiunea superficială este egală cu lucrul necesar pentru crearea unei unități de suprafață a fazei date într-un proces izoterm:

$$\sigma = \frac{W}{S}, \quad (2.2)$$

unde W – lucru (J); S – suprafața fazei (m^2).

Unitățile de măsură a tensiunii superficiale în SI: $[\sigma] = \frac{N}{m} = \frac{J}{m^2}$.

Definiția termodinamică a tensiunii superficiale: tensiunea superficială reprezintă diferențiala parțială a unuia din potențialele termodinamice în raport cu suprafața interfazică la menținerea parametrilor termodinamici corespunzători constanți:

$$\sigma = \left(\frac{dU}{ds} \right)_{S,V,n,q} = \left(\frac{dH}{ds} \right)_{S,P,n,q} = \left(\frac{dA}{ds} \right)_{T,V,n,q} = \left(\frac{dG}{ds} \right)_{T,P,n,q}, \quad (2.3)$$

unde U – energia internă; H – entalpia; A – potențialul Helmholtz; G – potențialul Gibbs; s – suprafața interfazică; S – entropia, V – volumul; P – presiunea; T – temperatura; n – numărul de moli ai componentilor sistemului; q – sarcina particulelor.

Deoarece condițiile $T, P = \text{const}$ sunt cele mai răspândite, mai frecvent se utilizează ecuația:

$$\sigma = \left(\frac{dG}{ds} \right)_{T,P,n,q} \quad (2.3, a)$$

Energia Gibbs a suprafeței fazei date este egală cu:

$$G = G_s \cdot s, \quad (2.4)$$

unde G_s – energia Gibbs a unității de suprafață a fazei date (J/m^2); s – suprafața interfazică (m^2).

Dacă diferențiem ecuația (2.4), obținem:

$$dG = G_s ds + s dG_s \quad (2.5)$$

Ținând cont de ecuația (2.3, a) și (2.5), rezultă că:

$$\sigma = \left(\frac{dG}{ds} \right) = G_s \frac{ds}{ds} + s \frac{dG_s}{ds} \quad (2.6)$$

Pentru substanțe individuale G_s nu depinde de s și $\frac{dG_s}{ds} = 0$, astfel încât din ecuația (2.6) rezultă că tensiunea superficială este egală cu energia Gibbs a unității de suprafață a fazei date:

$$\sigma = G_s \quad (2.7)$$

Ținând cont de ecuația (2.7), din ecuația (2.4) rezultă că energia liberă superficială este egală cu:

$$G = \sigma \cdot s \quad (2.8)$$

În continuare, suprafața interfazăcă vom nota-o prin S .

Tensiunea superficială la limita de separare dintre faza lichidă și cea gazoasă este determinată de următorii factori: natura chimică a substanței, temperatura, natura fazelor adiacente, prezența impurităților, sarcina superficială și curbura suprafeței lichidului. Energia interacțiunilor intermoleculare depinde de temperatură și, prin urmare, tensiunea superficială are o dependență pronunțată de temperatură. Relația dintre tensiunea superficială, temperatură și energia totală a unității de suprafață a fazei disperse (energia internă a stratului superficial) U_s este exprimată de ecuația Gibbs-Helmholtz:

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (2.9)$$

sau

$$U_s = \sigma + q_s, \quad (2.10)$$

unde $\left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$ – coeficientul de temperatură (unitățile de măsură: $\frac{J}{m^2 \cdot K}$); q_s – căldura de formare a unității de suprafață de fază dată (J/m^2).

Coeficientul de temperatură se notează prin γ .

$$\gamma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p \quad (2.11)$$

Pentru majoritatea lichidelor, tensiunea superficială scade, practic, linear cu temperatura și pentru lichide nepolare coeficientul de temperatură are o valoare constantă, iar pentru lichide polare este practic constantă. Conform ecuației Eötvös:

$$\sigma = \sigma_0 + \gamma(T - T_0), \quad (2.12)$$

unde σ – tensiunea superficială a lichidului la temperatura T (temperatura mai înaltă); σ_0 – tensiunea superficială a lichidului la temperatura T_0 (mai scăzută).

Din ecuația (2.12) rezultă că:

$$\gamma = \frac{\sigma - \sigma_0}{T - T_0} \quad (2.13)$$

Lucrul (energia) de adeziune și coeziune

Forțele interacțiunilor intermoleculare în aceeași fază sau între faze diferite se divizează în:

- forțe de coeziune – forțe de interacțiune între moleculele (atomii) din aceeași fază;
- forțe de adeziune – forțe de interacțiune între moleculele (atomii) fazelor diferite.

De obicei, mărimile tensiunii superficiale interfazice se notează cu indici corespunzători fazei date. Astfel, faza gazoasă (aerul) se notează prin indicele "1", faza lichidă – prin indicele "2", faza solidă (sau a unui alt lichid) care contactează cu faza "2" – prin indicele "3".

Lucrul sau energia de coeziune (W_c , sau E_c) reprezintă energia necesară pentru ruperea corpului (unui stâlp de lichid) de-a lungul secțiunii transversale egală cu o unitate de suprafață (la rupere se formează două unități de suprafață):

$$W_c = 2\sigma_{21}, \quad (2.14)$$

unde σ_{21} – tensiunea superficială la interfaza 2-1.

Lucrul sau energia de adeziune (W_a , sau E_a) – energia necesară pentru ruperea unui stâlp compus din două faze diferite de-a lungul secțiunii transversale cu o unitate de suprafață de contact.

$$W_a = \sigma_{31} + \sigma_{21} - \sigma_{32}, \quad \text{ecuația Dupré, (2.15)}$$

unde σ_{31} – tensiunea superficială la interfaza 3-1; σ_{32} – tensiunea superficială la interfaza 3-2.

Umectarea

Umectare – fenomenul superficial ce apare la contactul simultan a trei faze – faza unui lichid, faza altui lichid sau faza solidă și faza gazoasă (de obicei, aerul).

Umectarea este determinată de raportul forțelor de adeziune și coeziune.

La depunerea picăturii unui lichid pe o suprafață solidă sau a unui alt lichid sunt posibile trei cazuri:

- 1) picătura, practic, nu se împrăștie pe suprafață;
- 2) picătura se împrăștie parțial pe suprafață;
- 3) picătura se împrăștie total pe suprafață (etalare).

Fenomenul de etalare îl vom examina mai jos. Acum vom discuta despre primele două cazuri reflectate în Figura 2.1. Unghiul cuprins între dreapta trasată din punctul marginal al bazei picăturii tangential pe suprafața ei și suprafața solidă sau a altui lichid se numește unghi de racord care se notează prin litera θ . Valoarea unghiului de racord servește drept caracteristică a umectării. În cazul în care unghiul de racord este ascuțit –

are loc umectarea (sau lichidul umectează suprafața dată sau suprafața dată este umectată de lichid), iar dacă unghiul de racord este obtuz – umectarea nu are loc (sau lichidul nu umectează suprafața dată sau suprafața dată nu este umectată de lichid). Drept măsură a umectării servește și valoarea a $\cos\theta$ care se mai numește capacitatea de umectare. Astfel, dacă $0^\circ < \cos\theta < 1^\circ$ – are loc umectarea, iar dacă $-1 < \cos\theta < 0$ – umectarea nu are loc.

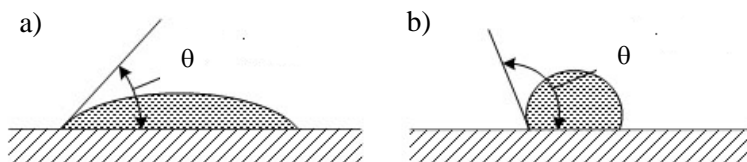


Fig. 2.1. Valorile unghiului de racord: a) $0^\circ < \theta < 90^\circ$ - umectarea are loc;
b) $90^\circ < \theta < 180^\circ$ - umectarea nu are loc

La depunerea unei picături de lichid pe o suprafață solidă sau a unui alt lichid la fiecare interfază acționează forțele tensiunilor superficiale corespunzătoare (Fig. 2.2). La un moment dat are loc stabilirea echilibrului caracterizat de ecuația:

$$\sigma_{31} = \sigma_{32} + \sigma_{21} \cos\theta \quad (2.16)$$

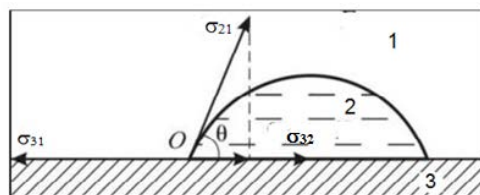


Fig. 2.2. Repartizarea forțelor la stabilirea echilibrului la depunerea picăturii unui lichid pe o suprafață solidă sau a unui alt lichid

Din ecuația (2.16) rezultă că:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{32}}{\sigma_{21}} \quad (2.17) \text{ ecuația Young}$$

Conform ecuației (2.17), umectarea are loc, dacă $\sigma_{31} > \sigma_{32}$.

Suprafața este mai bine umectată de acel lichid care posedă polaritate mai apropiată de polaritatea suprafeței. Lichidele polare umectează mai bine suprafețele polare, lichidele nepolare umectează mai bine suprafețe nepolare.

Pentru o evaluare comparativă a umectabilității suprafețelor de diferite lichide, se face, de obicei, o comparație cu apa și se utilizează noțiunea de umectare selectivă. Conform regulii Rehbinder:

- dacă în prezența unui lichid nepolar suprafața este umectată de apă, suprafața se numește hidrofilă sau oleofobă;

- dacă în prezența apei suprafața este umectată de un lichid nepolar, suprafața se numește hidrofobă sau oleofilă.

Exemple de suprafețe hidrofile – cuarțul, sărurile minerale, sticla, oxizii și hidroxizii metalelor ș. a. Exemple de suprafețe hidrofobe – hidrocarburi solide și fluorderivații lor, grafitul, cărbunele, sulful, sulfurile metalelor, parafina, grăsimile, frunzele vegetale, acoperirea chitină la insecte, blana animalelor.

Pentru o caracteristică cantitativă a hidrofilității (hidrofobității) suprafeței, Rehbinder a propus de a utiliza mărimea coeficientului de hidrofilitate β :

$$\beta = \frac{Q_w}{Q_h}, \quad (2.18)$$

unde Q_w – căldura de umectare cu apă; Q_h – căldura de umectare cu hidrocarbură (lichid nepolar).

În cazul suprafețelor hidrofile - $\beta > 1$, iar în cazul suprafețelor hidrofobe - $\beta < 1$.

Ecuția Dupré (2.15) se utilizează destul de rar din cauza dificultăților experimentale de determinare exactă a tensiunii superficiale la interfazele solid-gaz (3-1) și solid-lichid (3-2). Dacă vom introduce în ecuația (2.15) ecuația (2.16), obținem:

$$W_a = \sigma_{32} - \sigma_{21} \cos \theta + \sigma_{21} - \sigma_{32} \quad (2.19)$$

din care rezultă ecuația Dupré-Young:

$$W_a = \sigma_{21} (\cos \theta + 1) \quad (2.20)$$

Ecuția (2.20) este mai comod de a fi utilizată, deoarece exclude mărimile σ_{31} și σ_{32} .

Din ecuația (2.20) rezultă că:

$$\cos \theta = \frac{W_a}{\sigma_{21}} + 1 \quad (2.21)$$

Din ecuația (2.21) rezultă că, pentru a mări capacitatea de umectare, este necesar de a mări lucrul (energia) de adeziune, sau de a reduce mărimea σ_{21} . Reducerea tensiunii superficiale interfazice σ_{21} este posibil de realizat prin utilizarea substanțelor tensioactive (STA) care se mai numesc surfactanți, ale căror molecule au o structură difilă, adică sunt constituite din două părți care diferă prin polaritate – o parte polară a moleculei (grupare funcțională polară) și o parte nepolară (radical de hidrocarbură). Moleculele STA au capacitatea de a se acumula la limita de separare dintre faze, formând straturi de adsorbție, orientându-se cu partea lor polară spre faza polară, iar cu partea lor nepolară spre faza nepolară. La tratarea suprafeței cu soluție de STA are loc inversiunea umectării, astfel încât o suprafață hidrofobă se hidrofiliizează (Fig. 2.3, a), iar o suprafață hidrofilă se hidrofobizează (Fig. 2.3, b).

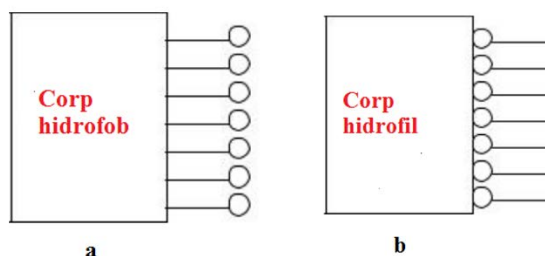


Fig. 2.3. Orientarea moleculelor STA la adsorbție: a – pe o suprafață hidrofobă; b – pe o suprafață hidrofilă

Etalarea (umectarea totală)

Etalare (sau *umectare totală*) – fenomenul de împrăștiere totală a unui lichid pe o suprafață solidă sau pe suprafața unui alt lichid.

Etalarea este determinată de valorile lucrului de coeziune și adeziune. Etalarea are loc în cazul în care $W_a > W_c$. Pentru a caracteriza etalarea, se utilizează noțiunea de factor de etalare f (J/m^2 sau N/m) care este egal cu:

$$f = W_a - W_c \quad (2.22)$$

Etalarea are loc, dacă $f > 0$ și nu are loc, dacă $f < 0$.

Introducem în ecuația (2.22) ecuațiile (2.14) și (2.15):

$$f = \sigma_{31} + \sigma_{21} - \sigma_{32} - 2\sigma_{21}, \quad (2.23)$$

de unde

$$f = \sigma_{31} - \sigma_{21} - \sigma_{32} \quad (2.24)$$

Cu ecuația (2.24) poate fi calculat factorul de etalare, dacă se cunosc toate trei tensiuni superficiale interfazice. Pentru a exclude utilizarea σ_{31} și σ_{32} , introducem în ecuația (2.24) ecuația (2.16):

$$f = \sigma_{32} + \sigma_{21} \cos \theta - \sigma_{21} - \sigma_{32}, \quad (2.25)$$

din care se obține:

$$f = \sigma_{21} (\cos \theta - 1) \quad (2.26)$$

Conform efectului Marangoni – un lichid cu o tensiune superficială mai mică se etalează pe un lichid cu tensiune superficială mai mare.

N. Antonov, în baza studiilor experimentale privind etalarea lichidelor pentru cazul în care $f = 0$, a formulat o regulă care are o importanță practică în vederea prezicerii comportării lichidelor ce se află în contact: tensiunea superficială interfazică între două lichide reciproc saturate este egală cu diferența tensiunilor superficiale la interfaza soluțiilor saturate ale acestor lichide cu aerul:

$$\sigma_{32}^{sat} = \sigma_{31}^{sat} - \sigma_{21}^{sat} \quad (2.27)$$

Presiunea Laplace. Fenomene capilare

Apariția curburii suprafeței lichidului determinată de tendința sistemului de a atinge o stare cu o energie superficială minimă duce nu numai la modificarea suprafeței interfazice, ci și la apariția unei presiuni suplimentare în interiorul fazelor care se numește presiunea Laplace, ΔP (Pa). Pentru suprafețe sferice a lichidelor, conform ecuației Laplace:

$$\Delta P = \pm \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.28)$$

unde σ – tensiunea superficială a lichidului (J/m^2 , sau N/m); r – raza curburii lichidului (m).

Semnul ”+” se referă la curbura pozitivă a lichidului (suprafață convexă), semnul ”-” se referă la curbura negativă (suprafață concavă).

Presiunea Laplace este orientată spre centrul curburii lichidului și apariția ei determină fenomenele capilare care se manifestă în tuburi înguste (capilare), în care raza curburii lichidului este comparabilă cu raza capilarului. Curbarea suprafeței lichidului în capilar este determinată de umectarea sau absența umectării pereților capilarului de lichidul dat. În cazul în care suprafața pereților capilarului este liofilă (este umectată de lichid) și forma meniscului este concavă, presiunea Laplace fiind orientată spre centrul curburii tinde să ridice lichidul în capilar la o înălțime h care se numește ascensiune capilară (Fig. 2.4, a). Fenomenul se numește ascensiune capilară pozitivă. În cazul în care suprafața pereților capilarului este liofobă (nu este umectată de lichid), forma meniscului este convexă, presiunea Laplace este orientată spre centrul curburii și tinde să coboare lichidul în capilar la o distanță h (Fig. 2.4, b). Fenomenul se numește ascensiune capilară negativă.

Valoarea ascensiunii capilare h poate fi calculată cu ecuația Jurin:

$$h = \frac{2\sigma \cdot \cos \theta}{r_0 \cdot \rho \cdot g}, \quad (2.29)$$

unde r_0 – raza capilarului (m); θ – unghiul de racord format între suprafața lichidului și peretele capilarului; ρ – densitatea lichidului (kg/m^3); g – accelerația gravitațională ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$).

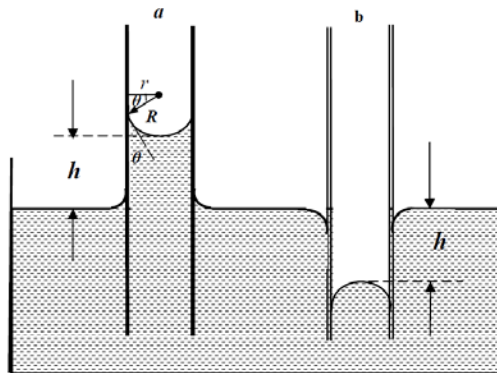


Fig. 2.4. Ascensiune capilară pozitivă (a) și ascensiune capilară negativă (b)

Presiunea Laplace pozitivă a lichidului cu suprafață convexă duce la creșterea potențialului chimic al lichidului și, astfel, la creșterea presiunii vaporilor saturați deasupra suprafeței convexe față de presiunea vaporilor deasupra suprafeței plane a acestui lichid. Presiunea Laplace negativă a lichidului cu suprafață concavă duce la scăderea potențialului chimic al lichidului și, respectiv, la scăderea presiunii vaporilor saturați deasupra suprafeței convexe față de presiunea vaporilor deasupra suprafeței plane a lichidului dat.

Dependența presiunii vaporilor saturați ai lichidului de raza curburii suprafeței sale este redată de ecuația Thomson (Kelvin):

$$\ln \frac{P_r}{P_0} = \pm \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.30)$$

unde P_0 – presiunea vaporilor saturați ai lichidului deasupra suprafeței plane; P_r – presiunea vaporilor saturați ai lichidului deasupra suprafeței curbate; V_m – volumul molar al lichidului (m^3/mol); R – constanta universală a gazelor ($R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$), T – temperatura (K); σ – tensiunea superficială a lichidului (J/m^2 sau N/m); r – raza curburii lichidului (m).

În cazul suprafeței convexe $P_r > P_0$, și ecuația (2.30) se utilizează cu semnul ”+”. În cazul suprafeței concave $P_r < P_0$, și ecuația (2.30) se utilizează cu semnul ”-”.

Volumul molar al lichidului V_m este egal cu:

$$V_m = \frac{M}{\rho} \quad (2.31)$$

unde M – masa molară a lichidului (kg/mol); ρ – densitatea lichidului (kg/m^3).

Introducând ecuația (2.31) în (2.30), obținem:

$$\ln \frac{P_r}{P_0} = \pm \frac{M}{\rho RT} \cdot \frac{2\sigma}{r} \quad (2.32)$$

Ecuația Thomson este aplicabilă nu numai în cazul echilibrului de faze lichid-vapori, ci și în cazul echilibrelor lichid-lichid, lichid-solid. În ultimul caz, ecuația (2.30) poate fi scrisă sub forma:

$$\ln \frac{C_d}{C_s} = \pm \frac{V_m}{RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}, \quad (2.33)$$

unde C_d – solubilitatea substanței în stare de dispersie fină; C_s – solubilitatea substanței în stare de echilibru la dispersie grosieră; V_m – volumul molar al substanței.

Ecuațiile (2.32) și (2.33) reflectă efectul Kelvin sau fenomenul de distilare sau cristalizare izotermă care constă în transferul substanței de pe suprafața particulelor mai mari pe suprafața particulelor mai mici, ceea ce este cauzat de faptul că potențialul chimic al substanței în stratul superficial al particulelor mai mari este mai mic față de cel în cazul particulelor mai mici. Ca urmare, particulele mai mici devin din ce în ce mai mici, iar cele mai mari devin tot mai mari.

Metode de determinare a tensiunii superficiale

Metoda ascensiunii capilare

Metoda se bazează pe măsurarea ascensiunii capilare h pentru lichidul de cercetat. Din ecuația Jurin (2.29) rezultă că tensiunea superficială a lichidului este egală cu:

$$\sigma = \frac{h r_0 \cdot \rho \cdot g}{2 \cdot \cos \theta} \quad (2.34)$$

Foarte frecvent se utilizează metoda relativă, când se măsoară ascensiunea superficială a lichidului de cercetat h și ascensiunea capilară pentru un lichid standard h_0 , pentru care este cunoscută tensiunea superficială σ_0 (de obicei, pentru apă).

Pentru tensiunea superficială a lichidului standard poate fi scris:

$$\sigma_0 = \frac{h_0 r_0 \cdot \rho_0 \cdot g}{2 \cdot \cos \theta_0}, \quad (2.35)$$

unde θ_0 – unghiul de racord pentru lichidul standard; ρ_0 – densitatea lichidului standard.

Raportând ecuația (2.34) la ecuația (2.35) se obține:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{h \cdot \rho \cdot \cos \theta_0}{h_0 \cdot \rho_0 \cdot \cos \theta} \quad (2.36)$$

La umectare totală, $\cos \theta \approx 1$, $\cos \theta_0 \approx 1$, și:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{h \cdot \rho}{h_0 \cdot \rho_0}, \quad (2.37)$$

de unde

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h \cdot \rho}{h_0 \cdot \rho_0} \quad (2.38)$$

Metoda presiunii maxime a bulelor de gaz (metoda Reh binder)

Esența acestei metode se bazează pe aceea că presiunea maximă P necesară pentru ruperea bulei de aer de la vârful unui capilar introdus într-un lichid trebuie să fie cel puțin egală cu suma presiunii Laplace și presiunii hidrostatice a stâlpului de lichid în capilar:

$$P = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh, \quad (2.39)$$

unde σ – tensiunea superficială a lichidului de cercetat (J/m^2 sau N/m); r – raza curburii lichidului (raza capilarului) (m); ρ – densitatea lichidului (kg/m^3); g – accelerația gravitațională; h – înălțimea stâlpului de lichid în capilar (m).

Dar, dacă vârful capilarului abia atinge suprafața lichidului, poate fi considerat că $\rho gh \approx 0$ și ecuația (2.39) se reduce la

$$P = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.40)$$

Celula cu lichidul de cercetat în care este introdus vârful capilarului comunică cu un manometru cu lichid. În momentul ruperii bulei, lichidul din manometru se ridică la înălțime maximă (denivelare maximă). Prin urmare, presiunea maximă în bula de aer de la vârful capilarului este egală cu presiunea hidrostatică a lichidului manometric:

$$P = \rho \cdot g \cdot h, \quad (2.41)$$

unde h – denivelarea maximă a lichidului manometric în cazul ruperii bulei de aer de la vârful capilarului în lichidul de cercetat; ρ – densitatea lichidului manometric; g – accelerația gravitațională.

Așadar, poate fi scris:

$$P = \frac{2\sigma}{r} = \rho \cdot g \cdot h \quad (2.42)$$

Tensiunea superficială σ pentru lichidul de cercetat se determină prin metoda relativă. Adică, se măsoară denivelarea maximă a lichidului manometric la ruperea bulei în lichidul de cercetat (h) și într-un lichid standard (h_0) (de obicei, în calitate de lichid standard se utilizează apa, pentru care este cunoscută tensiunea superficială (σ_0)). Pentru presiunea maximă P_0 necesară ruperii bulei de aer de la vârful capilarului introduse în apă, se poate scrie:

$$P_0 = \frac{2\sigma_0}{r} = \rho \cdot g \cdot h_0, \quad (2.43)$$

unde σ_0 – tensiunea superficială a apei; h_0 – denivelarea maximă a lichidului manometric în cazul în care capilarul este introdus în apă.

Raportând ecuația (2.42) la ecuația (2.43), se obține:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{h}{h_0}, \quad (2.44)$$

de unde rezultă că:

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{P}{P_0} \quad (2.45)$$

și

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{h}{h_0} \quad (2.46)$$

(h și h_0 de obicei se măsoară în mm).

Metoda stalagmetrică

Determinarea tensiunii superficiale se bazează pe numărarea picăturilor ce se formează la scurgerea anumitui volum de lichid din capilarul stalagmetrului. La scurgerea lichidului din capilar, forța gravitațională F ce acționează asupra picăturii este egală cu

$$F = m \cdot g, \quad (2.47)$$

unde m – masa picăturii (kg); g – accelerația gravitațională.

Pe de altă parte, forța tensiunii superficiale F_n care tinde să mențină picătura la vârful capilarului este egală cu:

$$F_n = 2 \cdot \pi r \cdot \sigma, \quad (2.48)$$

unde r – raza capilarului (m); σ – tensiunea superficilă a lichidului (J/m^2 sau N/m).

În momentul ruperii picăturii, aceste forțe se egalează, adică

$$F = F_n \quad (2.49)$$

sau

$$m \cdot g = 2 \cdot \pi r \cdot \sigma \quad (2.50)$$

Din ecuația (2.50) rezultă că

$$\sigma = \frac{m \cdot g}{2 \cdot \pi r} \quad (2.51)$$

Masa picăturii este egală cu:

$$m = \frac{\rho \cdot V}{n}, \quad (2.52)$$

unde n – numărul picăturilor scurse; V – volumul lichidului scurs (m^3); ρ – densitatea lichidului (kg/m^3).

Introducând ecuația (2.52) în (2.51), se obține:

$$\sigma = \frac{\rho \cdot V \cdot g}{2 \cdot \pi r \cdot n} \quad (2.53)$$

Se determină numărul de picături ale lichidului de cercetat și ale lichidului standard (de obicei, apa distilată) scurs din capilar.

Pentru apă se poate scrie:

$$\sigma_0 = \frac{\rho_0 \cdot V \cdot g}{2 \cdot \pi r \cdot n_0}, \quad (2.54)$$

unde σ_0 – tensiunea superficială a apei; ρ_0 – densitatea apei; n_0 – numărul picăturilor de apă.

Raportând ecuația (2.53) la (2.54), obținem:

$$\frac{\sigma}{\sigma_0} = \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n}, \quad (2.55)$$

de unde

$$\sigma = \sigma_0 \cdot \frac{\rho \cdot n_0}{\rho_0 \cdot n} \quad (2.56)$$

2.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. Să se determine energia superficială Gibbs a fazei disperse în aerosolul de apă în aer, dacă masa apei este egală cu 4 g, gradul de dispersie a fazei disperse este $50 \mu\text{m}^{-1}$, densitatea apei – $0,998 \text{ g/cm}^3$, tensiunea superficială a apei – $72,7 \text{ mJ/m}^2$.

Se dă:

$$\begin{aligned} m &= 4 \text{ g} = 4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}; \\ D &= 50 \mu\text{m}^{-1} = 50 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}; \\ \rho &= 0,998 \text{ g/cm}^3 = 0,998 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3; \\ \sigma_{\text{H}_2\text{O}} &= 72,7 \text{ mJ/m}^2 = 72,7 \cdot 10^{-3} \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

G - ?

Rezolvare:

La rezolvarea problemelor, toate mărimile trebuie să fie transformate în unități SI.

Energia liberă superficială este egală cu (ecuația (2.8)):

$$G = \sigma \cdot S,$$

iar suprafața fazei disperse este dată de ecuația (1.8):

$$S = 6 \cdot D \cdot V$$

Volumul fazei disperse:

$$V = \frac{m}{\rho}$$

Introducând datele numerice, obținem:

$$V = \frac{4 \cdot 10^{-3} \text{ kg}}{998 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 4,01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3$$

$$S = 6 \cdot 50 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1} \cdot 4,01 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 = 1203 \text{ m}^2$$

$$G = 72,7 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \cdot 1203 \text{ m}^2 = 87,46 \text{ J}$$

Exemplul 2. Să se calculeze variația energiei libere superficiale ce are loc la condensarea particulelor fazei disperse în aerosolul de mercur cu gradul de dispersie egal cu $10 \mu\text{m}^{-1}$ într-o picătură cu volumul $3,5 \text{ cm}^3$. Tensiunea superficială a mercurului este egală cu $0,475 \text{ mJ/m}^2$.

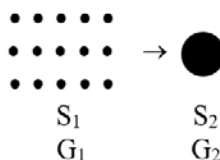
Se dă:

$$\begin{aligned} V &= 3,5 \text{ cm}^3 = 3,5 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3; \\ D &= 10 \mu\text{m}^{-1} = 10 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}; \\ \sigma_{\text{Hg}} &= 0,475 \text{ J/m}^2 \end{aligned}$$

ΔG - ?

Rezolvare:

Schematic, condensarea picăturilor într-o particulă poate fi prezentată astfel:



unde S_1, S_2 – suprafața fazei disperse până la condensare și, respectiv, după condensare (m^2); G_1, G_2 – energia liberă superficială a fazei disperse până la condensare și, respectiv, după condensare (J/m^2).

Variația energiei libere superficiale este egală cu:

$$\Delta G = G_2 - G_1$$

Energia liberă superficială până la condensare (G_1) și după condensare (G_2) este egală cu (ecuația (2.8)):

$$G_1 = \sigma \cdot S_1; \quad G_2 = \sigma \cdot S_2$$

Suprafața fazei disperse până la condensare (S_1) este dată de ecuația (1.8):

$$S_1 = 6 \cdot D_1 \cdot V,$$

iar suprafața picăturii mercurului formate în urma condensării (S_2) se va calcula ca suprafața sferei:

$$S_2 = 4 \cdot \pi \cdot r_2^2$$

Volumul picăturii de mercur formate în urma condensării picăturilor mici este egal cu volumul sferei:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r_2^3$$

De unde raza picăturii r_2 este egală cu:

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot V}{4 \cdot \pi}}$$

Introducem datele numerice și calculăm mărimile corespunzătoare.

$$S_1 = 6 \cdot 10 \cdot 10^6 m^{-1} \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} m^3 = 210 m^2$$

$$G_1 = 0,475 \frac{J}{m^2} \cdot 210 m^2 = 99,75 J$$

$$r_2 = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 3,5 \cdot 10^{-6} m^3}{4 \cdot 3,14}} = 9,44 \cdot 10^{-3} m$$

$$S_2 = 4 \cdot 3,14 \cdot (9,44 \cdot 10^{-3} m)^2 = 0,0011 m^2$$

$$G_2 = 0,475 \frac{J}{m^2} \cdot 0,0011 m^2 = 0,0005 J$$

$$\Delta G = 0,0005 J - 99,75 J = -99,7495 J$$

Exemplul 3. Să se determine de câte ori va scădea energia liberă superficială a apei la condensarea picăturilor cu raza $15 \mu m$ în picături cu raza $0,25 mm$.

Se dă:

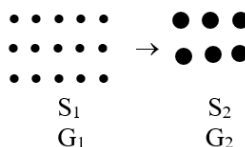
$$r_1 = 15 \mu m = 15 \cdot 10^{-6} m;$$

$$r_2 = 0,25 mm = 0,25 \cdot 10^{-3} m$$

$$\frac{G_1}{G_2} = ?$$

Rezolvare:

Schematic, condensarea particulelor de apă mai mici în particule mai mari poate fi prezentată ca:



Energia liberă superficială până la condensare (G_1) și după condensare (G_2) este egală cu:

$$G_1 = \sigma \cdot S_1; G_2 = \sigma \cdot S_2$$

Raportăm aceste ecuații:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\sigma \cdot S_1}{\sigma \cdot S_2} = \frac{S_1}{S_2}$$

Suprafața fazei disperse până la condensare și după condensare este egală cu (ecuația (1.8)):

$$S_1 = \frac{3 \cdot V}{r_1}$$

$$S_2 = \frac{3 \cdot V}{r_2}$$

Prin urmare, rezultă că

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{\frac{3 \cdot V}{r_1}}{\frac{3 \cdot V}{r_2}} = \frac{r_2}{r_1}$$

Introducem datele numerice și obținem:

$$\frac{G_1}{G_2} = \frac{0,25 \cdot 10^{-3} \text{ m}}{15 \cdot 10^{-6} \text{ m}} = 16,67$$

Exemplul 4. Să se calculeze energia internă a unității de suprafață a stratului superficial al apei ce contactează cu aerul la presiunea 1 atm a) la 25°C la care $\sigma_{H_2O} = 71,79 \text{ mJ/m}^2$; b) la 75°C la care $\sigma_{H_2O} = 63,50 \text{ mJ/m}^2$.

Se dă:

a) $T = 298 \text{ K}; \sigma_{H_2O} = 71,79 \text{ mJ/m}^2$;

b) $T = 348 \text{ K}; \sigma_{H_2O} = 63,50 \text{ mJ/m}^2$

$U_s - ?$

Rezolvare:

Se cunoaște că (ecuația (2.9)) :

$$U_s = \sigma - T \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p$$

Ținând cont de ecuația (2.11):

$$\gamma = \left(\frac{\partial \sigma}{\partial T} \right)_p,$$

poate fi scris:

$$U_s = \sigma - \gamma T$$

Coefficientul de temperatură este egal cu (ecuația (2.13)):

$$\gamma = \frac{\sigma - \sigma_0}{T - T_0}$$

Calculăm valoarea coeficientului de temperatură utilizând valorile celor două temperaturi și tensiunilor superficiale corespunzătoare:

$$\gamma = \frac{(63,50 - 71,79) \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}}{348 K - 298 K} = -0,169 \frac{J}{m^2 \cdot K}$$

Calculăm valorile U_s la ambele temperaturi:

a)

$$U_s = 71,79 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2} - 298 K \cdot \left(-0,169 \frac{J}{m^2 \cdot K}\right) = 122,15 \frac{J}{m^2}$$

b)

$$U_s = 63,50 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2} - 348 K \cdot \left(-0,169 \frac{J}{m^2 \cdot K}\right) = 122,31 \frac{J}{m^2}$$

Exemplul 5. Să se determine lucrul (energia) de coeziune pentru mercur și lucrul (energia) de adeziune a mercurului față de sticlă, dacă unghiul de racord pe care îl formează mercurul pe suprafața sticlei este egal cu $\theta = 130^\circ$, tensiunea superficială a mercurului $\sigma_{Hg} = 0,475 \text{ J/m}^2$. Să se calculeze factorul de etalare a mercurului față de sticlă.

Se dă:
 $\theta = 130^\circ\text{C};$
 $\sigma_{Hg} = 0,475 \text{ J/m}^2$

 $W_c - ? \quad W_a - ? \quad f - ?$

Rezolvare:
 Conform ecuației (2.14), lucrul de coeziune este egal cu:

$$W_c = 2\sigma_{21}$$

Prin urmare,

$$W_c = 2 \cdot 0,475 \frac{J}{m^2} = 0,95 \frac{J}{m^2}$$

Lucrul de adeziune este dat de relația (2.20):

$$W_a = \sigma_{21}(1 + \cos\theta)$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$W_a = 0,475 \frac{J}{m^2} \cdot (1 + \cos 130^\circ) = 0,17 \frac{J}{m^2}$$

Factorul de etalare (ecuația (2.22) este egal cu:

$$f = W_a - W_c$$

Prin urmare,

$$f = 0,17 \frac{J}{m^2} - 0,95 \frac{J}{m^2} = -0,78 \frac{J}{m^2}$$

Observăm că $f < 0$ și, prin urmare, mercurul nu se etalează pe suprafața sticlei.

Exemplul 6. Având datele prezentate, să se determine dacă apa se etalează pe suprafața uleiului tehnic și dacă suprafața uleiului tehnic este umectată de apă. Se cunosc valorile tensiunilor superficiale interfazice: $\sigma_{H_2O-aer} = 72,75 \text{ mN/m}$, $\sigma_{ulei-aer} = 32,6 \frac{\text{mN}}{\text{m}}$, $\sigma_{H_2O-ulei} = 29,8 \text{ mN/m}$.

Se dă:
 $\sigma_{ulei-aer} = 32,6 \text{ mN/m};$
 $\sigma_{H_2O-aer} = 72,75 \text{ mN/m};$
 $\sigma_{ulei-H_2O} = 29,8 \text{ mN/m}$
 $f - ? \cos\theta - ?$

Rezolvare:
 Pentru a răspunde la întrebarea dacă are loc etalarea sau nu, este necesar de a calcula factorul de etalare (f). Dacă $f > 0$ – are loc etalarea; dacă $f < 0$ – etalarea nu are loc.

Conform ecuației (2.24):

$$f = \sigma_{31} - \sigma_{21} - \sigma_{32}$$

Prin urmare,

$$f = \sigma_{ulei-aer} - \sigma_{H_2O-aer} - \sigma_{ulei-H_2O}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$f = (32,6 - 72,75 - 29,8) \frac{mN}{m} = -69,95 \frac{mN}{m}$$

Observăm că $f < 0$, prin urmare, apa nu se etalează pe suprafața uleiului tehnic.

Pentru a calcula $\cos\theta$, aplicăm ecuația Young (2.17):

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{31} - \sigma_{32}}{\sigma_{21}}$$

Adică

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{ulei-aer} - \sigma_{ulei-H_2O}}{\sigma_{H_2O-aer}}$$

$$\cos\theta = \frac{(32,6 - 29,8) \frac{mN}{m}}{72,75 \frac{mN}{m}} = 0,038$$

Prin urmare, $\cos\theta > 0$, adică apa umectează suprafața uleiului.

Exemplul 7. Să se determine tensiunea superficială la interfața benzen-apă după amestecarea benzenului cu apa și separarea fazelor. Tensiunile superficiale ale benzenului și apei la interfața cu aerul sunt egale cu $28,8 \text{ mJ/m}^2$ și, respectiv, $72,7 \text{ mJ/m}^2$.

Se dă:
 $\sigma_{H_2O-aer} = 72,7 \text{ mJ/m}^2;$
 $\sigma_{C_6H_6-aer} = 28,8 \text{ mJ/m}^2$
 $\sigma_{H_2O-C_6H_6} - ?$

Rezolvare:
 Conform regulii Antonov (ecuația (2.27)):

$$\sigma_{32}^{sat} = \sigma_{31}^{sat} - \sigma_{21}^{sat}$$

Adică:

$$\sigma_{H_2O-C_6H_6} = \sigma_{H_2O-aer} - \sigma_{C_6H_6-aer}$$

$$\sigma_{H_2O-C_6H_6} = 72,7 \frac{mJ}{m^2} - 28,8 \frac{mJ}{m^2} = 43,9 \frac{mJ}{m^2}$$

Exemplul 8. Într-un vas ce conține apă au fost introduse două capilare cu diametrele egale cu $d_1 = 1,6 \text{ mm}$ și $d_2 = 0,2 \text{ mm}$. Să se determine ascensiunea capilară a apei în fiecare capilar. Se dă: $\theta = 0^\circ$, $\sigma_{H_2O} = 71,97 \text{ mJ/m}^2$; $\rho_{H_2O} = 0,998 \text{ g/cm}^3$.

Se dă:

a) $d = 1,6 \text{ mm} = 1,6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$;
 b) $d = 0,2 \text{ mm} = 0,2 \cdot 10^{-3} \text{ m}$;
 $\sigma_{H_2O} = 71,97 \frac{\text{mJ}}{\text{m}^2}$;
 $\rho_{H_2O} = 0,998 \text{ g/cm}^3$

Rezolvare:

Aplicăm ecuația Jurin (2.29):

$$h = \frac{2\sigma \cos\theta}{r_0 \rho g}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

a)

$$h = \frac{2 \cdot 71,97 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \cdot \cos 0^\circ}{0,8 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 0,998 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 0,018 \text{ m} = 1,8 \text{ cm}$$

b)

$$h = \frac{2 \cdot 71,97 \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2} \cdot \cos 0^\circ}{0,1 \cdot 10^{-3} \text{ m} \cdot 0,998 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = 0,147 \text{ m} = 14,7 \text{ cm}$$

Cu cât mai mic este diametrul capilarului, cu atât mai mare este ascensiunea capilară a lichidului în acesta.

Unitățile de măsură:

$$[h] = \frac{\frac{\text{J}}{\text{m}^2}}{\text{m} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}} = \frac{\text{J}}{\text{N}} = \frac{\text{N} \cdot \text{m}}{\text{N}} = \text{m}$$

Notă: $J = \text{N} \cdot \text{m}$; $\text{N} = \text{kg} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}$.

Exemplul 9. La temperatura $T = 279,8 \text{ K}$ în aer se formează ceață. Să se calculeze raza nucleului critic obținut la condensarea vaporilor și numărul moleculelor de apă ce se conțin în el. Se cunoaște că valoarea coeficientului de suprasaturație este egal cu $\gamma = \frac{P_r}{P_0} = 4,21$; $\sigma_{H_2O} = 74 \text{ mJ/m}^2$; $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$.

Se dă:

$T = 279,8 \text{ K}$;
 $\gamma = \frac{P_r}{P_0} = 4,21$
 $\sigma_{H_2O} = 74 \text{ mJ/m}^2$;
 $\rho_{H_2O} = 1 \text{ g/cm}^3$

$r - ?$ $N - ?$

Rezolvare:

Pentru a determina raza nucleului critic, vom aplica ecuația Thomson (2.32):

$$\ln \frac{P_r}{P_0} = \pm \frac{M}{\rho RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}$$

Picăturile de apă au suprafață convexă, astfel încât ecuația (2.32) poate fi scrisă ca

$$\ln \frac{P_r}{P_0} = \frac{M}{\rho RT} \cdot \frac{2\sigma}{r}$$

Exprimăm din această ecuație raza:

$$r = \frac{M \cdot 2 \cdot \sigma}{\rho \cdot R \cdot T \cdot \ln \frac{P_r}{P_0}}$$

Introducem valorile numerice și calculăm:

$$r = \frac{18 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol} \cdot 2,74 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}}{0,998 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 279,8 K \cdot \ln 4,21} = 7,98 \cdot 10^{-10} m$$

Numărul de molecule de apă N în nucleul critic este egal cu:

$$N = n \cdot N_A,$$

unde n – numărul de moli ai apei; N_A – numărul lui Avogadro.

Numărul de moli este egal cu:

$$n = \frac{V}{V_m},$$

unde V – volumul apei (volumul acestui nucleu critic); V_m – volumul molar al apei.

Prin urmare,

$$N = \frac{V}{V_m} \cdot N_A$$

Volumul molar este dat de ecuația:

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

Deci, numărul de molecule de apă este egal cu:

$$N = \frac{\rho \cdot V}{M} \cdot N_A$$

Volumul apei este egal cu volumul acestui nucleu ce are formă sferică:

$$V = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3,$$

unde r – raza nucleului critic (raza sferei).

Prin urmare,

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

Introducem datele numerice și calculăm:

$$N = \frac{0,998 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 4 \cdot 3,14 \cdot (7,98 \cdot 10^{-10} m)^3}{3 \cdot 18 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1} = 71$$

Exemplul 10. Să se determine prin metoda Rehbinder la ce presiune se va desprinde bula de aer din capilar cu diametrul 300 μm imersat în apă la adâncimea: a) $h = 3$ cm; b) $h = 1$ mm. Se dă: $\sigma_{H_2O} = 72$ mJ/m²; $\rho_{H_2O} = 0,998$ g/cm³.

Se dă:

Rezolvare:

$\sigma_{H_2O} = 72$ mJ/m²; Presiunea maximă a aerului în bulă conform ecuației (2.39)

$\rho_{H_2O} = 0,998$ g/cm³; este egală cu:

$d = 300$ μm = $3 \cdot 10^{-4}$ m

$$P = \frac{2\sigma}{r} + \rho gh$$

a) $h = 3$ cm = $3 \cdot 10^{-2}$ m

b) $h = 1$ mm = $1 \cdot 10^{-3}$ m

Introducem datele numerice și calculăm:

P - ?

a)

$$P = \frac{2 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}}{1,5 \cdot 10^{-4} m} + 0,998 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 9,81 \frac{m}{s^2} \cdot 3 \cdot 10^{-2} m =$$

$$= 960 \frac{N}{m^2} + 293,71 \frac{N}{m^2} = 1253,71 \frac{N}{m^2} (Pa)$$

b)

$$P = \frac{2 \cdot 72 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2}}{1,5 \cdot 10^{-4} m} + 0,998 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 9,81 \frac{m}{s^2} \cdot 1 \cdot 10^{-3} m =$$

$$= 960 \frac{N}{m^2} + 9,79 \frac{N}{m^2} = 969,79 \frac{N}{m^2} (Pa)$$

Unitățile de măsură:

$$P = \frac{J}{m^2} + \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{m}{s^2} \cdot m = \frac{J}{m^3} + \frac{N}{m^2} = \frac{N \cdot m}{m^3} + \frac{N}{m^2} = \frac{N}{m^2} + \frac{N}{m^2} = \frac{N}{m^2} = Pa$$

Concluzie: Cu cât mai adânc este imersat capilarul în lichid, cu atât mai mare este presiunea hidrostatică a stâlpului de lichid în capilar și cu atât mai mare este presiunea la care bula de aer se rupe de la vârful capilarului în lichid. De aceea este de dorit să fie îndeplinită condiția – capilarul abia să atingă suprafața lichidului, atunci $h \approx 0$ și $\rho gh \approx 0$.

Exemplul 11. Să se determine tensiunea superficială a glicerinei la 15°C, dacă raza capilarului stalagmometrului este egală cu 4,05 mm, iar volumul a 10 picături de glicerină scurse este egal cu 1,22 mL. Densitatea glicerinei este 1,2625 g/cm³.

Se dă:

Rezolvare:

$t = 15^\circ C$;

$\rho = 1,2625$ g/cm³;

$V = 1,22$ mL;

$r = 4,05$ mm;

$n = 10$

σ - ?

În condiția egalității forței gravitaționale ce acționează asupra picăturii ce se formează la vârful capilarului și forței tensiunii superficiale, se obține ecuația (2.53):

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

Introducem datele numerice și calculăm:

$$\sigma = \frac{1,2625 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 1,22 \cdot 10^{-6} m^3 \cdot 9,81 \frac{m}{s^2}}{10 \cdot 2,3,14 \cdot 4,05 \cdot 10^{-3} m} = 0,0594 \frac{N}{m}$$

Notă: $N = kg \cdot \frac{m}{s^2}$.

2.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. Să se calculeze variația energiei libere superficiale la condensarea picăturilor aerosolului de apă cu gradul de dispersie $10 \mu m^{-1}$ într-o singură picătură cu volumul $2,5 \text{ cm}^3$. Tensiunea superficială a apei este egală cu $72,44 \text{ mJ/m}^2$.
2. Să se determine de câte ori va crește energia liberă superficială a sistemului în urma peptizării gelului de $Fe(OH)_3$, dacă raza particulelor de gel scade de la $1,0 \mu m$ la $1,0 \text{ nm}$.
3. Să se calculeze variația energiei libere superficiale a apei dispersate în aer la condensarea picăturilor cu masa 10 g cu gradul de dispersie egal cu $5 \mu m^{-1}$ în picături cu raza $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ la 313 K . Densitatea apei - $\rho_{H_2O} = 0,9997 \text{ g/cm}^3$; tensiunea superficială - $\sigma_{H_2O} = 72,22 \text{ mJ/m}^2$.
4. Să se determine de câte ori va scădea energia liberă superficială a apei la condensarea picăturilor cu raza $r_1 = 5 \mu m$ în picături cu raza $r_2 = 0,3 \text{ mm}$.
5. La 273 K tensiunea superficială a hexanului este egală cu $21,31 \cdot 10^{-3} \text{ N/m}$. Să se determine tensiunea superficială a hexanului la 313 K , dacă valoarea coeficientului de temperatură este egală cu - $1,03 \cdot 10^{-4} \text{ N/(m} \cdot \text{K)}$.
6. Să se determine energia totală U_s a stratului superficial pentru 5 g emulsie de benzen în apă cu partea de masă a benzenului 75% , dacă gradul de dispersie a benzenului este egal cu $2 \mu m^{-1}$, temperatura - $T = 313 \text{ K}$, $\sigma_{C_6H_6} = 32,0 \text{ mJ/m}^2$, $\rho_{C_6H_6} = 0,858 \text{ g/cm}^3$; $\frac{d\sigma}{dT} = -0,13 \text{ mJ/(m}^2 \cdot \text{K)}$.
7. Se va etala hexanul pe suprafața apei, dacă lucrul de adeziune este egal cu $0,0401 \text{ J/m}^2$, iar lucrul de coeziune - cu $0,0328 \text{ J/m}^2$?
8. Se va etala acidul oleic pe suprafața apei la 20°C , dacă $\sigma_{H_2O-aer} = 72,8 \text{ mJ/m}^2$, $\sigma_{acid-aer} = 32,3 \text{ mJ/m}^2$ și $\sigma_{H_2O-acid} = 16,0 \text{ mJ/m}^2$? Să se determine coeficientul de etalare, energia de adeziune a acidului față de apă și valoarea $\cos\theta$ pe care îl formează acidul pe suprafața apei.
9. Să se determine presiunea Laplace în picătura de apă cu gradul de dispersie $1 \mu m^{-1}$, dacă tensiunea superficială a apei este egală cu $71,92 \text{ mJ/m}^2$.

10. Să se calculeze presiunea vaporilor de apă deasupra suprafeței concave (P_r) cu raza curburii $r = 1\mu\text{m}$ la 293 K. Unghiul de racord este egal cu $\theta = 0^\circ$, presiunea vaporilor de apă deasupra suprafeței plane – $P_0 = 2338\text{ Pa}$, $\rho_{H_2O} = 0,998\text{ g/cm}^3$, $\sigma_{H_2O} = 72,75\text{ mJ/m}^2$.
11. Să se determine tensiunea superficială a apei, dacă se cunoaște că la 298 K ascensiunea capilară a apei este egală cu 35,3 mm. Diametrul capilarului a fost determinat prin lungimea stâlpului de mercur ce umple capilarul dat sub presiune și masa mercurului. Astfel s-a constatat că lungimea stâlpului de mercur constituie 8,04 cm, iar masa mercurului este egală cu 0,565 g. Se cunoaște: $\rho_{H_2O} = 0,997\text{ g/cm}^3$; $\rho_{Hg} = 13,54\text{ g/cm}^3$.
12. Să se determine tensiunea superficială a etanolului la 30°C , dacă se cunoaște că la aplicarea metodei stalagmometrice numărul picăturilor de etanol este egal cu 44, iar numărul picăturilor de apă – cu 17, densitatea apei este egală cu $0,9956\text{ g/cm}^3$, iar densitatea etanolului – cu $0,781\text{ g/cm}^3$, tensiunea superficială a apei la temperatura dată este egală cu $71,15\text{ mJ/m}^2$.
13. Să se calculeze tensiunea superficială a soluției apoase de paratoluidină, dacă la aplicarea metodei Rehbinder bula de aer iese din capilar în soluție la presiunea 634 Pa, iar în apă – la presiunea 955 Pa. Tensiunea superficială a apei la 20°C este egală cu $72,75\text{ mN/m}$.
14. Se va etala disulfura de carbon CS_2 pe suprafața apei, dacă lucrul de coeziune în CS_2 este egal cu $0,0628\text{ J/m}^2$, iar lucrul de adeziune a CS_2 față de apă este egal cu $0,0558\text{ J/m}^2$?
15. Valorile tensiunii superficiale a apei, cloroformului și tensiunii superficiale la interfața apă-cloroform la 20°C sunt egale cu $0,0728\text{ J/m}^2$, $0,0273\text{ J/m}^2$ și, respectiv, $0,0277\text{ J/m}^2$. Se va etala cloroformul pe suprafața apei?
16. Să se calculeze factorul de etalare a benzenului pe suprafața apei și factorul de etalare a anilinei pe suprafața apei, dacă lucrul de coeziune pentru benzen este egal $0,0577\text{ J/m}^2$, iar pentru anilină cu $0,0832\text{ J/m}^2$. Lucrul de adeziune a benzenului față de apă este egal cu $0,0666\text{ J/m}^2$ și a anilinei față de apă cu $0,1096\text{ J/m}^2$. Să se explice diferența dintre valorile factorului de etalare.
17. Căldura de umeectare a silicagelului cu apă este egală cu $38,074\text{ kJ/kg}$, iar cu benzen – cu $18,410\text{ kJ/kg}$. Această suprafață este hidrofilă?
18. Sunt dați compușii: heptan și acidul heptilic. Care dintre aceste lichide se va etala mai puternic pe suprafața apei? Se cunoaște că valorile lucrului de coeziune pentru heptan și acid sunt egale cu $0,0402\text{ J/m}^2$ și, respectiv, $0,0556\text{ J/m}^2$, iar valorile lucrului de adeziune a heptanului și acidului heptilic față de apă sunt egale cu $0,0419\text{ J/m}^2$ și, respectiv, $0,0948\text{ J/m}^2$. Să se explice diferența dintre valorile factorului de etalare.

19. Să se calculeze tensiunea superficială a soluției apoase a acidului formic, dacă la aplicarea metodei Rehbinder bula de aer iese în soluție la presiunea 630 Pa, iar în apă – la presiunea 1230 Pa. Tensiunea superficială a apei la 30°C este egală cu 71,15 m N/m.
20. Să se determine tensiunea superficială a nitrobenzenului la 10°C, dacă diametrul capilarului stalagmometrului este egal cu 3,04 mm, iar volumul a 14 picături de acest lichid scurse este egal cu 0,934 mL. Densitatea nitrobenzenului este egală cu 1,2131 g/cm³.
21. Să se determine tensiunea superficială a unei soluții apoase de NaCl dacă, după agitarea acesteia cu benzen și separarea fazelor, tensiunea superficială la interfaza soluție-benzen este egală cu 0,0454 J/m². Tensiunea superficială a benzenului la interfaza cu aerul este egală cu 0,0288 J/m².
22. Să se determine tensiunea superficială a unei soluții apoase de zaharoză dacă, după agitarea acesteia cu benzen și separarea fazelor, tensiunea superficială la interfaza soluție-benzen este egală cu 0,0439 J/m². Tensiunea superficială a benzenului la interfaza cu aerul este egală cu 0,0288 J/m².
23. Factorul de hidrofilitate a unei faze disperse este egal cu $\beta = 3,5$, iar căldura de umectare a suprafeței acestei faze cu apă este egală cu 100,498 kJ/kg. Să se determine căldura de umectare a acestei substanțe cu benzen. Această suprafață este hidrofilă?

Sarcini pentru lucrul individual

1. Să se determine energia superficială Gibbs a ceții, dacă masa apei este egală cu 5 g, tensiunea superficială este $\sigma = 71,96 \text{ mJ/m}^2$, densitatea – $\rho = 0,997 \text{ g/cm}^3$, gradul de dispersie a particulelor ceții – $D = 60 \mu\text{m}^{-1}$.
2. Să se determine de câte ori va crește energia superficială Gibbs a ceții, dacă raza picăturilor de apă va crește de la 1,0 μm la 1,2 cm.
3. Să se determine de câte ori va scădea energia liberă superficială a benzenului la condensarea picăturilor cu raza $r_1 = 10 \mu\text{m}$ în picături cu raza $r_2 = 0,1 \text{ mm}$.
4. Să se determine variația energiei libere superficiale a benzenului dispersat în aer la condensarea picăturilor cu masa 1,8 g cu gradul de dispersie $3 \mu\text{m}^{-1}$ în picături cu raza $3 \cdot 10^{-5} \text{ m}$ la temperatura 313 K. Densitatea benzenului este egală cu $\rho_{C_6H_6} = 0,838 \text{ g/cm}^3$; tensiunea superficială – $\sigma_{C_6H_6} = 26,13 \text{ mJ/m}^2$.
5. Particulele de mercur într-un aerosol cu gradul de dispersie egal cu $10 \mu\text{m}^{-1}$ s-au condensat într-o picătură cu volumul 2,5 cm³. Să se determine variația energiei libere superficiale a mercurului. Tensiunea superficială a mercurului este egală cu 0,475 J/m².
6. Să se calculeze tensiunea superficială a benzenului la 293 K, 313 K și 343 K, dacă coeficientul de temperatură este egal cu -0,13 mJ/(m²·K). Energia internă a unității

de suprafață a benzenului este constantă (nu depinde de temperatură) și este egală cu $U_s = 61,9 \text{ mJ/m}^2$.

7. Din datele prezentate să se calculeze energia totală a unității de suprafață U_s pentru benzen și să se tragă o concluzie referitor la dependența energiei totale a stratului superficial de temperatură:

Temperatura, K	283	303	333	353
$\sigma \cdot 10^3, \text{ N/m}$	30,24	27,49	23,60	21,20
Coeficientul de temperatură $\frac{d\sigma}{dT} \cdot 10^3, \text{ N}/(\text{m} \cdot \text{K})$	-0,113	-0,1155	-0,111	-0,108

8. Din datele prezentate să se calculeze energia totală a unității de suprafață U_s pentru CCl_4 și să se tragă o concluzie referitor la dependența energiei totale a stratului superficial de temperatură:

Temperatura, K	283	293	313	333
$\sigma \cdot 10^3, \text{ N/m}$	28,20	26,84	24,49	22,09
Coeficientul de temperatură $\frac{d\sigma}{dT} \cdot 10^4, \text{ N}/(\text{m} \cdot \text{K})$	-0,12	-0,10	-0,09	-0,08

9. Se va etala acidul valerianic pe suprafața mercurului? Se dă: $\sigma_{Hg-aer} = 475 \text{ mJ/m}^2$, $\sigma_{acid-aer} = 25 \text{ mJ/m}^2$ și $\sigma_{Hg-acid} = 329 \text{ mJ/m}^2$. Să se calculeze valoarea $\cos\theta$ pe care îl formează acidul față de mercur. Arătați cum se vor orienta moleculele acidului la suprafața mercurului.
10. Să se calculeze presiunea vaporilor de apă deasupra suprafeței concave (P_r) cu raza curburii $r = 0,5 \mu\text{m}$ la 295 K. Unghiul de racord este egal cu $\theta = 0^\circ$, presiunea vaporilor de apă deasupra suprafeței plane – cu $P_0 = 2640 \text{ Pa}$, $\rho_{H_2O} = 0,9978 \text{ g/cm}^3$, $\sigma_{H_2O} = 72,44 \text{ mJ/m}^2$.
11. Să se determine tensiunea superficială a apei la 17°C , dacă diametrul capilarului stalagmometrului este egal cu 5,03 mm, iar volumul a 8 picături de apă scurse este 0,941 mL. Densitatea apei este egală cu $0,999 \text{ g/cm}^3$.
12. Apa este agitată cu soluția alcoolului amilic în benzen. Să se determine tensiunea superficială la interfaza apă-soluție, dacă tensiunea superficială a soluției benzenice de alcool și tensiunea superficială a apei la interfaza cu aerul sunt egale cu $0,0414 \text{ J/m}^2$ și, respectiv, $0,0727 \text{ J/m}^2$.
13. Căldura de umectare a cărbunelui cu apă este egală cu $24,685 \text{ kJ/kg}$, iar cu benzen – cu $66,946 \text{ kJ/kg}$. Suprafața cărbunelui este hidrofilă sau hidrofobă?
14. Se va etala iodobenzenul pe suprafața apei la $16,8^\circ\text{C}$, dacă valorile tensiunii superficiale a apei, iodobenzenului și tensiunii superficiale la interfaza apă-iodobenzen sunt egale corespunzător cu: $0,0733 \text{ J/m}^2$, $0,0403 \text{ J/m}^2$, $0,0457 \text{ J/m}^2$?

15. Să se determine presiunea Laplace în picătura de apă cu gradul de dispersie $2,5 \mu\text{m}^{-1}$, dacă tensiunea superficială a apei este egală cu $72,75 \text{ mJ/m}^2$.
16. Să se determine tensiunea superficială a apei, dacă se cunoaște că la 298 K ascensiunea capilară a apei este egală cu $37,5 \text{ mm}$, iar $\theta = 0^\circ$. Diametrul capilarului a fost determinat prin măsurarea lungimii stâlpului de mercur ce umple capilarul dat sub presiune. Astfel s-a constatat că lungimea stâlpului de mercur constituie $8,14 \text{ cm}$, iar masa mercurului este egală cu $0,55 \text{ g}$. Se cunoaște: $\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 0,997 \text{ g/cm}^3$; $\rho_{\text{Hg}} = 13,54 \text{ g/cm}^3$.
17. Să se determine tensiunea superficială a unui lichid, dacă se cunoaște că la aplicarea metodei stalagmometrice numărul picăturilor lichidului scurs din capilarul stalagmometrului este egal cu 88 , iar numărul picăturilor de apă – cu 18 , densitatea apei este egală cu $0,999 \text{ g/cm}^3$, densitatea lichidului – cu $1,131 \text{ g/cm}^3$, valoarea tensiunii superficiale a apei la temperatura dată este egală cu $72,38 \text{ mJ/m}^2$.

3. ADSORBȚIA

3.1. Considerații teoretice

Adsorbția reprezintă fenomenul spontan de concentrare (acumulare) a unei substanțe gazoase sau dizolvate la limita de separare dintre faze.

Adsorbția decurge cu scăderea energiei libere superficiale a sistemului.

Componentul ce se acumulează în stratul superficial al altui component se numește *adsorbat*; componentul în stratul superficial al căruia are loc adsorbția – *adsorbant*.

În funcție de natura forțelor intermoleculare dintre adsorbat și adsorbant se distinge:

- 1) adsorbția fizică;
- 2) adsorbția chimică.

Caracteristicile adsorbției fizice: între adsorbat și adsorbant se exercită forțe intermoleculare de natură fizică (de tip van der Waals), procesul este reversibil (paralel decurge procesul opus – desorbția și la un moment dat se stabilește echilibrul), puțin depinde de temperatură (de regulă, scade cu creșterea temperaturii, iar căldura de adsorbție are valori relativ mici ($10 \text{ kJ/mol} \leq \Delta H_{ads} \leq 40 \text{ kJ/mol}$).

Particularitățile adsorbției chimice (chemosorbție): între adsorbat și adsorbant se formează legături chimice (are loc reacția chimică), este ireversibilă, puternic depinde de temperatură (crește cu creșterea temperaturii; căldurile de adsorbție sunt comparabile cu efectele termice ale reacțiilor chimice $-400 \text{ kJ/mol} < \Delta H \leq -40 \text{ kJ/mol}$).

În funcție de interfaza la care are loc adsorbția, se distinge:

- adsorbția la interfaza solid-gaz;
- adsorbția la interfaza lichid-gaz;
- adsorbția la interfaza solid-lichid.

Cantitativ adsorbția se exprimă prin:

1) Adsorbția absolută – cantitatea de substanță de adsorbat revenită la o unitate de suprafață sau masă de adsorbant (se notează prin a sau A):

$$a = \frac{C_s V_s}{S} \quad \text{sau} \quad a = \frac{C_s V_s}{m}, \quad (3.1)$$

unde C_s – concentrația adsorbatului în stratul superficial al adsorbantului cu volumul V_s ; S – suprafața adsorbantului; m – masa adsorbantului.

2) Adsorbția Gibbs – excesul de adsorbat (în mol) în stratul superficial al adsorbantului cu volumul V_s față de cantitatea sa în volumul fazei (în soluție):

$$\Gamma = \frac{(C_s - C_e)V_s}{S}, \quad (3.2)$$

unde C_e – concentrația de echilibru a adsorbatului (în volumul fazei).

Această mărime se utilizează în cazul adsorbției la interfaza lichid-gaz.

În cazul adsorbției din soluție pe un adsorbant solid, adsorbția poate fi calculată cu relația:

$$a = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (3.3)$$

unde C_0 – concentrația inițială a adsorbatului în soluție; C_e – concentrația de echilibru a adsorbatului în soluție; V – volumul soluției din care are loc adsorbția; m – masa adsorbantului.

În cazuri frecvente, adsorbția unei substanțe gazoase pe un adsorbant solid poate fi exprimată și prin masa sau volumul adsorbatului revenită la o unitate de masă a adsorbantului. Iar în cazul adsorbției din soluție pe un adsorbant solid, adsorbția se exprimă prin masa adsorbatului ce revine la o unitate de masă a adsorbantului.

Adsorbția poate fi caracterizată de următoarele dependențe:

- 1) Izopiecnă (izobara) de adsorbție – $a = f(T)$ sau $\Gamma = f(T)$ la $C = const$ sau $P = const$;
- 2) Izoterma de adsorbție – $a = f(P)$, $a = f(C)$, $\Gamma = f(C)$ la $T = const$;
- 3) Izostera de adsorbție – $P = f(T)$ sau $C = f(T)$ la $a = const$.

Cel mai frecvent se studiază izoterma de adsorbție. Dependențele grafice ale izotermelor de adsorbție pot fi de diferite tipuri. Ecuatiile ce redau dependența adsorbției de presiunea sau concentrația adsorbatului, de asemenea, se numesc izoterme de adsorbție. Există un număr destul de mare de ecuații ale izotermelor de adsorbție, care poartă numele savanților care au elaborat modelele respective de adsorbție. În culegerea dată de probleme, se vor examina doar câteva dintre acestea.

Adsorbția la interfaza solid-gaz

Teoria adsorbției monomoleculare Langmuir

I. Langmuir a elaborat teoria adsorbției monomoleculare pentru adsorbția unui gaz pe un adsorbant solid ce se bazează pe următoarele premise principale: adsorbția moleculelor adsorbatului are loc pe centri de adsorbție de pe suprafața adsorbantului care sunt echivalenți din punct de vedere energetic; adsorbția este localizată (moleculele adsorbite nu se deplasează pe suprafața adsorbantului), iar fiecare centru de adsorbție reține o singură moleculă de adsorbat, ca urmare având loc formarea unui strat monomolecular de adsorbție; procesul de adsorbție este reversibil, paralel având loc desorbția.

Langmuir a obținut ecuația ce exprimă dependența adsorbției de presiunea sau concentrația adsorbatului care se numește izoterma de adsorbție Langmuir:

$$a = a_{max} \cdot \frac{KP}{KP + 1} \quad (3.4)$$

unde a_{max} – adsorbția maximă egală cu cantitatea de substanță de adsorbat necesară pentru saturația totală a suprafeței adsorbantului (la formarea stratului monomolecular de adsorbție); K – constanta de echilibru a procesului de adsorbție; P – presiunea adsorbatului.

Ecuția izotermei Langmuir poate fi prezentată și prin gradul de acoperire a unității de suprafață a adsorbantului θ :

$$\theta = \frac{a}{a_{max}} = \frac{KP}{KP + 1} \quad (3.5)$$

Forma dependenței grafice a izotermei Langmuir este prezentată în Figura 3.1.

Ecuția (3.4) explică forma izotermei din Figura 3.1:

- 1) la presiuni mici, $KP \ll 1$ și $a = a_{max} \cdot KP$ – porțiunea I a curbei;
- 2) la presiuni medii – porțiunea II;
- 3) la presiuni mari, $KP \gg 1$ și $a = a_{max}$ – porțiunea III a curbei.

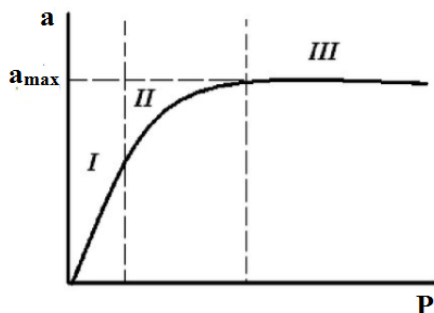


Fig. 3.1. Izoterma de adsorbție Langmuir

Constantele din izoterma Langmuir pot fi determinate în baza formei linearizate a izotermei Langmuir care se obține prin inversarea ecuației (3.4):

$$\frac{1}{a} = \frac{KP + 1}{a_{max}KP} \quad (3.6)$$

Ecuția (3.6) poate fi prezentată ca:

$$\frac{1}{a} = \frac{KP}{a_{max}KP} + \frac{1}{a_{max}KP} \quad (3.7)$$

din care

$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{max}} + \frac{1}{a_{max}KP} \quad (3.8)$$

Înmulțind ambele părți ale ecuației (3.8) la P , obținem:

$$\frac{P}{a} = \frac{P}{a_{max}} + \frac{1}{a_{max}K} \quad (3.9)$$

Construind în baza ecuației (3.9) dependența grafică $\frac{P}{a} = f(P)$, obținem o dreaptă cu pantă pozitivă (Fig. 3.2).

Panta acestei drepte este egală cu:

$$tg \alpha = \frac{1}{a_{max}}, \quad (3.10)$$

de unde

$$a_{max} = \frac{1}{\text{tg}\alpha} \quad (3.11)$$

Ordonata la origine este egală cu $\frac{1}{a_{max}K}$, de unde poate fi determinat K .

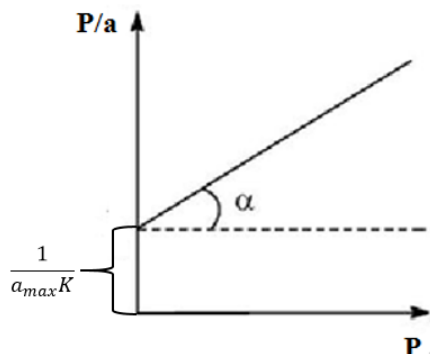


Fig. 3.2. Dependenta $\frac{P}{a} = f(P)$

Teoria adsorbției polimoleculare BET

Foarte frecvent forma izotermei de adsorbție este similară celei prezentate în Figura 3.3. Această formă sugerează ideea că adsorbția nu se limitează la formarea stratului monomolecular de adsorbție, ci continuă mai departe.

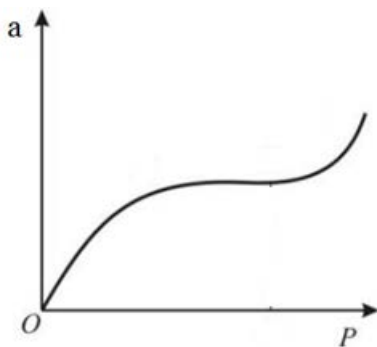


Fig. 3.3. Izoterma adsorbției polimoleculare

În 1935-1940 a fost elaborată teoria adsorbției polimoleculare BET (Brunauer, Emmet, Teller) care se bazează pe următoarele premise: pe suprafața adsorbantului există un număr definit de centri de adsorbție echivalenți din punct de vedere energetic capabili să rețină moleculele adsorbatului; în fiecare strat de adsorbție moleculele adsorbatului nu interacționează între ele; fiecare moleculă a unui strat reprezintă centrul de adsorbție capabil de a reține o altă moleculă de adsorbat, astfel având loc formarea stratului polimolecular.

A fost obținută ecuația izotermei de adsorbție BET:

$$a = \frac{a_{max} \cdot c \cdot P/P_s}{(1 - P/P_s) \cdot (1 + (c - 1) \cdot P/P_s)}, \quad (3.12)$$

unde a_{max} – capacitatea primului strat molecular de adsorbție (are aceeași semnificație ca și în teoria Langmuir) care depinde de geometria moleculei adsorbatului și de suprafața moleculei în stratul saturat de adsorbție; P – presiunea gazului (vaporilor); P_s – presiunea vaporilor saturați ai gazului la temperatura dată; c – constanta care reprezintă raportul dintre constanta de echilibru a procesului de adsorbție și procesului de condensare.

Pentru determinarea parametrilor din izoterma BET, ecuația (3.12) se aduce la forma linearizată:

$$\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_{max} \cdot c} + \frac{(c - 1)}{a_{max} \cdot c} \cdot P/P_s \quad (3.13)$$

Se construiește dependența grafică $\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = f(P/P_s)$ care, conform ecuației (3.13), reprezintă o dreaptă cu pantă pozitivă (Fig. 3.4).

Din parametrii dreptei obținute se determină a_{max} și c . Panta dreptei este egală cu:

$$tg \alpha = \frac{(c - 1)}{a_{max} \cdot c} \quad (3.14)$$

Iar ordonata la origine – cu $\frac{1}{a_{max} \cdot c}$.

Teoria BET se utilizează pe larg pentru determinarea suprafeței specifice a adsorbantului, S_e :

$$S_e = a_{max} \cdot N_A \cdot S_0, \quad (3.15)$$

unde N_A – numărul lui Avogadro; S_0 – suprafața ocupată de o moleculă de adsorbat.

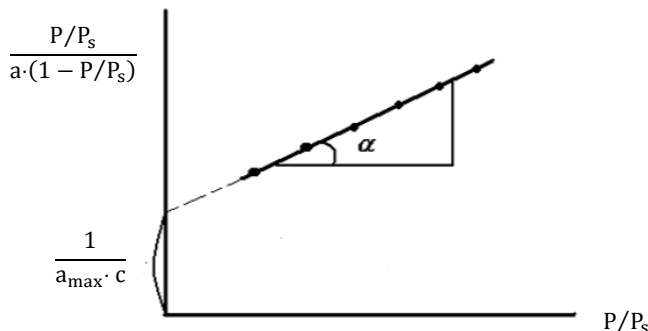


Fig. 3.4. Dependenta $\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = f(P/P_s)$

Izoterma de adsorbție Freundlich

Izoterma de adsorbție Langmuir este mai mult aplicabilă în cazul adsorbanților cu suprafață regulată. În cazuri frecvente, din cauza iregularității suprafeței adsorbanților, centrul de adsorbție sunt energetic inechivalenți și în domeniul concentrațiilor medii (porțiunea II din Figura 3.1) adsorbția pe adsorbanți solizi frecvent este bine descrisă de izoterma Freundlich în care se presupune repartiția exponențială a centrilor de adsorbție după energie:

$$a = kP^{\frac{1}{n}}, \quad (3.16)$$

unde P – presiunea adsorbatului; k și $\frac{1}{n}$ – constantele din izoterma Freundlich, caracteristice sistemului adsorbat-adsorbant.

Sensul fizic al constantei k – la presiunea egală cu unitatea, k este egal cu adsorbția. Constanta k depinde de natura adsorbantului și adsorbatului. Constanta $\frac{1}{n}$ are valori $0,1 < \frac{1}{n} < 1,0$ și depinde de temperatură și de natura adsorbatului.

Pentru determinarea valorilor constantelor din izoterma Freundlich, ecuația (3.16) se aduce la formă linearizată prin logaritmare:

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg P, \quad (3.17)$$

Construind în baza ecuației (3.17) dependența grafică $\lg a = f(\lg P)$ (Fig. 3.5), din parametrii drepte obținute se determină valorile k și $\frac{1}{n}$.

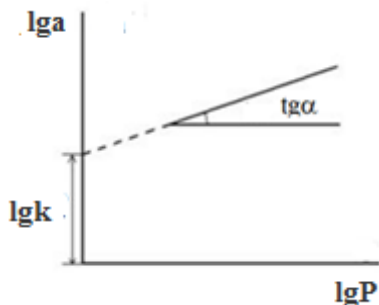


Fig. 3.5. Dependența $\lg a = f(\lg P)$

Panta acestei drepte este egală cu:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}, \quad (3.18)$$

iar din ordonata la origine se determină valoarea lui k .

Adsorbția la interfața lichid-gaz

După capacitatea lor de a modifica tensiunea superficială a solvenților, substanțele se divizează în:

- 1) substanțe tensioactive sau surfactanți (STA) – în prezența lor tensiunea superficială a soluției scade față de cea a solventului;
- 2) substanțe tensioinactive (STIA) – în prezența lor tensiunea superficială a soluției crește față de cea a solventului;
- 3) substanțe ce nu modifică tensiunea superficială a solventului.

Dependența tensiunii superficiale a soluției în funcție de concentrația substanței se numește izoterma tensiunii superficiale (Fig. 3.6).

În cazul STA, $\sigma(\text{STA}) < \sigma(\text{solvent})$ (interacțiunile dintre moleculele STA și a solventului sunt mai slabe față de interacțiunile dintre moleculele STA), solubilitatea acestor substanțe este relativ scăzută, astfel încât moleculele STA sunt "împinse" din volumul soluției la suprafața ei și se acumulează în stratul superficial al soluției, ceea ce duce la scăderea tensiunii superficiale interfațice.

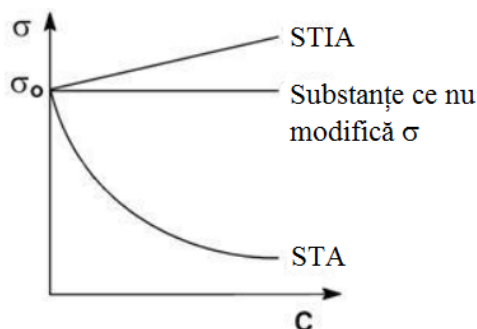


Fig. 3.6. Dependența $\sigma = f(C)$ pentru STA, STIA și substanțe ce nu modifică tensiunea superficială a solventului (σ_0 – tensiunea superficială a solventului)

În cazul STIA (electroliti), $\sigma(\text{STIA}) > \sigma(\text{solvent})$ (interacțiunile dintre ioni și moleculele solventului sunt mai puternice decât interacțiunile dintre moleculele solventului), solubilitatea electrolitilor este ridicată, de aceea ionii sunt repartizați în tot volumul soluției și în prezența lor tensiunea superficială interfațică a soluției crește.

Adsorbția STA la interfața soluție apoasă-aer este descrisă de izoterma Gibbs:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}, \quad (3.19)$$

unde Γ – adsorbția Gibbs; C – concentrația STA; R – constanta universală a gazelor; T – temperatura; σ – tensiunea superficială a soluției.

Activitatea superficială a substanței g este egală cu:

$$g = -\frac{d\sigma}{dC} \quad (3.20)$$

În cazul STA, tensiunea superficială a soluției scade cu concentrația, $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, iar $\Gamma > 0$ și $g > 0$. În cazul STIA, tensiunea superficială a soluției crește cu concentrația, $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, iar $\Gamma < 0$ și $g < 0$.

Adsorbția Gibbs, Γ , poate fi determinată în baza dependenței tensiunii superficiale a soluției de concentrația STA și în baza izotermei Gibbs. Dacă se cunosc valorile tensiunii superficiale a soluției la diferite concentrații și considerând că $\frac{d\sigma}{dC} \approx \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$, ecuația (3.19) poate fi scrisă sub forma:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{\Delta\sigma}{\Delta C} \quad (3.21)$$

sau

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}, \quad (3.22)$$

unde σ_1 și σ_2 – tensiunile superficiale ale soluției la concentrațiile C_1 și, respectiv, C_2 ; C – concentrația medie pentru intervalul dat de concentrații.

Concentrația C se calculează cu ecuația:

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2} \quad (3.23)$$

În cazul adsorbției la interfața lichid-gaz, este aplicabilă și izoterma Langmuir:

$$\Gamma = \Gamma_{max} \cdot \frac{KC}{KC + 1}, \quad (3.24)$$

unde Γ_{max} – adsorbția maximă egală cu cantitatea de substanță necesară pentru formarea stratului saturat de adsorbție pe suprafața soluției; K – constanta de echilibru a procesului de adsorbție; C – concentrația soluției.

Parametrii din izoterma Langmuir se determină în modul similar celui descris în cazul adsorbției la interfața solid-gaz. Adică, ecuația (3.24) se aduce la forma linearizată prin inversare, obținându-se relația:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{\Gamma_{max}K} \quad (3.25)$$

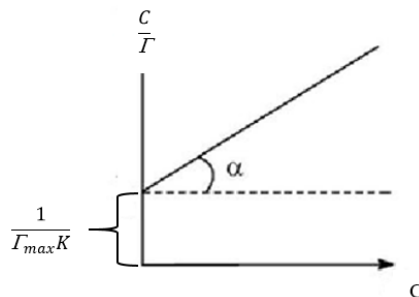


Fig. 3.7. Dependența $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$

Se construiește dependența $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ (Fig. 3.7) și din parametrii dreptei obținute se determină Γ_{max} și K .

Panta dreptei este egală cu:

$$tg\alpha = \frac{1}{\Gamma_{max}}, \quad (3.26)$$

de unde

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{tg\alpha} \quad (3.27)$$

Studiind adsorbția STA la interfaza soluție-aer, pot fi determinați parametrii moleculari ai STA – suprafața moleculei de STA în stratul superficial de adsorbție, S_0 , și grosimea stratului de adsorbție (lungimea moleculei STA), δ (Fig. 3.8).



Fig. 3.8. Grosimea stratului de adsorbție (lungimea moleculei STA)

Pentru calculul acestor mărimi, se aplică ecuațiile:

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot N_A} \quad (3.28)$$

$$\delta = \frac{\Gamma_{max} \cdot M}{\rho}, \quad (3.29)$$

unde M – masa molară a STA (kg/mol); N_A – numărul lui Avogadro ($N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$); ρ – densitatea STA (kg/m³).

Ecuția Szyszkowski. Relația dintre constantele din ecuația Szyszkowski și constantele izotermei Langmuir

Dependența tensiunii superficiale a soluției STA de concentrație este dată de ecuația empirică Szyszkowski:

$$\Delta = \sigma_0 - \sigma = B \ln(AC + 1), \quad (3.30)$$

unde σ_0 – tensiunea superficială a solventului; σ – tensiunea superficială a soluției; C – concentrația soluției; B și A – constante (valoarea constantei B depinde de temperatură și nu depinde de natura STA, iar valoarea lui A depinde de natura STA).

Diferențiind ecuația (3.30) și aplicând izoterma Gibbs, poate fi obținută ecuația pentru adsorbția Gibbs în care figurează constantele din ecuația Szyszkowski:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{AC + 1} \quad (3.31)$$

Comparând ecuația (3.31) și izoterma Langmuir (ecuația (3.24), se poate stabili relația dintre constantele izotermei Langmuir și constantele din ecuația Szyszkowski. Astfel, rezultă că:

$$\Gamma_{max} = \frac{B}{RT} \quad (3.32)$$

$$K = A \quad (3.33)$$

Regula Duclaux-Traube

Conform acestei reguli – cu creșterea lungimii radicalului catenei de hidrocarbură cu o diferență omoloagă (gruparea $-\text{CH}_2-$), adsorbția și activitatea superficială cresc de 3,2 ori:

$$\frac{g_{n+1}}{g_n} = \frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} = 3,2, \quad (3.34)$$

unde g_n, Γ_n – activitatea superficială și, respectiv, adsorbția reprezentantului dat al seriei omoloage; g_{n+1}, Γ_{n+1} – activitatea superficială și, respectiv, adsorbția reprezentantului vecin a cărui moleculă conține cu o grupare $-\text{CH}_2-$ mai mult.

Acest fenomen poate fi explicat prin reducerea solubilității STA la creșterea lungimii catenei de hidrocarbură, astfel încât tendința moleculelor de a ieși din volumul soluției la suprafață crește.

Regula a fost formulată pentru seria omoloagă a acizilor carboxilici, dar este valabilă și pentru alte serii omoloage.

Adsorbția din soluții pe adsorbant solid

În cazul adsorbției din soluție pe un adsorbant solid, se distinge:

- 1) adsorbția moleculară (adsorbția neelectroliților);
- 2) adsorbția electroliților.

Valorile adsorbției din soluție pe un adsorbant solid se calculează cu ecuația (3.3). În continuare va fi discutat doar cazul adsorbției moleculare din soluții.

Adsorbția din soluții poate fi descrisă de diferite ecuații ale izotermelor de adsorbție. Foarte frecvent pentru adsorbția din soluții este aplicabilă izoterma Langmuir:

$$a = a_{max} \cdot \frac{KC}{KC + 1}, \quad (3.35)$$

unde a_{max} – adsorbția maximă egală cu cantitatea de substanță de adsorbat necesară pentru saturația totală a suprafeței adsorbantului (la formarea stratului monomolecular de adsorbție); K – constanta de echilibru a procesului de adsorbție; C – concentrația de echilibru a adsorbatului.

Îzoterma de adsorbție (dependența grafică) are o formă prezentată în Figura 3.9.

Valorile constantelor din izoterma Langmuir se determină prin modul similar celui descris mai sus (în cazul adsorbției la interfațele solid-gaz și lichid-gaz) din

parametrii dreptei obținute la linearizarea ecuației (3.35) prin inversarea acesteia:

$$\frac{C}{a} = \frac{C}{a_{\max}} + \frac{1}{a_{\max}K} \quad (3.36)$$

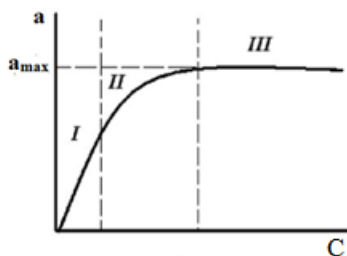


Fig. 3.9. Izoterma de adsorbție Langmuir în cazul adsorbției din soluții

Construind dependența $\frac{C}{a} = f(C)$, se obține o dependență lineară (Fig. 3.10) și din parametrii drepte se determină a_{\max} și K .

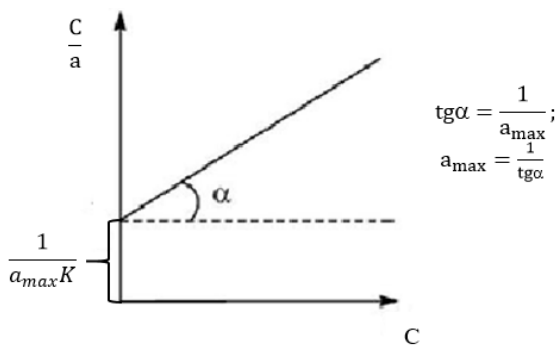


Fig. 3.10. Dependența $\frac{C}{a} = f(C)$

Studiind adsorbția din soluții, poate fi determinată suprafața specifică a adsorbantului, S_e , dacă se cunoaște suprafața moleculei de adsorbat S_0 (ecuația (3.15)).

În cazul adsorbției din soluții, frecvent este aplicabilă și izoterma Freundlich:

$$a = kC^{\frac{1}{n}}, \quad (3.37)$$

unde C – concentrația de echilibru a adsorbatului; k și $\frac{1}{n}$ – constantele din izoterma Freundlich, caracteristice sistemului adsorbat-adsorbant.

Pentru determinarea valorilor constantelor din izoterma Freundlich, ecuația (3.37) se aduce la forma linearizată prin logaritmare:

$$lga = lgk + \frac{1}{n}lgC, \quad (3.38)$$

Construind în baza ecuației (3.38) dependența grafică $lga = f(lgC)$ (Fig. 3.11), din parametrii drepte obținute se determină valorile k și $\frac{1}{n}$.

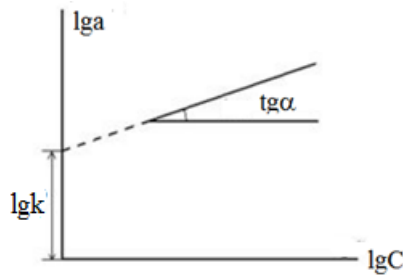


Fig. 3.11. Dependența $lga = f(\lg C)$

Panta acestei drepte este egală cu:

$$tg\alpha = \frac{1}{n}, \quad (3.39)$$

iar din ordonata la origine se determină valoarea lui k .

În cazul adsorbției din soluții, se aplică și alte ecuații ale izotermelor de adsorbție.

3.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. La studiul adsorbției oxidului de carbon (IV) pe zeolit la 293 K, au fost obținute următoarele date experimentale.

$P \cdot 10^{-2}$, Pa	1,0	10,0	75,0	200,0
$a \cdot 10^3$, kg/kg	35,0	112,0	174,0	188,0

Să se stabilească că procesul de adsorbție este descris de modelul Langmuir.

Rezolvare:

Pentru a verifica dacă procesul de adsorbție a CO_2 pe zeolit este descris de modelul de adsorbție Langmuir, este necesar a determina constantele din izoterma Langmuir. După aceasta, cu valorile obținute ale constantelor, este necesar de a calcula valorile adsorbției la presiunile corespunzătoare și de a construi izoterma experimentală și izoterma cu valorile adsorbției calculate. În cazul în care abaterea de la izoterma experimentală și cea calculată este neînsemnată, se trage concluzia privind valabilitatea modelului de adsorbție Langmuir.

Pentru a construi dependența grafică bazată pe forma linearizată a ecuației Langmuir (ecuația (3.9)),

$$\frac{P}{a} = \frac{P}{a_{max}} + \frac{1}{a_{max}K'}$$

calculăm valorile rapoartelor $\frac{P}{a}$.

Exemplificare:

$$\frac{P}{a} = \frac{100 \text{ Pa}}{0,035 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}} = 2857,1 \frac{\text{Pa} \cdot \text{kg}}{\text{kg}}$$

Efectuăm calculele în Excell. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul de mai jos:

$P \cdot 10^{-2}, \text{ Pa}$	1,0	10,0	75,0	200,0
$a \cdot 10^3, \text{ kg/kg}$	35,0	112,0	174,0	188,0
$a/P, \text{ Pa} \cdot \text{kg/kg}$	2857,1	8928,6	43103,5	106383

Construim dependența grafică $\frac{P}{a} = f(P)$ (în Excell) (Fig. 3.12).

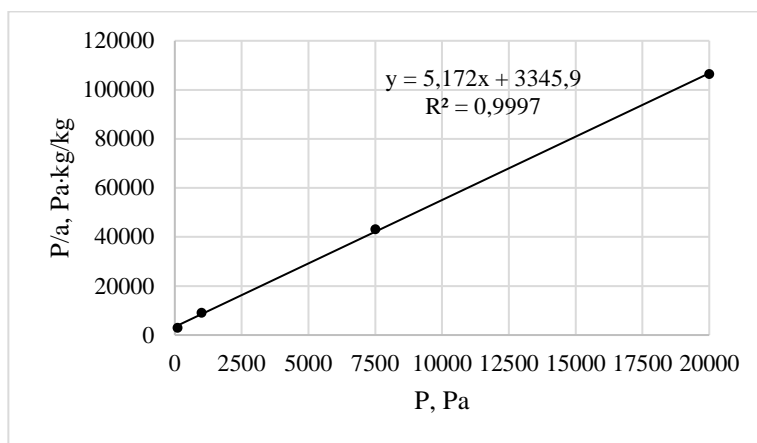


Fig. 3.12. Dependența $\frac{P}{a} = f(P)$ obținută în studiul adsorbției oxidului de carbon (IV) pe zeolit

Panta dreptei este egală cu $\text{tg} \alpha = 5,172 \text{ kg/kg}$ (din ecuația dreptei pe diagramă). Valoarea a_{max} se determină din panta dreptei obținute:

$$a_{max} = \frac{1}{5,172 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}} = 0,193 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}$$

Valoarea constantei K se determină din ordonata la origine care este egală cu 3345,9 Pa·kg/kg (din ecuația dreptei pe diagramă). Prin urmare,

$$\frac{1}{K a_{max}} = 3345,9 \frac{\text{Pa} \cdot \text{kg}}{\text{kg}},$$

de unde

$$K = \frac{1}{3345,9 \frac{\text{Pa} \cdot \text{kg}}{\text{kg}} \cdot a_{max}} = \frac{1}{3345,9 \frac{\text{Pa} \cdot \text{kg}}{\text{kg}} \cdot 0,193 \frac{\text{kg}}{\text{kg}}} = 1,55 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}^{-1}$$

Cu valorile obținute ale constantelor K și a_{max} calculăm valorile adsorbției pentru fiecare presiune cu ecuația izotermei Langmuir (ecuația (3.4))

$$a = a_{max} \cdot \frac{KP}{KP + 1}$$

Exemplificare:

1.

$$a = 0,193 \frac{kg}{kg} \cdot \frac{1,55 \cdot 10^{-3} Pa^{-1} \cdot 100 Pa}{1,55 \cdot 10^{-3} Pa^{-1} \cdot 100 Pa + 1} = 25,9 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{kg}$$

2.

$$a = 0,193 \frac{kg}{kg} \cdot \frac{1,55 \cdot 10^{-3} Pa^{-1} \cdot 1000 Pa}{1,55 \cdot 10^{-3} Pa^{-1} \cdot 1000 Pa + 1} = 117,4 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{kg}$$

Calculule se efectuează în Excell. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabel:

$P \cdot 10^{-2}, Pa$	1,0	10,0	75,0	200,0
$a_{exp} \cdot 10^3, kg/kg$	35,0	112,0	174,0	188,0
$a_{calculat} \cdot 10^3, kg/kg$	25,9	117,4	178,0	187,3

În baza datelor experimentale și calculate, construim izotermele de adsorbție experimentală și calculată (în Excell) (Fig. 3.13):

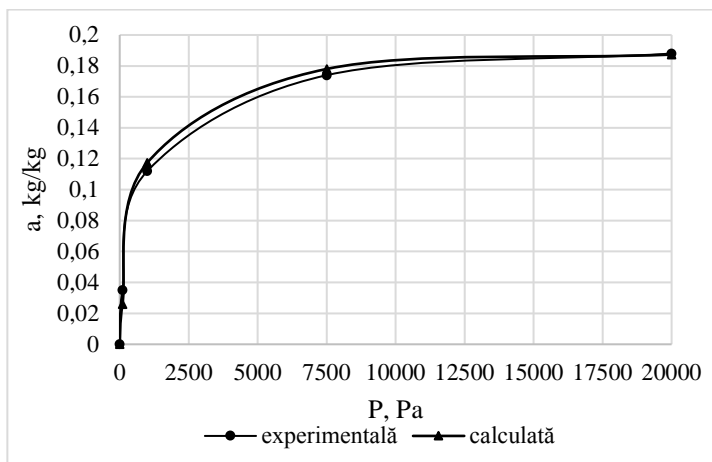


Fig. 3.13. Izotermele de adsorbție a CO₂ pe zeolit

Din figura obținută se observă că izotermele experimentală și calculată sunt destul de apropiate, ceea ce permite de a spune că procesul de adsorbție a CO₂ pe zeolit este descris destul de satisfăcător de izoterma Langmuir.

Exemplul 2. La studiul adsorbției azotului pe TiO₂ (rutil) la 75 K au fost obținute următoarele date experimentale:

P/P_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
$a, mol/kg$	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Să se calculeze constantele din izoterma BET și să se determine suprafața specifică a adsorbantului, dacă suprafața ocupată de o moleculă de azot este egală cu $S_0 = 0,16 \text{ nm}^2$.

Rezolvare:

Forma linearizată a izotermei BET este redată de ecuația (3.13):

$$\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{1}{a_{\max} \cdot c} + \frac{(c - 1)}{a_{\max} \cdot c} \cdot P/P_s$$

Pentru a construi dependența grafică $\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = f(P/P_s)$ din care se vor determina constantele a_{\max} și c , calculăm valorile $\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)}$. Exemplificare:

$$\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{0,078}{0,367 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot (1 - 0,078)} = 0,231 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Efectuăm calculele în Excell. Rezultatele calculelor sunt prezentate în Tabelul de mai jos:

P/P_s	0,078	0,149	0,217	0,279	0,348
a , mol/kg	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567
$\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)}$, kg/mol	0,231	0,420	0,593	0,756	0,941

Construim dependența grafică $\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = f(P/P_s)$ (în Excell) (Fig. 3.14).

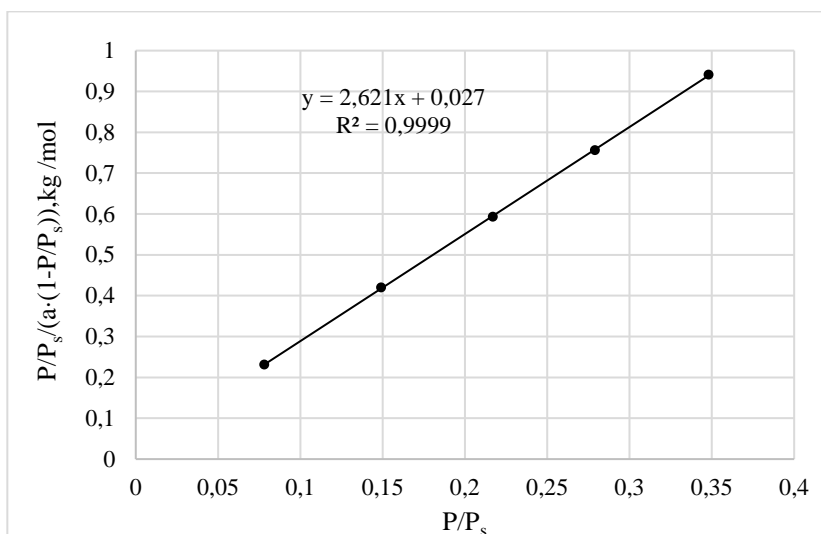


Fig. 3.14. Dependența $\frac{P/P_s}{a \cdot (1 - P/P_s)} = f(P/P_s)$ obținută în studiul adsorbției azotului pe rutil

Panta acestei drepte este egală cu:

$$tg\alpha = \frac{c-1}{a_{max} \cdot c} = 2,621 \text{ kg/mol}$$

(din ecuația dreptei prezentată pe diagramă $tg\alpha = 2,621 \text{ kg/mol}$).

Ordonata la origine (intersecția dreptei cu axa ordonatelor) este egală cu:

$$\frac{1}{a_{max} \cdot c} = 0,027 \text{ kg/mol}$$

Pentru determinarea constantelor din izoterma BET, vom rezolva sistemul de ecuații:

$$\frac{c-1}{a_{max} \cdot c} = 2,621 \text{ (a)} \quad \text{și} \quad \frac{1}{a_{max} \cdot c} = 0,027 \text{ (b)}$$

Exprimăm din ecuația (a) a_{max} :

$$a_{max} = \frac{c-1}{2,621 \cdot c} \text{ (c)}$$

Introducem ecuația (c) în ecuația (b):

$$\frac{2,621 \cdot c}{(c-1) \cdot c} = 0,027,$$

sau

$$\frac{2,621}{c-1} = 0,027,$$

de unde

$$c = \frac{2,621}{0,027} + 1 = 98,074$$

Introducem valoarea lui c în ecuația (c) și calculăm a_{max} :

$$a_{max} = \frac{98,074 - 1}{2,621 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 98,074} = 0,378 \text{ mol/kg}$$

Suprafața specifică a adsorbantului se calculează cu ecuația (3.15):

$$S_e = a_{max} \cdot N_A \cdot S_0,$$

$$S_e = 0,378 \frac{\text{mol}}{\text{kg}} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,16 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 = 36427 \frac{\text{m}^2}{\text{kg}}$$

Exemplul 3. Să se determine constantele din izoterma de adsorbție Freundlich în baza datelor prezentate în Tabel. Să se arate că adsorbția CO pe cărbune activat este descrisă de modelul de adsorbție Freundlich.

P , cm Hg	10,1	18,8	32,0	43,0	54,0	67,0
a , cm ³ /g	8,54	13,1	18,2	21,0	23,8	26,3

Rezolvare:

Pentru rezolvare vom transforma datele în sistemul de unități SI: presiunea o transformăm în Pa ($1 \text{ cm Hg} = 1333,3 \text{ Pa}$); adsorbția o transformăm în m^3/kg ($1 \text{ cm}^3/\text{g} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$).

Pentru a determina constantele din izoterma Freundlich (ecuația (3.16))

$$a = kP^{\frac{1}{n}}$$

este necesar de a construi dependența grafică $\lg a = f(P)$ bazată pe ecuația (3.17)

$$\lg a = \lg k + \frac{1}{n} \lg P$$

Se calculează valorile $\lg a$ și $\lg P$. Datele calculate sunt prezentate în următorul Tabel:

$P, \text{ Pa}$	13333	25066	42666	57332	71998	89331
$a \cdot 10^3, \text{ m}^3/\text{kg}$	8,54	13,1	18,2	21,0	23,8	26,3
$\lg P$	4,125	4,399	4,630	4,758	4,857	4,951
$\lg a$	-2,069	-1,883	-1,740	-1,678	-1,623	-1,580

Construim dependența $\lg a = f(P)$ (Fig. 3.15).

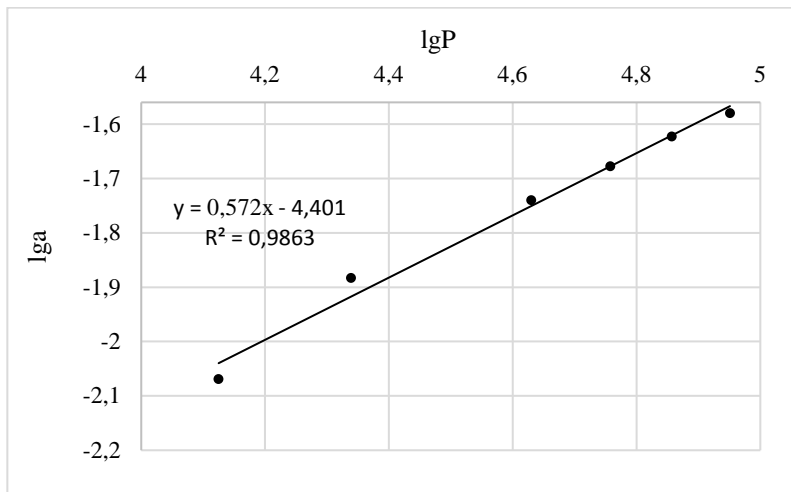


Fig. 3.15. Dependența $\lg a = f(P)$ obținută în studiul adsorbției CO pe cărbune activat

Valoarea constantei $\frac{1}{n}$ este egală cu panta acestei drepte:

$$\frac{1}{n} = \text{tg} \alpha = 0,572$$

Valoarea $\lg k$ este egală cu ordonata la origine (intersecția dreptei cu axa ordonatelor):

$$\lg k = -4,401$$

Prin urmare,

$$k = 10^{-4,401} = 3,97 \cdot 10^{-5} \frac{m^3}{kg}$$

Ecuția Freundlich pentru sistemul dat poate fi scrisă ca:

$$a = 3,97 \cdot 10^{-5} \cdot P^{0,572}$$

Introducând în această ecuație valorile presiunilor, se calculează valorile adsorbției. În Tabelul dat sunt prezentate valorile adsorbției experimentale și calculate:

P, Pa	13333	25066	42666	57332	71998	89331
$a_{exp} \cdot 10^3, m^3/kg$	8,54	13,1	18,2	21,0	23,8	26,3
$a_{calculat} \cdot 10^3, m^3/kg$	9,08	13,03	17,67	20,92	23,83	26,96

În baza rezultatelor obținute, construim izotermele de adsorbție ($a=f(P)$) (Fig. 3.16).

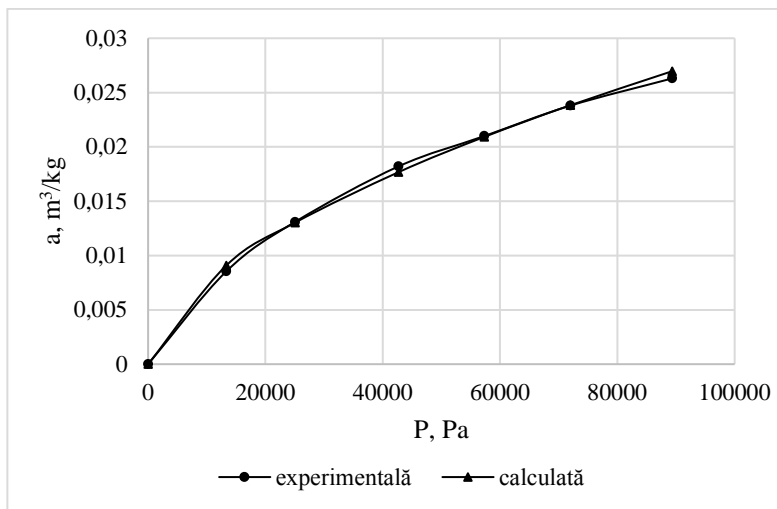


Fig. 3.16. Izotermele de adsorbție a CO pe cărbune activat

După cum se observă, izoterma experimentală, practic, coincide cu cea calculată. Prin urmare, procesul de adsorbție este descris de modelul Freundlich.

Exemplul 4. La studiul adsorbției acidului acetic la interfața soluție apoasă-aer la $T = 293 K$, au fost obținute următoarele date experimentale:

$C, mol/L$	0,00	0,01	0,10	0,50	1,00
$\sigma \cdot 10^3, J/m^2$	72,75	70,02	66,88	61,66	57,28

Să se determine constantele din izoterma Langmuir (I_{max} și K), suprafața unei molecule de acid acetic S_0 și grosimea stratului de adsorbție δ , dacă $\rho(CH_3COOH) = 1,05 g/cm^3$, $M = 60 g/mol$.

Rezolvare:

Toate calculele se efectuează în Excell. Aici se va arăta câte două exemple de calcule ale fiecărei mărimi.

1) Se calculează valorile concentrațiilor medii pentru fiecare interval de concentrații (ecuația (3.23)):

$$C = C_m = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

Exemplificare:

a)

$$C_{m1} = \frac{0,00 \text{ mol/L} + 0,01 \text{ mol/L}}{2} = 0,005 \text{ mol/L};$$

b)

$$C_{m2} = \frac{0,01 \text{ mol/L} + 0,1 \text{ mol/L}}{2} = 0,055 \text{ mol/L};$$

2) Valorile adsorbției se calculează cu ecuația (3.22):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{(\sigma_2 - \sigma_1)}{(C_2 - C_1)}$$

Exemplu:

a)

$$\Gamma_1 = -\frac{0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293\text{K}} \cdot \frac{(70,02 - 72,75) \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}}{(0,01 - 0,00) \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 5,60 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

b)

$$\Gamma_2 = -\frac{0,055 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293\text{K}} \cdot \frac{(66,88 - 70,02) \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}}{(0,10 - 0,01) \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 7,88 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

3) Pentru a determina constantele din izoterma Langmuir, se aplică forma linearizată a acesteia (ecuația (3.25)):

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{C}{\Gamma_{max}} + \frac{1}{\Gamma_{max}K}$$

Construind în baza acestei ecuații dependența grafică $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$, se obține o dreaptă din parametrii căreia se determină constantele Γ_{max} și K .

Calculăm valorile $\frac{C}{\Gamma}$. De exemplu:

a)

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{5,60 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}} = 8928 \frac{\text{m}^2}{\text{L}}$$

b)

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{0,055 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{7,88 \cdot 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}} = 69797 \frac{\text{m}^2}{\text{L}}$$

4) În baza datelor obținute se construiește dependența grafică $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ (Fig. 3.17).

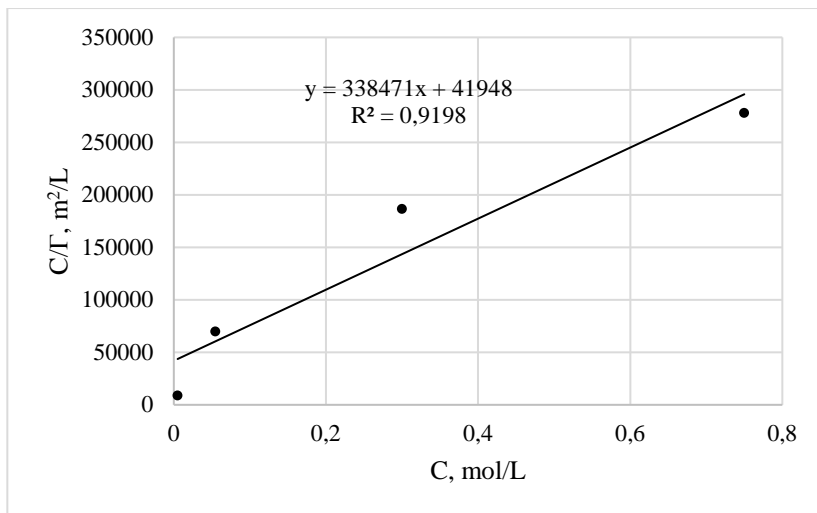


Fig. 3.17. Dependența $\frac{C}{\Gamma} = f(C)$ obținută în studiul adsorbției acidului acetic la interfața soluție apoasă-aer

Panta dreptei obținute este egală cu mărimea inversă a Γ_{max} :

$$tg\alpha = \frac{1}{\Gamma_{max}} = 338471 \frac{m^2}{mol}$$

de unde

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{tg\alpha} = \frac{1}{338471 \frac{m^2}{mol}} = 2,95 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2}$$

Ordonata la origine este egală cu $\frac{1}{\Gamma_{max}K}$, adică:

$$\frac{1}{\Gamma_{max}K} = 41948 \frac{m^2}{L}$$

de unde

$$K = \frac{1}{2,95 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2} \cdot 41948 \frac{m^2}{L}} = 8,081 \frac{L}{mol}$$

5) Suprafața unei molecule de acid acetic se va calcula cu ecuația (3.28):

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

$$S_0 = \frac{1}{2,95 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}} = 5,63 \cdot 10^{-19} m^2$$

6) Grosimea stratului de adsorbție (lungimea moleculei de acid) se calculează cu relația (3.29):

$$\delta = \frac{\Gamma_{max} \cdot M}{\rho}$$

$$\delta = \frac{2,95 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2} \cdot 60 \cdot 10^{-3} \frac{kg}{mol}}{1,05 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3}} = 1,69 \cdot 10^{-10} m$$

Exemplul 5. La scăderea concentrației soluțiilor de novocaină și cocaină în soluție de la 0,2 mol/L la 0,15 mol/L, tensiunea superficială în cazul soluției de novocaină crește de la $6,9 \cdot 10^{-2}$ N/m la $7,1 \cdot 10^{-2}$ N/m, iar în cazul soluției de cocaină – de la $6,5 \cdot 10^{-2}$ N/m la $7,0 \cdot 10^{-2}$ N/m. Comparați valorile activității superficiale a acestor compuși la $T = 293$ K.

Se dă:

$$C_1 = 0,15 \text{ mol/L};$$

$$C_2 = 0,2 \text{ mol/L};$$

$$\sigma_1(\text{novocaină}) = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ N/m};$$

$$\sigma_2(\text{novocaină}) = 6,9 \cdot 10^{-2} \text{ N/m};$$

$$\sigma_1(\text{cocaină}) = 7,0 \cdot 10^{-2} \text{ N/m};$$

$$\sigma_2(\text{cocaină}) = 6,5 \cdot 10^{-2} \text{ N/m};$$

g - ?

Rezolvare:

Activitatea superficială (ecuația 3.20) este egală cu:

$$g = -\frac{d\sigma}{dc},$$

Poate fi scris că:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{\Delta\sigma}{\Delta C}$$

și, prin urmare,

$$g = -\frac{\Delta\sigma}{\Delta C} = -\frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1}$$

a) Calculăm activitatea superficială pentru novocaină:

$$g = -\frac{(6,9 \cdot 10^{-2} - 7,1 \cdot 10^{-2}) \frac{N}{m}}{(0,2 - 0,15) \cdot 10^3 \frac{mol}{m^3}} = 4 \cdot 10^{-5} \frac{N \cdot m^2}{mol}$$

b) Calculăm activitatea superficială pentru cocaină:

$$g = -\frac{(6,5 \cdot 10^{-2} - 7,0 \cdot 10^{-2}) \frac{N}{m}}{(0,2 - 0,15) \cdot 10^3 \frac{mol}{m^3}} = 1 \cdot 10^{-4} \frac{N \cdot m^2}{mol}$$

Activitatea superficială a cocainei este mai mare decât cea a novocainei.

Exemplul 6. Să se calculeze adsorbția Gibbs a acidului propanoic la interfața soluție apoasă-aer, dacă la $T = 293$ K se cunoaște:

Acidul propanoic (C_2H_5COOH)	C , mol/L	σ , mJ/m ²
	0,0312	69,5
	0,0625	67,7

Să se calculeze adsorbția acidului valerianic (acidului pentanoic) ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$), dacă în acest interval de concentrații se respectă regula Duclaux-Traube.

Se dă:

$$\begin{aligned} T &= 293 \text{ K}; \\ C_1 &= 0,0312 \text{ mol/L}; \\ C_2 &= 0,0625 \text{ mol/L}; \\ \sigma_1(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) &= 69,5 \text{ mJ/m}^2; \\ \sigma_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) &= 67,7 \text{ mJ/m}^2 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) &- ? \\ \Gamma(\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}) &- ? \end{aligned}$$

Rezolvare:

Adsorbția acidului propanoic la interfața soluție-aer se calculează cu ecuația (3.22):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{\sigma_2 - \sigma_1}{C_2 - C_1},$$

unde C reprezintă concentrația medie pentru intervalul dat de concentrații (ecuația (3.23)):

$$C = \frac{C_1 + C_2}{2}$$

$$C = \frac{0,0312 \frac{\text{mol}}{\text{L}} + 0,0625 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{2} = 0,0468 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$\Gamma(\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}) = -\frac{0,0468 \frac{\text{mol}}{\text{L}}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 293\text{K}} \cdot \frac{(67,7 - 69,5) \cdot 10^{-3} \frac{\text{J}}{\text{m}^2}}{(0,0625 - 0,0312) \frac{\text{mol}}{\text{L}}} = 1,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

Conform regulii Duclaux-Traube (ecuația (3.34)):

$$\frac{\Gamma_{n+1}}{\Gamma_n} = 3,2$$

Conform acestei reguli, raportul dintre adsorbția acidului butanoic și adsorbția acidului propanoic este egală cu:

$$\frac{\Gamma_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}}}{\Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}} = 3,2, \quad (a)$$

iar raportul dintre adsorbția acidului pentanoic și adsorbția acidului butanoic este egală cu:

$$\frac{\Gamma_{\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}}}{\Gamma_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}}} = 3,2 \quad (b)$$

Exprimăm din ecuația (a) adsorbția acidului butanoic:

$$\Gamma_{\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}} = 3,2 \cdot \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}$$

și introducem în ecuația (b):

$$\frac{\Gamma_{\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}}}{3,2 \cdot \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}} = 3,2,$$

din care rezultă că adsorbția acidului pentanoic (valerianic) este egală cu:

$$\Gamma_{\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}} = 3,2^2 \cdot \Gamma_{\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}}$$

Prin urmare,

$$\Gamma_{\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}} = 3,2^2 \cdot 1,1 \cdot 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2} = 1,15 \cdot 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{m}^2}$$

Exemplul 7. Să se calculeze lungimea moleculei alcoolului izobutilic adsorbit la interfața soluție apoasă-aer, dacă suprafața moleculei este egală cu $2,97 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$, masa molară a acidului – $74,12 \text{ g/mol}$, densitatea – $0,8016 \text{ g/cm}^3$.

Se dă:
 $S_0 = 2,97 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2$;
 $\rho = 0,8016 \text{ g/cm}^3$;
 $M = 74,12 \text{ g/mol}$

δ - ?

Rezolvare:

Lungimea moleculei de STA este dată de ecuația (3.29):

$$\delta = \frac{\Gamma_{max} \cdot M}{\rho}$$

Pe de altă parte, suprafața ocupată de o moleculă de STA în stratul de adsorbție este egală cu (ecuația (3.28)):

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

de unde

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

Introducem ultima ecuație în prima și obținem:

$$\delta = \frac{M}{S_0 \cdot N_A \cdot \rho}$$

Astfel,

$$\delta = \frac{74,12 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{mol}}}{2,97 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} \cdot 0,8016 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 5,2 \cdot 10^{-10} \text{ m}$$

Exemplul 8. Dependența tensiunii superficiale a soluției de acid pentanoic de concentrație la 80°C este redată de ecuația:

$$\sigma = 62,3 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72 \cdot C)$$

Să se calculeze adsorbția Gibbs a acestui acid la interfața soluție-aer la concentrația $0,05 \text{ kmol/m}^3$.

Se dă:

$t = 80^\circ\text{C}$; $T = 353 \text{ K}$;
 $C = 0,05 \text{ kmol/m}^3 = 50 \text{ mol/m}^3$;
 $\sigma = 62,3 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72 \cdot C)$

Γ - ?

Rezolvare:

Adsorbția se va calcula cu ecuația izotermei Gibbs (ecuația (3.19)):

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC}$$

În baza ecuației ce exprimă dependența tensiunii superficiale de concentrație, vom calcula valoarea $\frac{d\sigma}{dC}$. Pentru aceasta, diferențiem ecuația pentru tensiunea superficială:

$$d\sigma = d[62,3 \cdot 10^{-3} - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72 \cdot C)]$$

$$d\sigma = \frac{-17,7 \cdot 10^{-3} \cdot 19,72}{1 + 19,72 \cdot C} dC,$$

Din care,

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{-17,7 \cdot 10^{-3} \cdot 19,72}{1 + 19,72 \cdot C}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$\frac{d\sigma}{dC} = \frac{-17,7 \cdot 10^{-3} \frac{J}{m^2} \cdot 19,72}{1 + 19,72 \cdot 0,05 \cdot 10^3 \frac{mol}{m^3}} = -3,54 \cdot 10^{-4} \frac{J \cdot m}{mol}$$

Introducem valoarea obținută și restul datelor numerice în ecuația izotermei Gibbs și calculăm adsorbția:

$$\Gamma = - \frac{50 \cdot \frac{mol}{m^3}}{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 353K} \cdot \left(-3,54 \cdot 10^{-4} \frac{J \cdot m}{mol} \right) = 6,03 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2}$$

Exemplul 9. La saturarea stratului de adsorbție la 293 K, suprafața ocupată de o moleculă de alcool izobutilic este egală cu $2,97 \cdot 10^{-19} m^2$. Să se calculeze constanta B din ecuația Szyszkowski.

Se dă:
 $S_0 = 2,97 \cdot 10^{-19} m^2$;
 $T = 293 K$

 $B - ?$

Rezolvare:
 Cunoaștem că (ecuația (3.32)):

$$\Gamma_{max} = \frac{B}{RT},$$

de unde

$$B = \Gamma_{max} RT$$

Suprafața ocupată de o moleculă de STA este egală cu (ecuația (3.28)):

$$S_0 = \frac{1}{\Gamma_{max} \cdot N_A},$$

din care

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

Introducem datele numerice și calculăm Γ_{max} :

$$\Gamma_{max} = \frac{1}{2,97 \cdot 10^{-19} m^2 \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}} = 5,59 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2}$$

Prin urmare,

$$B = 5,59 \cdot 10^{-6} \frac{mol}{m^2} \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 293 K = 1,36 \cdot 10^{-2} \frac{J}{m^2}$$

Exemplul 10. Capacitatea adsorbantului ADB față de colesterol (adsorbția maximă) este egală cu $0,7 \mu mol/g$. Să se calculeze masa colesterolului (în μg) adsorbit

pe un gram de adsorbant din serul sanguin ce conține 4,8 $\mu\text{mol}/\text{mL}$ colesterol, dacă $K = 2 \text{ mL}/\mu\text{mol}$, $M(\text{colesterol}) = 386,6 \text{ g/mol}$.

Se dă:

$$a_{\max} = 0,7 \mu\text{mol/g};$$

$$C = 4,8 \mu\text{mol/mL};$$

$$K = 2 \text{ mL}/\mu\text{mol};$$

$$M(\text{colesterol}) = 386,6 \text{ g/mol}$$

$$\underline{m(\text{cholesterol}) - ?}$$

Rezolvare:

Calculăm adsorbția colesterolului pe adsorbant (cantitatea de colesterol la un gram de ADB) cu ecuația

Langmuir (3.35):

$$a = a_{\max} \cdot \frac{KC}{KC + 1}$$

$$a = 0,7 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}} \cdot \frac{2 \frac{\text{mL}}{\mu\text{mol}} \cdot 4,8 \frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}}}{2 \frac{\text{mL}}{\mu\text{mol}} \cdot 4,8 \frac{\mu\text{mol}}{\text{mL}} + 1} = 0,634 \frac{\mu\text{mol}}{\text{g}}$$

Prin urmare, cantitatea de colesterol (în μmol) adsorbită de un gram de adsorbant este egală cu $n = 0,634 \mu\text{mol} = 6,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol}$.

Calculăm masa colesterolului adsorbit ca

$$m = n \cdot M$$

$$m = 6,34 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot 386,6 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 245 \cdot 10^{-6} \text{ g} = 245 \mu\text{g}$$

Exemplul 11. În 60 mL soluție de acid acetic de concentrația 0,1 mol/L a fost introdus 2 g de adsorbant. După atingerea echilibrului, soluția a fost separată de adsorbant prin filtrare, după care proba de 10 mL de filtrat a fost titrată cu soluția de NaOH de concentrație 0,05 mol/L. La titrare s-a consumat 15 mL de soluție de bază. Să se calculeze adsorbția acidului pe adsorbantul dat.

Se dă:

$$V(\text{CH}_3\text{COOH}) = 60 \text{ mL};$$

$$C_0(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,1 \text{ mol/L};$$

$$V'(\text{CH}_3\text{COOH}) = 10 \text{ mL};$$

$$C(\text{NaOH}) = 0,05 \text{ mol/L};$$

$$V(\text{NaOH}) = 15 \text{ mL};$$

$$m(\text{adsorbant}) = 2 \text{ g}$$

$$\underline{a - ?}$$

Rezolvare:

Pentru a calcula valoarea adsorbției acidului acetic pe adsorbant, se va utiliza ecuația (3.3):

$$a = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$$

Concentrația de echilibru a acidului acetic se determină din rezultatele titrării cu NaOH:

$$C_e(\text{CH}_3\text{COOH}) \cdot V'(\text{CH}_3\text{COOH}) = C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})$$

Exprimăm concentrația de echilibru a acidului:

$$C_e(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{C(\text{NaOH}) \cdot V(\text{NaOH})}{V'(\text{CH}_3\text{COOH})}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$C_e(\text{CH}_3\text{COOH}) = \frac{0,05 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 15 \text{ mL}}{10 \text{ mL}} = 0,075 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Calculăm adsorbția:

$$a = \frac{\left(0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} - 0,075 \frac{\text{mol}}{\text{L}}\right) \cdot 0,06 \text{ L}}{2 \text{ g}} = 7,4 \cdot 10^{-4} \frac{\text{mol}}{\text{g}}$$

3.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. În studiul adsorbției dioxidului de carbon, pe cărbune au fost obținute următoarele date experimentale:

$P \cdot 10^{-2}$, Pa	10,0	44,8	144,0	250,0
$a \cdot 10^3$, kg/kg	32,3	66,7	117,2	145,0

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

2. În baza datelor experimentale obținute în urma studiului adsorbției N_2O pe cărbune, să se determine constantele din ecuația Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție:

$P \cdot 10^{-5}$, Pa	1,90	5,88	12,06	16,82
$a \cdot 10^3$, kg/kg	0,160	0,189	0,199	0,200

3. În studiul adsorbției etenei pe cărbune, au fost obținute următoarele date experimentale:

$P \cdot 10^{-5}$, Pa	1,62	3,44	6,70	10,13
$a \cdot 10^3$, kg/kg	0,130	0,154	0,169	0,172

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

4. În studiul adsorbției fenolului pe ionit la 423 K, au fost obținute următoarele date experimentale:

$C \cdot 10^2$, mol/L	1,5	4,5	7,5	9,0
$a \cdot 10^3$, kg/kg	0,40	1,05	1,18	1,20

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

5. În studiul adsorbției benzenului pe un adsorbant, au fost obținute următoarele date experimentale:

P/P_s	0,04	0,08	0,16	0,22	0,27	0,36	0,46
a , mol/kg	0,348	0,483	0,624	0,724	0,805	0,928	1,130

Să se determine constantele din ecuația BET și să se calculeze suprafața specifică a adsorbantului. Suprafața ocupată de o moleculă de benzen este egală cu $S_0 = 0,49 \text{ nm}^2$.

6. În baza datelor obținute în studiul adsorbției azotului pe TiO_2 la 77 K:

P/P_s	0,04	0,09	0,16	0,20	0,30
a , mol/kg	2,20	2,62	2,94	3,11	3,58

Să se determine suprafața specifică a adsorbantului, dacă $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

7. Să se demonstreze că adsorbția monoxidului de carbon pe cărbune de cocos este descrisă de izoterma Freundlich și să se determine constantele din această ecuație în baza următoarelor date:

Presiunea, cm Hg	10,1	18,8	32,0	43,0	54,0	67,0
Cantitatea adsorbită, cm^3/g	8,54	13,1	18,2	21	23,8	26,3

Pentru rezolvare, transformați datele în sistemul de unități SI: presiunea în Pa (1 cm Hg = 1333,3 Pa); volumul gazului adsorbit în m^3/kg ($1 \text{ cm}^3/\text{g} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$).

8. Să se demonstreze că adsorbția monoxidului de carbon pe cărbune de cocos este descrisă de izoterma Freundlich și să se determine constantele din această ecuație în baza următoarelor date:

Presiunea, cm Hg	7,3	18,0	30,4	54,0	88,2
Cantitatea adsorbită, cm^3/g	2,34	5,17	7,84	11,90	16,50

Pentru rezolvare, transformați datele în sistemul de unități SI: presiunea în Pa (1 cm Hg = 1333,3 Pa); volumul gazului adsorbit în m^3/kg ($1 \text{ cm}^3/\text{g} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$).

9. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de pentan-1-ol de concentrație la 20°C , să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,00	1,00	1,58	2,51	3,98	6,31	10,00	15,80
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	70,20	69,90	69,40	68,60	67,20	64,80	62,40

Masa molară a pentan-1-ol – $M = 88,15 \text{ g/mol}$; densitatea – $\rho = 0,8144 \text{ g/cm}^3$.

10. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de heptan-1-ol de concentrație la 20°C , să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,00	0,04	0,10	0,200	0,32	0,50	0,79	1,00
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	71,40	70,90	70,00	69,20	68,20	67,20	66,80

Masa molară a heptan-1-ol – $M = 116,2 \text{ g/mol}$; densitatea – $\rho = 0,8215 \text{ g/cm}^3$.

11. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de octan-1-ol de concentrație la 20°C , să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,0	0,04	0,10	0,16	0,25	0,40	0,63	1,00
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	70,60	69,00	67,80	66,00	64,20	62,40	60,60

Masa molară a octan-1-ol – $M = 130,23 \text{ g/mol}$; densitatea – $\rho = 0,824 \text{ g/cm}^3$.

12. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului nonanoic de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^4$, mol/L	0,0	0,40	0,8	1,26	1,58	2,51	4,00	6,31
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	68,90	66,40	63,00	60,90	55,90	50,20	44,60

Masa molară a acidului – $M = 158,23$ g/mol; densitatea – $\rho = 0,91$ g/cm³.

13. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului butanoic de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

C , mol/L	0,0	0,01	0,02	0,05	0,104	0,246
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,53	70,42	68,12	63,53	58,60	50,30

Masa molară a acidului – $M = 88,11$ g/mol; densitatea – $\rho = 0,9577$ g/cm³.

14. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului propanoic de concentrație la 293 K, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

C , mol/L	0,0	0,10	0,24	0,55	0,95	2,00
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,53	65,60	60,00	52,00	45,66	38,75

Masa molară a acidului – 74,08 g/mol; densitatea – 0,992 g/cm³.

15. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului hexanoic de concentrație la 293 K, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

C , mol/L	0,0	0,005	0,010	0,020	0,030	0,050
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	74,22	65,80	60,05	53,00	48,10	38,20

Masa molară a acidului – 116,16 g/mol; densitatea – 0,93 g/cm³.

16. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de heptan-1-ol de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,0	0,10	0,32	0,50	0,80	1,00
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	70,90	69,20	68,20	67,20	66,80

Masa molară a heptan-1-ol – 116,2 g/mol; densitatea – 0,8215 g/cm³.

17. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de octan-1-ol de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,0	0,10	0,16	0,25	0,40	0,63	1,00
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	69,00	67,80	66,00	64,20	62,40	60,60

Masa molară a octan-1-ol – 130,23 g/mol; densitatea – 0,824 g/cm³.

18. Comparați activitatea superficială a metilpropanolului (mp) și metilbutanolului (mb) în soluții apoase în intervalul dat de concentrații, dacă se cunoaște:

Alcool	C, mol/L	σ , mJ/mol
Metilpropanol (mp)	0,125	52,8
	0,250	44,1
Metilbutanol (mb)	0,125	47,6
	0,250	23,7

Se confirmă regula Ducleaux-Traube pentru cazul dat?

19. Să se determine adsorbția acidului butanoic la interfața soluție apoasă-aer la 293 K, dacă la concentrațiile 0,01 mol/L și 0,05 mol/L tensiunea superficială a soluțiilor este egală cu 70,42 mJ/m² și, respectiv, 63,53 mJ/m². Să se calculeze adsorbția acidului hexanoic în același interval de concentrații, considerând că este valabilă regula Ducleaux-Traube.
20. Să se determine adsorbția acidului butanoic la interfața soluție apoasă-aer la 283 K, dacă la concentrațiile 0,05 mol/L și 0,246 mol/L tensiunea superficială a soluțiilor este egală cu 64,3 mJ/m² și, respectiv, 51,09 mJ/m². Să se calculeze adsorbția acidului hexanoic în același interval de concentrații, considerând că este valabilă regula Ducleaux-Traube.
21. Să se calculeze lungimea moleculei acidului heptacosanoic (CH₃(CH₂)₂₅COOH) adsorbit la interfața soluție benzenică-aer, dacă valoarea suprafeței moleculei acidului în stratul de adsorbție este egală cu $2,5 \cdot 10^{-19}$ m², masa molară a acidului – 410,7 g/mol, densitatea – 0,863 g/cm³.
22. Să se calculeze lungimea moleculei acidului butanoic adsorbit la interfața soluție apoasă-aer, dacă suprafața moleculei acidului în stratul de adsorbție este egală cu $S_0 = 2,2 \cdot 10^{-19}$ m², masa molară a acidului – 88,43 g/mol, densitatea – 0,978 g/cm³.
23. Să se calculeze adsorbția propan-2-ol la interfața soluție apoasă-aer la 20°C și concentrația $C = 0,05$ kmol/m³, dacă dependența tensiunii superficiale de concentrație este redată de ecuația:

$$\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6C)$$

24. Să se calculeze adsorbția acidului propanoic la interfața soluție apoasă-aer la 20°C și concentrația $C = 0,5$ mol/L, dacă dependența tensiunii superficiale de concentrație este redată de ecuația:

$$\sigma = \sigma_0 - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5C)$$

25. Cu ecuația Langmuir să se calculeze adsorbția acidului 2-metilpropanoic la interfața soluție apoasă-aer la 291 K, dacă constantele din ecuația Szyszkowski sunt egale cu $A = 2,2$ m³/mol, $B = 13,1 \cdot 10^{-3}$ J/m², iar concentrația acidului este egală cu 0,15 mol/L.

26. Să se calculeze constanta B din ecuația Szyszkowski la 290 K și suprafața ocupată de o moleculă de acid 2-metilpropanoic în stratul saturat de adsorbție la suprafața soluției apoase, dacă valoarea adsorbției maxime este egală cu $\Gamma_{max} = 5,42 \cdot 10^{-6}$ mol/m².
27. În 150 mL soluție de acid acetic de concentrație 0,04 mol/L a fost introdus 5 g de adsorbant. După atingerea echilibrului soluția a fost separată de adsorbant prin filtrare, după care din filtrat s-a extras un volum aliquot de 25 mL care a fost titrat cu soluția de NaOH de concentrație 0,1 mol/L în prezența fenolftaleinei. La titrare s-a consumat 6,25 mL de soluție de bază. Să se determine adsorbția acidului pe adsorbantul dat.
28. Concentrația corpurilor cetonice în sângele bolnavilor de diabet zaharat în decurs de o zi atinge 0,2 mol/L. Să se determine cantitatea corpurilor cetonice (în mol per gram adsorbant) adsorbiți la hemosorbție, dacă capacitatea adsorbantului este egală cu $3 \cdot 10^{-3}$ mol/g, iar $K = 16,67$ l/mol.
29. Să se determine concentrația colesterolului în sânge (în $\mu\text{mol/mL}$), dacă adsorbția lui pe un adsorbant este egală cu $a = 0,676$ $\mu\text{mol/g}$, $a_{max} = 0,75$ $\mu\text{mol/g}$, $K = 1,8$ mL/ μmol .
30. Concentrația corpurilor cetonice în sângele bolnavilor de diabet zaharat în decurs de o zi atinge 0,26 mol/L. Să se determine cantitatea corpurilor cetonice (în mol per gram adsorbant) adsorbiți la hemosorbție, dacă capacitatea adsorbantului $a_{max} = 2,75 \cdot 10^{-3}$ mol/g, iar $K = 19,29$ L/mol.
31. Să se calculeze valoarea constantei $1/n$ din izoterma de adsorbție Freundlich, dacă masa adsorbantului este egală cu 0,2 g, concentrația de echilibru a adsorbatului în soluție este egală cu $C_e = 0,005$ mol/L, cantitatea adsorbatului ce revine la 1 g de adsorbant este egală cu $4,8 \cdot 10^{-3}$ mol, iar $\beta = 0,75$ mol/g.
32. Să se determine constantele din izoterma de adsorbție Langmuir și să se calculeze suprafața specifică a cărbunelui activat utilizând datele obținute în studiul adsorbției unui colorant:

C , mmol/L	0,02	0,06	0,20	0,40	0,50	0,60
a , mmol/g	0,07	0,10	0,15	0,17	0,19	0,20

Suprafața ocupată de o moleculă de colorant în stratul monomolecular saturat de adsorbție este egală cu $S_0 = 0,6$ nm².

33. În Tabel sunt prezentate datele obținute în studiul adsorbției acizilor carboxilici pe un adsorbant macroporos. Aplicând izoterma de adsorbție Langmuir, să se determine suprafața specifică a adsorbantului. Suprafețele ocupate de o moleculă de acid în stratul monomolecular saturat de adsorbție sunt egale: acidul miristic – $S_0 = 0,22$ nm²; acidul palmitic – $S_0 = 0,20$ nm²; acidul stearic – $S_0 = 0,19$ nm².

1	Acidul miristic	C , mmol/L	0,18	0,30	0,43	0,60	0,78	0,90	1,12
		$a \cdot 10^3$, mol/g	0,10	0,18	0,20	0,21	0,22	0,22	0,22

2	Acidul palmitic	C, mmol/L	0,18	0,30	0,46	0,60	0,78	0,90	1,12
		$a \cdot 10^3$, mol/g	0,04	0,08	0,10	0,11	0,12	0,13	0,13
3	Acidul stearic	C, mmol/L	0,12	0,21	0,32	0,45	0,55	0,68	-
		$a \cdot 10^3$, mol/g	0,22	0,30	0,34	0,36	0,37	0,38	-

Sarcini pentru lucrul individual

1. În studiul adsorbției N_2O pe cărbune, au fost obținute următoarele date experimentale:

$P \cdot 10^{-5}$, Pa	1,61	3,55	7,40	12,06
$a \cdot 10^3$, kg/kg	0,150	0,183	0,191	0,199

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

2. În studiul adsorbției dioxidului de carbon pe cărbune activat, au fost obținute următoarele date experimentale:

$P \cdot 10^{-2}$, Pa	9,9	99,8	297,0	398,5
$a \cdot 10^3$, kg/kg	32,0	91,0	107,3	108,0

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

3. În baza datelor experimentale obținute în studiul adsorbției dioxidului de carbon pe suprafața zeolitului la temperatura 293 K:

$P \cdot 10^{-2}$, Pa	1,0	5,0	30,0	100,0
$a \cdot 10^3$, kg/kg	35,0	86,0	152,0	178,0

să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

4. În studiul adsorbției fenolului pe suprafața ionitului la temperatura 423 K, au fost obținute următoarele date experimentale:

$C \cdot 10^2$, mol/L	3,0	6,0	7,5	9,0
$a \cdot 10^3$, kg/kg	0,85	1,30	1,35	1,40

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

5. În studiul adsorbției CO_2 pe cărbune activat, au fost obținute următoarele date experimentale:

$P \cdot 10^{-2}$, Pa	10,0	100,0	250,0	452,0
$a \cdot 10^3$, kg/kg	32,3	96,2	145,0	177,0

Să se determine constantele din izoterma Langmuir și în baza rezultatelor obținute să se construiască izoterma de adsorbție.

6. În Tabelul următor sunt prezentate datele experimentale obținute în studiul adsorbției azotului pe TiO_2 (rutil) la 75 K:

$P \cdot 10^2, \text{ Pa}$	60,94	116,41	169,84	218,65	275,25
$a, \text{ mol/kg}$	0,367	0,417	0,467	0,512	0,567

Să se determine constantele din izoterma BET (a_{\max} și c) și să se calculeze suprafața specifică a adsorbantului. Presiunea vaporilor saturați ai azotului la temperatura data este egală cu $P_s = 78300 \text{ Pa}$, suprafața ocupată de o moleculă de azot – $S_0 = 0,16 \text{ nm}^2$.

7. În baza datelor obținute în studiul adsorbției azotului la 77 K:

P/P_s	0,02	0,04	0,08	0,14	0,16	0,18
$a, \text{ mol/kg}$	1,86	2,31	2,72	3,07	3,12	3,23

să se determine suprafața specifică a adsorbantului, dacă $S_0 = 16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

8. În baza datelor obținute în studiul adsorbției benzenului la 293 K:

P/P_s	0,05	0,12	0,19	0,26	0,34	0,44
$a, \text{ mol/kg}$	3,10	5,93	7,95	9,90	12,0	15,30

să se determine suprafața specifică a adsorbantului, dacă $S_0 = 49 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$.

9. Să se demonstreze că adsorbția argonului pe cărbune de cocos este descrisă de izoterma Freundlich și să se determine constantele din această ecuație în baza următoarelor date:

Presiunea, cm Hg	5,42	9,84	12,90	21,80	29,50	56,40
Cantitatea adsorbită, cm^3/g	9,9	15,4	18,6	24,0	28,8	39,4

Pentru rezolvare, transformați datele în sistemul de unități SI: presiunea în Pa (1 cm Hg = 1333,3 Pa); volumul gazului adsorbit în m^3/kg ($1 \text{ cm}^3/\text{g} = 10^{-3} \text{ m}^3/\text{kg}$).

10. Să se determine constantele din ecuația Freundlich, folosind următoarele date privind adsorbția dioxidului de carbon pe cărbune activat la 293 K:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Pa}$	1,00	4,48	10,0	14,4	25,0	45,2
$a \cdot 10^3, \text{ kg/kg}$	3,23	6,67	9,67	11,72	14,5	17,7

11. În baza datelor obținute în studiul adsorbției dioxidului de carbon pe cărbune, să se construiască izoterma de adsorbție și să se determine constantele din izoterma de adsorbție Freundlich:

$P \cdot 10^{-2}, \text{ N/m}^2$	5	10	30	50	75	100
$a \cdot 10^3, \text{ kg/kg}$	3,0	5,5	16,0	23,0	31,0	35,0

12. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de hexan-1-ol de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3, \text{ mol/L}$	0,00	0,10	0,63	1,26	2,51	3,98	6,31	10,00
$\sigma \cdot 10^3, \text{ J/m}^2$	72,75	70,00	69,40	67,90	64,40	60,50	55,40	50,20

Masa molară a hexan-1-ol – 102,18 g/mol; densitatea – 0,82 g/cm³.

13. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de nonan-1-ol de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,0	0,010	0,016	0,025	0,040	0,050	0,080	0,100
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	71,40	70,40	68,40	66,00	64,70	62,30	61,10

Masa molară a nonan-1-ol – 144,26 g/mol; densitatea – 0,8273 g/cm³.

14. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului heptanoic de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^4$, mol/L	0,0	1,0	1,6	2,5	4,0	5,0	6,3	10,0
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	72,40	69,70	67,00	63,60	61,80	60,10	56,70

Masa molară a acidului – 130,19 g/mol; densitatea – 0,9184 g/cm³.

15. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului butanoic de concentrație la 283 K, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

C , mol/L	0,0	0,021	0,050	0,104	0,246	0,489
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	74,22	69,51	64,30	59,85	51,09	44,00

Masa molară a acidului – 88,11 g/mol; densitatea – 0,96 g/cm³.

16. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase a acidului pentanoic de concentrație la 293 K, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de acid și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

C , mol/L	0,0	0,010	0,021	0,042	0,068	0,205
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,53	65,45	59,78	53,20	49,31	35,20

Masa molară a acidului – 102,13 g/mol; densitatea – 0,938 g/cm³.

17. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de pentan-1-ol de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,0	1,00	3,98	6,31	10,0	12,6	15,8
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	70,20	68,60	67,20	64,80	63,60	62,40

Masa molară a pentan-1-ol – 88,15 g/mol; densitatea – 0,8144 g/cm³.

18. În baza datelor experimentale obținute în studiul dependenței tensiunii superficiale a soluției apoase de hexan-1-ol de concentrație la 20°C, să se calculeze suprafața ocupată de o moleculă de alcool și grosimea stratului monomolecular de adsorbție.

$C \cdot 10^3$, mol/L	0,0	0,39	1,26	2,51	3,98	6,31	10,00
$\sigma \cdot 10^3$, J/m ²	72,75	70,00	67,90	64,40	60,50	55,40	50,20

Masa molară a hexan-1-ol – 102,18 g/mol; densitatea – 0,82 g/cm³.

19. Să se determine adsorbția nonan-1-ol la interfaza soluție apoasă-aer la 293 K, dacă la concentrațiile $8 \cdot 10^{-5}$ mol/L și $1 \cdot 10^{-4}$ mol/L valorile tensiunii superficiale a soluțiilor sunt egale cu $62,3$ mJ/m² și, respectiv, $61,1$ mJ/m². Să se calculeze adsorbția heptan-1-ol în același interval de concentrații, considerând că este valabilă regula Ducleaux-Traube.
20. Să se determine adsorbția acidului heptanoic la interfaza soluție apoasă-aer la 293 K, dacă la concentrațiile $8 \cdot 10^{-4}$ mol/L și $1 \cdot 10^{-3}$ mol/L valorile tensiunii superficiale a soluțiilor sunt egale cu $58,4$ mJ/m² și, respectiv, $56,7$ mJ/m². Să se calculeze adsorbția acidului pentanoic în același interval de concentrații, considerând că este valabilă regula Ducleaux-Traube.
21. Să se determine adsorbția acidului hexanoic la interfaza soluție apoasă-aer la 283 K, dacă la concentrațiile $0,01$ mol/L și $0,03$ mol/L valorile tensiunii superficiale a soluțiilor sunt egale cu $60,05$ mJ/m² și, respectiv, $48,10$ mJ/m². Să se calculeze adsorbția acidului butanoic în același interval de concentrații, considerând că este valabilă regula Ducleaux-Traube.
22. Să se calculeze lungimea moleculei alcoolului 3-metilbutan-1-ol adsorbit la interfaza soluție apoasă-aer, dacă suprafața moleculei alcoolului în stratul de adsorbție este egală cu $2,13 \cdot 10^{-19}$ m², masa molară a alcoolului – $88,15$ g/mol, densitatea – $0,812$ g/cm³.
23. Să se calculeze adsorbția Gibbs a propan-2-ol la interfaza soluție apoasă-aer la 290 K și concentrația $C = 0,05$ mol/L, dacă dependența tensiunii superficiale de concentrație este redată de ecuația:

$$\sigma = \sigma_0 - 14,4 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 6,6C)$$

24. Dependența tensiunii superficiale a soluției acidului pentanoic de concentrație este redată de ecuația:

$$\sigma = \sigma_0 - 17,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 19,72C)$$

Să se calculeze adsorbția Gibbs a acestui acid la interfaza soluție-aer la 353 K și concentrația soluției $0,01$ mol/L.

25. Cu ecuația Langmuir să se calculeze adsorbția acidului propanoic la interfaza soluție apoasă-aer la 20°C , dacă se cunosc valorile constantelor din ecuația Szyszkowski – $A = 7,16$ m³/mol și $B = 12,8 \cdot 10^{-3}$ J/m². Concentrația acidului este egală cu $0,6$ mol/L.
26. Să se calculeze constanta B din ecuația Szyszkowski la 293 K și suprafața ocupată de o moleculă de anilină în stratul saturat de adsorbție la suprafața soluției apoase, dacă valoarea adsorbției maxime este egală cu $\Gamma_{max} = 6 \cdot 10^{-6}$ mol/m².
27. În 70 mL soluție de acid acetic de concentrație $0,15$ mol/L a fost introdus $2,5$ g de adsorbant. După atingerea echilibrului soluția a fost separată de adsorbant prin filtrare, după care proba de 15 mL de filtrat a fost titrată cu soluția de NaOH de

concentrație 0,05 mol/l. La titrare s-a consumat 18,5 mL de soluție de bază. Să se determine adsorbția acidului pe adsorbantul dat.

28. După realizarea hemosorbției, concentrația colesterolului în plasma sângelui a scăzut de la 4,8 $\mu\text{mol/mL}$ până la 4,0 $\mu\text{mol/mL}$. Să se calculeze adsorbția colesterolului pe adsorbantul dat (în $\mu\text{mol/g}$), dacă volumul plasmei este egal cu 1 L, masa adsorbantului – cu 10 g.
29. Valoarea adsorbției unei substanțe din soluție apoasă pe un adsorbant solid este egală cu $2 \cdot 10^{-4}$ mol/g, iar a adsorbției maxime – cu $1 \cdot 10^{-3}$ mol/g. Să se calculeze concentrația substanței în soluție, dacă $K = 25$ L/mol. Determinați masa (în g) a substanței per un gram de adsorbant, dacă $M = 116$ g/mol.
30. În studiul adsorbției ofloxacinei din soluție apoasă pe tripol s-a stabilit că la concentrația de echilibru a preparatului 120 mg/L, adsorbția este egală cu 57 mg/g. Să se calculeze constanta $1/n$ din izoterma de adsorbție Freundlich, dacă $\beta = 14,79$ mg/g.
31. Utilizând datele studiului adsorbției alcoolului izoamilic pe cărbune acitvat, să se determine constantele din izotermele de adsorbție Langmuir și Ferundlich. Să se verifice care dintre modele (Langmuir sau Freundlich) descrie mai bine procesul de adsorbție.

C , mol/L	0,005	0,01	0,02	0,03	0,05
a , mol/kg	0,65	1,00	1,50	1,90	2,40

32. În Tabel sunt prezentate datele experimentale obținute în studiul adsorbției colorantului albastru de metilen pe un adsorbant macroporos:

C , mmol/L	0,01	0,05	0,22	0,50	0,64	1,00
a , mmol/g	0,12	0,15	0,20	0,22	0,23	0,25

Să se determine constantele din izotermele de adsorbție Langmuir și Freundlich. Să se verifice care dintre modele – Langmuir sau Freundlich – descrie mai bine procesul de adsorbție.

33. În Tabel sunt prezentate datele studiului adsorbției acidului lactic din soluții apoase pe un adsorbant carbonic la diferite temperaturi. Aplicând ecuația Langmuir, să se determine constantele din izoterma Langmuir.

1	10°C	C , mmol/L	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		a , mmol/g	0,10	0,22	0,27	0,28	0,29	0,30
2	20°C	C , mmol/L	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		a , mmol/g	0,09	0,21	0,26	0,27	0,28	0,28
3	30°C	C , mmol/L	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		a , mmol/g	0,09	0,18	0,23	0,25	0,25	0,26
4	50°C	C , mmol/L	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		a , mmol/g	0,08	0,14	0,16	0,16	0,16	0,16
5	60°C	C , mmol/L	0,10	0,21	0,33	0,45	0,55	0,68
		a , mmol/g	0,06	0,11	0,14	0,15	0,15	0,15

4. OBȚINEREA SOLUȚIILOR COLOIDALE. STRUCTURA MICELELOR SOLURILOR LIOFOBE

4.1. Considerații teoretice

După dimensiunea particulelor fazei disperse, soluțiile coloidale ocupă un loc intermediar între soluțiile moleculare (reale) și sistemele de dispersie mai grosieră. Prin urmare, soluțiile coloidale pot fi obținute prin condensarea moleculelor sau ionilor, sau prin dispersarea particulelor mai mari.

Soluțiile coloidale pot fi obținute prin următoarele metode:

- 1) metode de condensare;
- 2) metode de dispersare;
- 3) peptizare.

Pentru a obține o soluție coloidală, este necesar să se satisfacă următoarele condiții:

- fazele trebuie să fie puțin solubile una în alta;
- prezența stabilizatorului în sistem (stabilizatorul se introduce suplimentar în sistem sau se formează în timpul procesului, sau servește unul din componenții sistemului).

Obținerea soluțiilor coloidale prin metode de dispersare poate fi realizată prin dispersare mecanică, cu ultrasunet sau la aplicarea arcului electric. În continuare, vom examina obținerea soluțiilor coloidale prin metode de condensare și prin peptizare.

Metode de condensare

Conform ideii lui P.P. Fon Veimarn, formarea sistemului coloidal prin condensare reprezintă un proces de cristalizare, iar particulele ce se formează reprezintă cristale foarte mici.

Formarea cristalelor decurge prin următoarele etape:

- 1) formarea centrilor (germenilor) de cristalizare în soluția suprasaturată (suprasaturarea poate să apară în urma reacției chimice ce duce la formarea substanței greu solubile, la răcire, la înlocuirea solventului etc.);
- 2) creșterea centrilor de cristalizare cu formarea cristalelor mai mari.

Metodele de condensare se divizează în:

- 1) condensare fizică;
- 2) condensare chimică.

Metode de condensare fizică

1) *Condensarea directă* – are loc la condensarea vaporilor metalelor (Cu, Ag, Pt, Au etc.) sau nemetalelor (S, Se) în apă. În acest caz, rolul stabilizatorilor îl joacă formele oxidate ale acestor substanțe ce se formează la contactul cu aerul.

2) Înlocuirea solventului – la soluția reală a unui compus se adaugă un solvent în care acest compus este greu solubil. Rolul stabilizatorului îl joacă formele oxidate ale compusului dat.

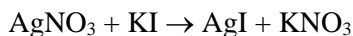
Metode de condensare chimică. Structura micelilor

Soluțiile coloidale se obțin în urma decurgerii reacțiilor chimice (de schimb, de oxido-reducere, de hidroliză) în condiția că:

- unul dintre produși de reacție reprezintă substanță greu solubilă;
- unul dintre reactanți (electroliți) este într-un exces față de altul (comparativ cu cantitatea acestei substanțe în conformitate cu cantitatea corespunzătoare în ecuația stoechiometrică a reacției); acest reactant joacă rolul stabilizatorului.

Unitatea structurală a unei soluții coloidale liofobe reprezintă micela. Micela este o formațiune sferică constituită dintr-un număr mare de molecule și ioni.

Vom exemplifica formarea micelii soluției coloidale de iodură de argint ce se obține prin reacția de schimb:



în exces de KI.

Un număr oarecare (m) de molecule de AgI ce formează faza solidă se agregă și formează un agregat solid (cristal). Conform regulii Paneth-Fajans, pe suprafața unui cristal din soluție se pot adsorbi ioni ce sunt capabili să completeze rețeaua cristalină a agregatului (ioni identici sau izomorfi cu unul din ionii ce formează rețeaua cristalină a agregatului).

Prin urmare, conform acestei reguli, pe suprafața agregatului de AgI se vor adsorbi ionii de I⁻ (se numesc ioni determinanți de potențial), astfel încât suprafața sa devine încărcată cu sarcină electrică negativă. Agregatul de AgI cu ionii de I⁻ adsorbiți pe suprafața sa formează nucleu. Ionii de K⁺ situați în mediul de dispersie lichid în apropierea suprafeței solide a agregatului, ce posedă sarcină opusă (se numesc contraioni) se vor atrage de suprafața negativă a agregatului. O parte de contraioni, care sunt situați la o distanță mai mică, se vor atrage mai puternic de suprafața agregatului datorită forțelor de atracție electrostatică și forțelor de adsorbție, formând un strat mai dens de contraioni (strat de adsorbție). Nucleul cu contraionii din stratul de adsorbție formează granula sau particula coloidală. Numărul de contraioni de K⁺ din stratul de adsorbție nu este suficient ca să compenseze sarcina negativă a suprafeței agregatului de AgI, astfel încât particula coloidală este încărcată cu sarcină negativă. Pentru a compensa această sarcină negativă, un număr oarecare de contraioni de K⁺ situați la distanțe mai mari se vor atrage mai slab de suprafața agregatului și datorită agitării termice se va forma un strat mai difuz (stratul de difuzie). Astfel, are loc formarea micelii a cărei sarcină este nulă. În Figura 4.1 este prezentată schematic micela solului de AgI obținut în exces de KI.

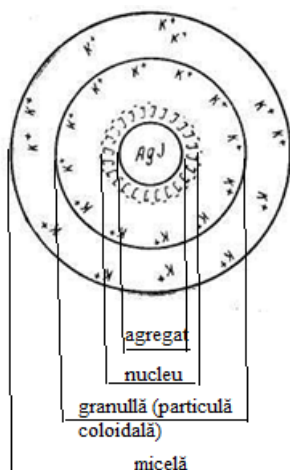
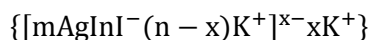


Fig. 4.1. Micela solului de AgI obținut prin reacția dintre AgNO₃ și KI în exces de KI

Schematic, structura micelii poate fi redată cu ajutorul formulei. De exemplu, pentru cazul discutat, formula micelii solului de AgI este următoarea:



Părțile componente ale micelii solului dat:

mAgI – agregat;

mAgInI⁻ – nucleu;

[mAgInI⁻(n-x)K⁺]^{x+} – granulă sau particulă coloidală;

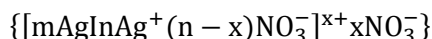
{[mAgInI⁻(n-x)K⁺]^{x+} nK⁺} – micelă.

nI⁻ – ionii determinanți de potențial;

(n-x)K⁺ – contraionii din stratul de adsorbție;

xK⁺ – contraionii din stratul de difuzie.

În cazul în care solul de AgI se obține prin aceeași reacție, dar în exces de AgNO₃, ionii determinanți de potențial ce se vor adsorbi pe suprafața agregatului de AgI vor fi ionii de Ag⁺, iar ionii NO₃⁻ vor fi contraioni. În acest caz, particula coloidală are sarcină pozitivă. Formula micelii poate fi prezentată în felul următor:



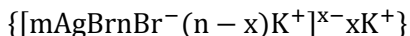
Obținerea soluțiilor coloidale prin peptizare

În cazul peptizării, are loc dezagregarea aglomeratelor de particule ale solului coagulat (coagularea – proces de aglomerare a particulelor coloidale sub influența anumitor factori cu formarea unor particule din ce în ce mai mari, ceea ce până la urmă duce la separarea fazelor).

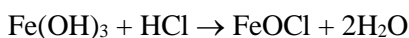
Se disting câteva tipuri de peptizare:

1) Peptizare prin spălarea sedimentului cu solvent – sedimentul format în urma coagulării se spală pe filtru cu apă distilată, având loc dezagregarea particulelor. În acest caz, are loc spălarea electrolitului ce a provocat coagularea.

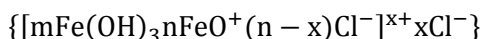
2) Peptizare cu electroliți – sedimentul format în urma coagulării mai întâi se spală pe filtru cu o cantitate mică de apă distilată, după care se tratează cu soluție de electrolit ce conține ioni determinanți de potențial capabili să completeze rețeaua cristalină a fazei solide, astfel având loc formarea micelilor. De exemplu, la sedimentul format în urma coagulării solului de AgBr se adaugă soluție de KBr. Se formează soluție coloidală cu formula micelilor:



3) Peptizare chimică – la sedimentul format în urma coagulării unui sol se adaugă soluție de un electrolit care poate interacționa cu el, având loc formarea stabilizatorului. De exemplu, la sedimentul format în urma coagulării solului de Fe(OH)₃, se adaugă soluție de HCl (insuficientă pentru a dizolva total Fe(OH)₃). În acest caz, are loc reacția:

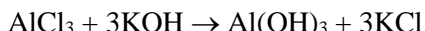


FeOCl format joacă rolul stabilizatorului, având loc formarea soluției coloidale. Formula micelii solului ce se obține este următoarea:



4.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. Soluția coloidală a Al(OH)₃ este obținută în urma reacției:

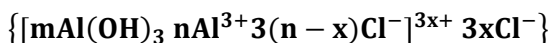


Să se scrie formula micelii solului obținut în cazul în care soluția coloidală se obține: a) în exces de AlCl₃; b) în exces de KOH. Să se indice părțile componente ale micelii, ionii determinanți de potențial, contraionii din stratul de adsorbție și contraionii din stratul de difuzie.

Rezolvare:

a) Agregatul (cristalul solid) va fi format din moleculele Al(OH)₃ (substanță greu solubilă). Solul dat se obține în exces de AlCl₃ (electrolitul dat disociază cu formarea ionilor Al³⁺ și Cl⁻). Pe suprafața agregatului din soluție conform regulii Paneth-Fajans se vor adsorbi acei ioni care sunt capabili să completeze rețeaua cristalină a agregatului (a Al(OH)₃) – adică ionii care sunt identici cu unul din ionii rețelei cristaline a Al(OH)₃. Deci, se vor adsorbi ionii de Al³⁺. Suprafața cristalului solid se va încărca pozitiv, iar ionii de Cl⁻ (contraionii) se vor atrage electrostatic de suprafața solidă încărcată pozitiv. O parte de ioni de Cl⁻ se vor atrage mai puternic și vor forma un strat mai dens de contraioni (stratul de adsorbție), iar restul ionilor de Cl⁻ se vor atrage mai slab și vor forma un strat mai difuz (stratul de difuzie).

Formula micelii:



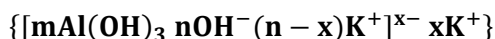
Părțile componente ale micelii:

mAl(OH)₃ – agregat;

$m\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ nAl}^{3+}$ – nucleu;
 $[\text{mAl}(\text{OH})_3 \text{ nAl}^{3+} 3(\text{n} - \text{x})\text{Cl}^-]^{3\text{x}+}$ – granulă sau particulă coloidală;
 $\{\text{[mCr}(\text{OH})_3 \text{ nAl}^{3+} 3(\text{n} - \text{x})\text{Cl}^-]^{3\text{x}+} 3\text{xCl}^-\}$ – micelă;
 nAl^{3+} – ioni determinanți de potențial;
 $3(\text{n} - \text{x})\text{Cl}^-$ – contraionii din stratul de adsorbție;
 3xCl^- – contraionii din stratul de difuzie.

b) Agregatul (cristalul solid) va fi format din moleculele $\text{Al}(\text{OH})_3$ (substanță greu solubilă). În cazul în care solul se obține în exces de KOH , care disociază cu formarea ionilor K^+ și OH^- , pe suprafața agregatului, conform regulii Paneth-Fajans se vor adsorbi ionii de OH^- . Suprafața cristalului solid se va încărca negativ, iar ionii de K^+ (contraionii) se vor atrage de suprafața solidă încărcată negativ.

Formula micelii:



Părțile componente ale micelii:

$m\text{Al}(\text{OH})_3$ – agregat;
 $m\text{Al}(\text{OH})_3 \text{ nOH}^-$ – nucleu;
 $[\text{mAl}(\text{OH})_3 \text{ nOH}^-(\text{n} - \text{x})\text{K}^+]^{\text{x}-}$ – granulă sau particulă coloidală;
 $\{\text{[mAl}(\text{OH})_3 \text{ nOH}^-(\text{n} - \text{x})\text{K}^+]^{\text{x}-} \text{ xK}^+\}$ – micelă;
 nOH^- – ioni determinanți de potențial;
 $(\text{n} - \text{x})\text{K}^+$ – contraionii din stratul de adsorbție;
 3xK^+ – contraionii din stratul de difuzie.

Exemplul 2. Soluția coloidală de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ s-a obținut la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de 0,002 M NiSO_4 și 0,002 M NaOH . Care dintre electroliți a fost luat în exces? Să se argumenteze răspunsul prin calcule. Să se scrie formula micelii solului obținut.

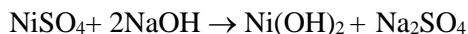
Se dă:

$V(\text{NiSO}_4) = V(\text{NaOH});$
 $C(\text{NiSO}_4) = 0,002 \text{ M};$
 $C(\text{NaOH}) = 0,002 \text{ M}$

Formula micelii - ?

Rezolvare:

Solul a fost obținut în urma reacției:



Pentru a scrie formula micelii, trebuie să determinăm care dintre reactanți este în exces.

Considerăm că volumele ambilor soluții sunt egale cu 1 L. Deoarece $n = C \cdot V$, prin urmare, numărul de mol al reactanților este egal cu

$$n(\text{NiSO}_4) = n(\text{NaOH}) = 0,002 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 1\text{L} = 0,002 \text{ mol}$$

Conform ecuației stoichiometrice a reacției, interacționează 1 mol de NiSO_4 și 2 mol de NaOH . Conform condiției sunt 0,002 mol NiSO_4 și 0,002 mol NaOH .

Calculăm rapoartele:

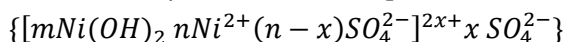
$$\frac{0,002 \text{ mol NiSO}_4}{1 \text{ mol NiSO}_4} = 0,002$$

$$\frac{0,002 \text{ NaOH}}{2 \text{ mol NaOH}} = 0,001$$

Comparăm valorile acestor rapoarte:

$$\frac{0,002 \text{ mol NiSO}_4}{1 \text{ mol NiSO}_4} > \frac{0,002 \text{ NaOH}}{2 \text{ mol NaOH}}$$

Prin urmare, NiSO₄ este în exces și formula miclei poate fi scrisă în felul următor:



Exemplul 3. Soluția coloidală de CaCO₃ s-a obținut la amestecarea a 10 mL soluție 0,09 M CaCl₂ și 25 mL soluție 0,05 M Na₂CO₃. Să se scrie formula miclei solului obținut.

Se dă:

$$V(\text{CaCl}_2) = 10 \text{ mL};$$

$$V(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 25 \text{ mL};$$

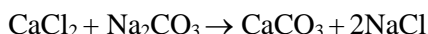
$$C(\text{CaCl}_2) = 0,09 \text{ M};$$

$$C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ M}$$

Formula miclei - ?

Rezolvare:

Solul a fost obținut în urma reacției:



Pentru a scrie formula miclei, trebuie să cunoaștem care dintre reactanți este în exces.

Calculăm numărul de mol al fiecărui reactant.

$$n = C \cdot V$$

$$n(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0,05 \text{ mol/L} \cdot 0,025 \text{ L} = 1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol};$$

$$n(\text{CaCl}_2) = 0,09 \text{ mol/L} \cdot 0,01 \text{ L} = 9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}.$$

Metoda 1

Conform ecuației stoichiometrice a reacției, interacționează cantități echimolare de CaCl₂ și Na₂CO₃, adică

$$n(\text{CaCl}_2) = n(\text{Na}_2\text{CO}_3)$$

Conform condiției $n(\text{Na}_2\text{CO}_3) > n(\text{CaCl}_2)$. Deci, Na₂CO₃ este în exces și va servi ca stabilizator pentru acest sol.

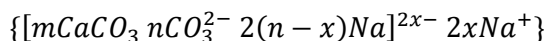
Metoda 2

Calculăm raporturile dintre cantitatea de substanță a fiecărui reactant calculată și cantitatea de substanță conform ecuației stoichiometrice a reacției (similar cu problema 2):

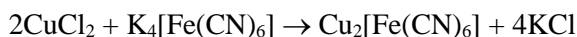
$$\frac{1,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}}{1 \text{ mol}} > \frac{9 \cdot 10^{-4} \text{ mol}}{1 \text{ mol}}$$

Deci, Na₂CO₃ este în exces.

Formula miclei:



Exemplul 4. Hidrosolul de Cu₂[Fe(CN)₆] se obține prin reacția:

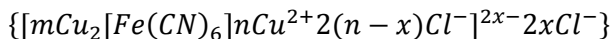


Care dintre electroliți a fost luat în exces, dacă la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre catod? Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula miclei solului de $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$.

Rezolvare:

Fenomenul de *electroforeză* reprezintă deplasarea fazei solide (particulelor coloidale) spre unul din electrozi în câmp electric continuu (despre acest fenomen se discută în Capitolul 7).

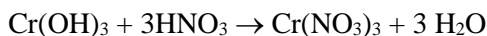
Deoarece particulele coloidale ale solului de $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ la electroforeză se deplasează spre catod (electrodul negativ), prin urmare, particulele coloidale ale acestui sol sunt încărcate cu sarcină pozitivă. Și poate fi spus că ionii determinanți de potențial, de asemenea, sunt pozitivi, adică sunt cationi. Dintre cationii Cu^{2+} și K^+ (din moleculele reactanților), doar cationii Cu^{2+} sunt capabili să completeze rețeaua cristalină a fazei solide (a $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$), adică doar ei pot să se adsoarbă pe suprafața fazei solide și vor fi ioni determinanți de potențial, iar ionii de Cl^- vor fi contraioni. Prin urmare, la obținerea acestui sol, CuCl_2 a fost în exces. Așadar, formula miclei solului dat este:



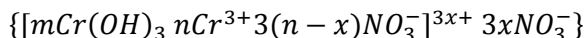
Exemplul 5. Precipitatul de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ proaspăt coagulat a fost spălat pe filtru cu o cantitate mică de apă distilată după care a fost tratat cu o cantitate de soluție de HNO_3 insuficientă pentru dizolvarea totală a sedimentului. A avut loc formarea soluției coloidale de $\text{Cr}(\text{OH})_3$. Să se scrie formula miclei solului obținut. Care este sarcina particulei coloidale? Prin ce metodă s-a obținut soluția coloidală.

Rezolvare:

La tratarea precipitatului de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ cu soluția de HNO_3 are loc reacția:



$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ format în urma reacției servește ca stabilizator pentru soluția coloidală de $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ce se formează. Adică în acest caz ionii Cr^{3+} se vor adsorbi pe suprafața $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (fazei solide) și vor fi ionii determinanți de potențial, iar ionii NO_3^- vor fi contraioni. Formula miclei solului format:



Particula coloidală a solului format va avea sarcină pozitivă. Soluția coloidală dată a fost obținută prin metoda de peptizare chimică.

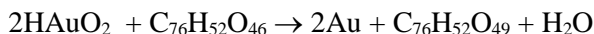
4.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. Să se scrie ecuația reacției ce are loc între A și B la formarea solului C. Să se scrie formula micelui solului C, dacă compusul A este în exces. Ce sarcină are particula coloidală? Să se indice părțile componente ale micelui, ionii determinanți de potențial, contraionii din stratul de adsorbție și din stratul de difuzie.

Nr. variantei	A (exces)	B	C
1	Mg(NO ₃) ₂	NaOH	Mg(OH) ₂
2	ZnSO ₄	BaCl ₂	BaSO ₄
3	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S
4	Al ₂ (SO ₄) ₃	KOH	Al(OH) ₃

2. Hidrosolul de sulfat de bariu se obține la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de Ba(NO₃)₂ și H₂SO₄. Care dintre electroliți este în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod? Argumentați răspunsul. Să se scrie formula micelui solului obținut.
3. Să se scrie formulele micelilor solului de Al(OH)₃, stabilizat cu AlCl₃ și solului de SiO₂ stabilizat cu H₂SiO₃.
4. Solul de hidroxid de fier (III) este obținut prin hidroliza clorurii de fier (III). Să se scrie formula micelui solului dat, dacă rolul stabilizatorului îl joacă FeOCl. Care este sarcina particulei coloidale?
5. Particulele de SiO₂ în apă se încarcă cu sarcină electrică, ceea ce este cauzat de disocierea H₂SiO₃, care se formează în urma interacțiunii moleculelor de SiO₂ superficiale cu apa. Să se scrie formula micelui solului dat.
6. Solul de AgI este obținut la amestecarea 8 mL soluție apoasă de 0,05 M KI și 10 mL soluție de 0,02 M AgNO₃. Să se scrie formula micelui solului format. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale.
7. Solul de aur se obține prin reducerea dihidratului oxidului de Au(III) cu tanin conform reacției:



Să se determine care este semnul sarcinii particulei coloidale acestui sol, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod. Să se scrie formula micelui solului dat.

8. Solul de „albastru de Berlin” Fe₄[Fe(CN)₆]₃ este obținut în urma amestecării volumelor egale ale soluțiilor de K₄[Fe(CN)₆] și FeCl₃. Care dintre electroliți este luat în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre catod. Argumentați răspunsul. Să se scrie formula micelui solului dat.

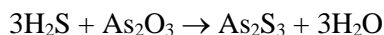
9. Solul de AgI este obținut la amestecarea lentă a 15 mL soluție de AgNO₃ cu partea de masă 0,2 % cu 20,0 mL soluție 0,01 M de KI. Să se scrie formula miclei solului obținut. Care este sarcina particulei coloidale? Se consideră că densitatea soluției de AgNO₃ este egală cu 1 g/cm³.
10. Să se determine ce volum al soluției de 0,005 M AgNO₃ este necesar a adăuga la 20,0 mL soluție de 0,015 M KI pentru a obține un sol de iodură de argint cu particule coloidale încărcate cu sarcină electrică pozitivă. Să se scrie formula miclei solului obținut.
11. Solul de sulfură de arseniu As₂S₃ se obține în urma reacției dintre H₂S și As₂S₃. Să se scrie ecuația reacției. Să se scrie formula micelului solului dat, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod.
12. Solul de MnS este obținut la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de MnCl₂ și Na₂S. Care dintre electroliți a fost luat în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod. Argumentați răspunsul. Să se scrie formula miclei solului dat.
13. Soluția coloidală de Bi₂S₃ se obține la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de H₂S de concentrație 0,002 M și Bi(OH)₃ de aceeași concentrație. Să se scrie formula miclei solului obținut. Argumentați răspunsul prin calcule.
14. Precipitatul de ZnS proaspăt coagulat a fost spălat pe filtru cu o cantitate mică de apă distilată, după care tratat cu soluția de ZnCl₂. Ca urmare, a avut loc formarea soluției coloidale de ZnS. Să se scrie formula miclei solului obținut. Prin ce metodă a fost obținut acest sol?
15. Precipitatul de PbS obținut la coagularea solului de PbS a fost spălat pe filtru cu o cantitate mică de apă distilată, după care tratat cu soluția de CH₃COOPb. Ca rezultat, a avut loc formarea soluției coloidale de PbS. Să se scrie formula miclei solului obținut, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre catod. Prin ce metodă a fost obținută soluția coloidală?
16. Să se scrie formula miclei hidrosolului de AgBr obținut la amestecarea soluției diluate de AgNO₃ cu soluția concentrată de KBr (acest electrolit fiind în exces). Cum se modifică structura miclei, dacă hidrosolul de AgBr este obținut prin amestecarea soluției foarte diluată de KBr cu soluția concentrată de AgNO₃?

Sarcini pentru lucrul individual

1. Să se scrie ecuația reacției ce are loc între A și B la formarea solului C. Să se scrie formula miclei solului C, dacă compusul A este în exces. Ce sarcină are particula coloidală? Să se indice părțile componente ale miclei, ionii determinanți de potențial, contraionii din stratul de adsorbție și din stratul de difuzie.

Nr. variantei	A (exces)	B	C
1	ZnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	ZnS
2	Mg(OH) ₂	H ₃ PO ₄	Mg ₃ (PO ₄) ₂
3	Pb(NO ₃) ₂	KI	PbI ₂
4	CdCl ₂	H ₂ S	CdS

2. Pentru a obține solul de AgCl, s-au amestecat 10 mL soluție de KCl 0,02 M și 100 mL soluție de AgNO₃ 0,05 M. Să se scrie formula miclei solului obținut. Care este sarcina particulei coloidale?
3. Hidrosolul de hidroxid de aluminiu se obține la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de AlCl₃ și NaOH. Care dintre electroliți este în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre catod? Argumentați răspunsul. Să se scrie formula miclei solului obținut.
4. Hidrosolul de HgS este obținut la barbotarea apei în care se află HgO cu H₂S. Să se scrie ecuația reacției ce duce la formarea acestui sol și să se prezinte formula miclei, dacă rolul stabilizatorului îl joacă H₂S. Care este semnul sarcinii particulei coloidale?
5. Solul de MnO₂ este stabilizat de KMnO₄. Să se scrie formula miclei solului, să se determine sarcina particulei coloidale.
6. Solul de sulfură de arseniu As₂S₃ se obține în urma reacției:



- Să se scrie formula miclei solului, dacă acesta este stabilizat de H₂S. Care este sarcina particulei coloidale?
7. Solul de hidroxid de fier(III) se obține la adăugarea a 15 mL soluție de FeCl₃ cu partea de masă egală cu 2% la 85 mL de apă distilată ce fierbe. Să se scrie formulele posibile ale miclelor solului de Fe(OH)₃, ținând cont că în timpul formării solului în soluție pot fi prezenți ionii: Fe³⁺, FeOH⁺, H⁺, Cl⁻. Să se determine sarcina particulei coloidale.
 8. Solul de „albastru de Berlin” Fe₄[Fe(CN)₆]₃ este obținut în urma amestecării volumelor egale ale soluțiilor de K₄[Fe(CN)₆] și FeCl₃. Care dintre electroliți este luat în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod. Argumentați răspunsul. Să se scrie formula miclei solului dat.

9. Solul de hidroxid de aluminiu este obținut în urma amestecării volumelor egale ale soluțiilor de AlCl_3 și KOH . Care dintre electroliți este luat în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod. Argumentați răspunsul. Să se scrie formula miclei solului dat.
10. Solul de bromură de argint se obține la amestecarea a 25,0 mL soluție de 0,008 M KBr și 18,0 mL soluție de 0,0096 M AgNO_3 . Să se determine sarcina particulei coloidale și să se scrie formula miclei solului dat.
11. Precipitatul de hidroxid de aluminiu proaspăt precipitat a fost tratat cu o cantitate mică de acid clorhidric, insuficientă pentru dizolvarea completă a precipitatului. Ca urmare, a avut loc formarea solului de $\text{Al}(\text{OH})_3$. Să se scrie formula miclei solului obținut, luând în considerație că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre catod. Prin ce metodă se obține acest sol?
12. Hidrosolul de aur metalic se poate obține prin reducerea auratului de potasiu KAuO_2 cu formaldehidă. Auratul de potasiu servește drept stabilizator al acestui sol. Să se scrie formula miclei solului dat. Care este semnul sarcinii particulei coloidale?
13. Soluția coloidală de BaSO_4 se obține la amestecarea a 20 mL soluție 0,015 M $\text{Ba}(\text{OH})_2$ și 15 mL soluție 0,03 M H_2SO_4 . Să se scrie formula miclei solului obținut. Argumentați răspunsul prin calcule.
14. Solul de CaSO_4 este obținut la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de CaCl_2 și Na_2SO_4 . Care dintre electroliți a fost luat în exces, dacă se cunoaște că la electroforeză particulele coloidale se deplasează spre anod. Argumentați răspunsul. Să se scrie formula miclei solului format.
15. Soluția coloidală de $\text{Fe}(\text{OH})_2$ se obține la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de 0,001 M FeSO_4 și 0,001 M NaOH . Să se scrie formula miclei solului obținut. Argumentați răspunsul prin calcule corespunzătoare.

5. PROPRIETĂȚILE MOLECULAR-CINETICE ALE SISTEMELOR DISPERSE. ECHILIBRU DE SEDIMENTARE

5.1. Considerații teoretice

Proprietățile molecular-cinetice sunt determinate de mișcarea continuă a moleculelor și atomilor. Sistemele coloidale manifestă proprietăți molecular-cinetice, fiecare dintre acestea fiind caracterizată de o anumită mărime (Tab. 5.1).

Tabelul 5.1. Proprietățile molecular-cinetice ale sistemelor disperse și mărimile cantitative care le caracterizează

Proprietăți molecular-cinetice determinate de mișcarea			
particulelor fazei disperse sub acțiunea			moleculelor mediului de dispersie
moleculelor mediului de dispersie	gradientului de concentrație	forței gravitaționale	prin membrana semipermeabilă la diferență de concentrații
Mișcarea browniană	Difuzia	Sedimentarea	Osmoza
Deplasarea pătratică medie ($\overline{\Delta^2}$)	Factorul de difuzie (D)	Viteza de sedimentare (u)	Presiunea osmotică (Π)

Mișcarea browniană

Brown (botanist englez) în 1828 a observat sub microscop că în suspensia apoasă a polenului de flori și a sporilor de ferigă are loc mișcarea haotică și continuă a particulelor polenului sau sporilor. Mai târziu a fost stabilit că acest fenomen este caracteristic pentru diferite sisteme disperse. Fenomenul a fost numit *mișcare browniană*.

În 1888 Gouy și în 1900 Exner au presupus că mișcarea browniană are o natură molecular-cinetică și este o consecință a agitării termice a moleculelor mediului de dispersie. Aceasta a fost confirmat teoretic de Einstein și Smoluchowski și experimental de lucrările lui Swedberg și Perrin.

Mișcarea browniană a particulelor mediului de dispersie are loc în urma ciocnirilor haotice din partea moleculelor mediului de dispersie ce suferă agitare termică. Numărul loviturilor este foarte mare și diferit din diferite direcții (Fig. 5.1, a). Dacă particula fazei disperse este suficient de mică (cu diametrul $d < 5\mu\text{m}$), ea capătă impulsuri periodice și se mișcă după o traiectorie foarte complexă (Fig. 5.1, b).

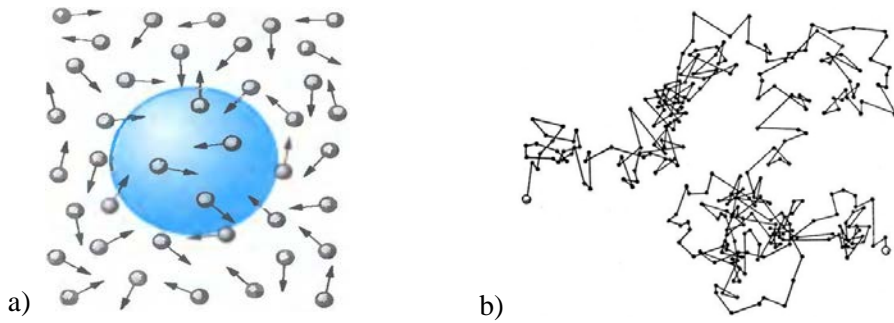


Fig. 5.1. a) Direcția ciocnirilor particulei din partea moleculelor mediului de dispersie; b) mișcarea browniană a particulelor de gummigut în apă (prin puncte sunt notate pozițiile succesive ale particulei peste fiecare 30 s; observațiile au fost făcute de J. Perrin cu ajutorul unui microscop cu mărire de cca 3000 de ori) (<https://www.booksite.ru/fulltext/1/001/008/001/503.htm>)

Cu cât mai mare este dimensiunea particulei și masa ei, cu atât mai mare este inerția ei și probabilitatea compensării loviturilor din partea moleculelor mediului de dispersie crește, astfel încât particula nu mai suferă mișcare browniană, ci vibrează în jurul centrului său de greutate. În cazul în care diametrul particulelor este mai mare de 5 μm , acestea nu suferă mișcare browniană.

O particulă coloidală își modifică direcția mișcării foarte frecvent (de circa 10^{20} ori într-o secundă) și este imposibil de a determina distanța reală a deplasării particulei. Se determină proiecția orizontală (Δ) a deplasării particulei pe axa OX într-un interval de timp (Fig. 5.2).

Pentru caracterizarea mișcării browniene, se utilizează deplasarea orizontală pătratică medie:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\overline{\Delta^2}} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}}, \quad (5.1)$$

unde $\Delta_1, \Delta_2, \dots, \Delta_n$ – proiecțiile orizontale (pe axa OX) ale deplasărilor particulei într-un interval de timp dat; n – numărul de proiecții.

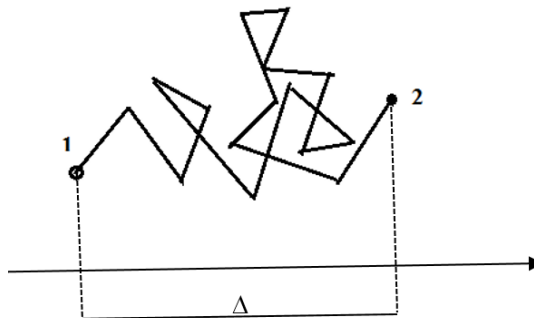


Fig. 5.2. Proiecția orizontală (Δ) a deplasării particulei

Difuzia. Ecuația Einstein și ecuația Einstein-Smoluchowski

Difuzia reprezintă fenomenul spontan de egalare a concentrației atomilor, moleculelor, ionilor determinat de mișcarea termică a lor. Fenomenul este determinat de tendința sistemului de a egala potențialele chimice ale componentului în diferite puncte ale acestuia.

Difuzia este caracterizată de fluxul de difuzie, i_d :

$$i_d = \frac{dn}{S d\tau}, \quad (5.2)$$

unde dn – cantitatea de substanță difuzată în timpul $d\tau$, S – suprafața secțiunii transversale prin care are loc difuzia.

Conform primei legi a lui Fick:

$$i_d = -D \frac{dC}{dx}, \quad (5.3)$$

unde $\frac{dC}{dx}$ – gradientul concentrației (modificarea concentrației la distanța x); D – factorul de difuzie.

Egalăm ecuațiile (5.2) și (5.3):

$$\frac{dn}{S d\tau} = -D \frac{dC}{dx}, \quad (5.4)$$

Din ecuația (5.4) rezultă:

$$dn = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S \cdot d\tau \quad (5.5)$$

sau

$$n = -D \cdot \frac{dC}{dx} \cdot S \cdot \tau \quad (5.6)$$

În cazul în care $S = 1$, $\tau = 1$ și $\frac{dC}{dx} = -1$, $n = D$, adică factorul de difuzie este egal cu cantitatea de substanță difuzată.

Einstein a obținut ecuația pentru factorul de difuzie:

$$D = \frac{kT}{B} = \frac{RT}{N_A B}, \quad (5.7) \text{ ecuația Einstein}$$

unde k – constanta lui Boltzmann ($k = 1,38 \cdot 10^{-23}$ J/K); T – temperatura (K); B – factorul de frecare ($\text{J}\cdot\text{s}/\text{m}^2$); R – constanta universală a gazelor; N_A – numărul lui Avogadro.

Pentru particule sferice:

$$B = 6 \pi \cdot \eta \cdot r, \quad (5.8)$$

unde η – vâscozitatea mediului (Pa·s), r – raza particulei (m).

Introducând ecuația (5.8) în (5.7), se obține:

$$D = \frac{kT}{6 \pi \cdot \eta \cdot r} = \frac{RT}{6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A} \quad (5.9) \text{ ecuația Einstein}$$

Unitățile de măsură a D în SI – m^2/s .

Din ecuația (5.9), rezultă că factorul de difuzie crește cu creșterea temperaturii mediului și scade cu creșterea vâscozității mediului și raza particulei. De aceea difuzia în sistemele coloidale are loc mult mai lent decât în soluțiile reale.

Cunoscând factorul de difuzie, poate fi determinată raza particulelor:

$$r = \frac{kT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D} = \frac{RT}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D \cdot N_A}, \quad (5.10)$$

și masa molară a substanțelor:

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_A, \quad (5.11)$$

unde ρ – densitatea substanței (kg/m^3); r – raza moleculei (m).

În soluții moleculare difuzia este determinată de agitarea termică a moleculelor. În soluții coloidale difuzia este determinată de mișcarea browniană a particulelor coloidale. Prin urmare, trebuie să existe o legătură între $\bar{\Delta}$ și D . Această relație a fost dedusă de Einstein (1905) și Smoluchowski (1906):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}, \quad (5.12) \quad \text{ecuația Einstein – Smoluchowski}$$

unde τ – timpul în care are loc difuzia (s).

Introducând în ecuația (5.12) ecuația (5.9), se obține:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{kT\tau}{3\pi\eta r}} = \sqrt{\frac{RT\tau}{3\pi\eta r N_A}} \quad (5.13)$$

Osmoza. Presiunea osmotică a sistemelor coloidale

Osmoza reprezintă fenomenul spontan de difuzie a moleculelor solventului printr-o membrană semipermeabilă în cazul diferenței concentrației soluțiilor pe ambele părți ale membranei din soluție de concentrație mai mică în soluție de concentrație mai mare.

Osmoza este caracterizată de presiunea osmotică care este egală cu presiunea necesară pentru a sista osmoza. Pentru soluții diluate de neelectroliți (soluții ideale), conform legii van't Hoff, presiunea osmotică Π este egală:

$$\Pi = CRT, \quad (5.14)$$

unde C – concentrația molară a soluției (mol/m^3 în cazul în care se utilizează $R = 8,314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$ sau mol/L în cazul în care se utilizează $R = 0,082 \text{ L}\cdot\text{atm}/(\text{mol}\cdot\text{K})$).

Presiunea osmotică a soluțiilor coloidale diluate Π poate fi redată de o ecuație care are aceeași formă:

$$\Pi = CRT, \quad (5.15)$$

unde C – concentrația micelară (numărul de mol de particule a fazei disperse într-o unitate de volum al sistemului coloidal).

Concentrația micelară (molară) poate fi exprimată prin concentrația numerică ν (m^{-3}), care reprezintă numărul de moli de particule într-o unitate de volum al soluției:

$$C = \frac{\nu}{N_A}, \quad (5.16)$$

unde N_A – numărul lui Avogadro.

Introducând ecuația (5.16) în (5.15), se obține:

$$\Pi = \frac{\nu}{N_A} \cdot RT \quad (5.17)$$

Concentrația numerică este egală cu:

$$\nu = \frac{N}{V}, \quad (5.18)$$

unde N – numărul de particule ale fazei disperse; V – volumul soluției coloidale (m^3).

Numărul de particule ale fazei disperse poate fi prezentat ca:

$$N = \frac{m_{fd}}{m}, \quad (5.19)$$

unde m_{fd} – masa fazei disperse (kg); m – masa unei particule (kg).

Introducem ecuația (5.19) în (5.18):

$$\nu = \frac{m_{fd}}{m \cdot V}, \quad (5.20)$$

Notăm prin c concentrația masică sau gravimetrică (kg/m^3) a fazei disperse care este egală cu:

$$c = \frac{m_{fd}}{V} \quad (5.21)$$

Ținând cont de relația (5.21), ecuația (5.20) se transformă în:

$$\nu = \frac{c}{m} \quad (5.22)$$

Masa unei particule sferice este egală cu:

$$m = \rho \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi r^3, \quad (5.23)$$

unde ρ – densitatea fazei disperse; r – raza particulei fazei disperse.

Prin urmare,

$$\nu = \frac{c}{4 \cdot \rho \cdot \pi r^3} \quad (5.24)$$

Introducând ecuația (5.24) în ecuația (5.17), se obține:

$$\Pi = \frac{3 \cdot c}{4 \cdot \rho \cdot \pi r^3 \cdot N_A} \cdot RT \quad (5.25)$$

Conform ecuației (5.25), presiunea osmotică este invers proporțională cu r^3 și, prin urmare, presiunea osmotică a soluțiilor coloidale este mult mai mică decât cea a soluțiilor reale (moleculare).

În cazul în care forma particulelor este cubică, concentrația masică este egală cu:

$$\nu = \frac{c}{\rho \cdot l^3}, \quad (5.26)$$

unde l – lungimea laturii cubului (m).

Pentru presiunea osmotică, se poate scrie:

$$\Pi = \frac{c}{\rho \cdot l^3 \cdot N_A} \cdot RT \quad (5.27)$$

Așadar, în cazul sistemelor coloidale, concentrația numerică este mai mică comparativ cu soluțiile reale la aceeași concentrație masică, astfel încât presiunea osmotică a sistemelor coloidale este mai mică decât a soluțiilor reale. După cum cunoaștem, presiunea osmotică reprezintă una dintre proprietățile coligative ale soluțiilor care nu depind de natura substanței, ci sunt determinate de numărul de particule în sistem.

Presiunea osmotică a soluțiilor compușilor macromoleculari

Soluțiile compușilor macromoleculari ca și soluțiile coloidale posedă o presiune osmotică foarte mică comparativ cu soluțiile compușilor mici moleculari. Dar, chiar în cazul soluțiilor relativ diluate de compuși macromoleculari (CMM), valorile presiunii osmotice măsurate experimental sunt de obicei mai mari față de cele calculate cu ajutorul ecuației van't Hoff (Fig. 5.3). Această abatere este mai pronunțată în cazul polimerilor cu lanțuri macromoleculare lungi ce posedă o structură flexibilă. CMM cu lanțuri macromoleculare lungi și flexibile le este caracteristică forma segmentară a mișcării molecular-cinetice a macromoleculilor. Porțiunile (segmentele) macromoleculii situate la distanțe relativ mari una față de alta, practic, sunt independente în mișcarea lor termică, astfel încât comportarea unei macromolecule în soluție este similară cu cea a mai multor molecule mai mici sau câteva elemente cinetice independente.

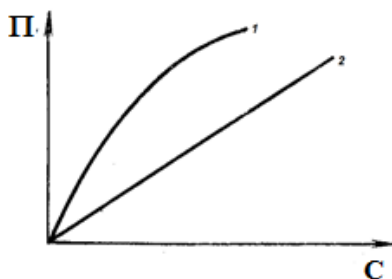


Fig. 5.3. Dependența schematică $\Pi = f(C)$ pentru soluții de CMM:
1 – în baza datelor experimentale; 2 – în baza datelor calculate

De aceea în cazul CMM se ține cont de forma macromoleculilor, flexibilitatea lor și afinitatea față de solvent. Dependența presiunii osmotice a soluțiilor CMM de concentrație este redată cu ajutorul ecuațiilor viriale de tipul:

$$\Pi = A \cdot c + B \cdot c^2 + D \cdot c^3 + \dots, \quad (5.28)$$

unde Π – presiunea osmotică (în Pa, sau atm): c – concentrația masică (în kg/m^3 sau g/L); A, B, D – primul, al doilea, al treilea etc. coeficient virial.

Pentru soluții diluate de polimeri, de obicei, se rețin primii doi termeni ai ecuației (5.28):

$$\Pi = A \cdot c + B \cdot c^2 \quad (5.29)$$

Ținând cont că primul coeficient virial este egal cu

$$A = \frac{RT}{M}, \quad (5.30)$$

unde M reprezintă masa molară a polimerului, ecuația (5.29) se transformă în:

$$\Pi = \frac{RT}{M} \cdot c + B \cdot c^2 \quad (5.31)$$

Cel de-al doilea coeficient virial B depinde de forma, flexibilitatea macromoleculii și intensitatea interacțiunilor polimer-solvent.

Împărțind ambele părți ale ecuației (5.31) la c se obține:

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + B \cdot c \quad (5.32)$$

Dacă în baza datelor experimentale se construiește dependența grafică $\frac{\Pi}{c} = f(c)$ (Fig. 5.4), conform ecuației (5.32) se obține o dreaptă cu pantă pozitivă. Din ordonata la origine se determină masa moleculară a polimerului, iar din panta dreptei – cel de-al doilea coeficient virial.

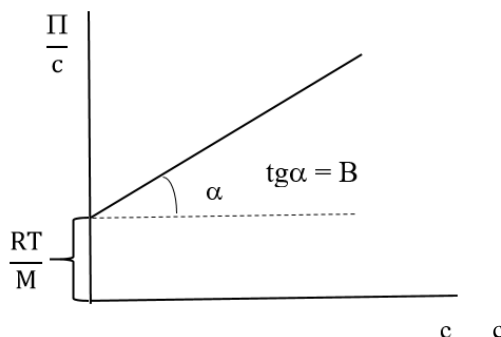


Fig. 5.4. Dependența $\frac{\Pi}{c} = f(c)$ pentru soluție de CMM

La concentrații mici ale polimerului și în cazul în care macromoleculile sunt izodiametrice, adică posedă formă de globule sferice (de ex., hemoglobina), cel de-al doilea coeficient virial este egal cu $B \approx 0$ și ecuația (5.31) se reduce la ecuația van't Hoff:

$$\Pi = \frac{c \cdot RT}{M} \quad (5.33)$$

Metoda osmometrică reprezintă una dintre metodele de determinare a masei molare a polimerilor (cu ajutorul ei pot fi determinate masele molare în limitele 10^4 - 10^6).

Sedimentare. Echilibrul de sedimentare

Orice sistem dispers se caracterizează de un surplus al energiei libere datorită acumulării la suprafața fazei disperse a energiei libere superficiale, astfel încât sistemul dispers este, în principiu, termodinamic instabil. Adică, mai devreme sau mai târziu, are loc distrugerea acestui sistem și separarea fazelor. Vorbind despre stabilitatea termodinamică a unui sistem dispers, ea poate fi considerată o stabilitate termodinamică relativă care poate să persiste un timp anumit.

Stabilitatea relativă a sistemului dispers este determinată de stabilitatea agregativă și stabilitatea cinetică (de sedimentare). *Stabilitatea agregativă* reprezintă capacitatea sistemului de a menține dimensiunea particulelor fazei disperse constantă (adică caracterizează capacitatea sistemului de a se opune agregării particulelor). *Stabilitatea cinetică* (sau stabilitatea de sedimentare) reprezintă capacitatea sistemului de a menține o repartiție uniformă a particulelor fazei disperse în tot volumul sistemului (caracterizează capacitatea sistemului de a se opune acțiunii forței gravitaționale).

Particulele fazei disperse sedimentează în câmp gravitațional, dacă densitatea lor este mai mare decât densitatea mediului de dispersie. La sedimentare apare un gradient de concentrație după înălțime, astfel încât, dacă particulele fazei disperse suferă mișcare browniană, începe difuzia care are loc în direcția opusă acțiunii forței gravitaționale (în direcția concentrației mai mici). Comparând fluxul de sedimentare (i_s) și fluxul de difuzie (i_d), poate fi estimat ce proces predomină – sedimentarea sau difuzia.

Legea repartiției particulelor fazei disperse după înălțime poate fi stabilită considerând egalitatea fluxului de sedimentare și fluxului de difuzie, adică în condiția echilibrului de difuzie și sedimentare:

$$i_s = i_d \quad (5.34)$$

Fluxul de sedimentare este egal cu:

$$i_s = u \cdot C, \quad (5.35)$$

unde u – viteza de sedimentare; C – concentrația fazei disperse.

Forța ce provoacă sedimentarea F_s unei particule este egală cu forța câmpului gravitațional:

$$F_s = mg, \quad (5.36)$$

unde m – masa efectivă a particulei fazei disperse; g – accelerația gravitațională.

La sedimentarea particulei fazei disperse în mediu de dispersie acționează forța de frecare F_f orientată în direcția opusă:

$$F_f = B u, \quad (5.37)$$

unde B – factorul de frecare.

La stabilirea regimului staționar, când particula sedimentează cu o viteză constantă:

$$F_s = F_f \quad (5.38)$$

Adică

$$mg = Bu, \quad (5.39)$$

de unde

$$u = \frac{mg}{B} \quad (5.40)$$

Introducând ecuația (5.40) în relația (5.35), obținem:

$$i_s = \frac{mg}{B} \cdot C \quad (5.41)$$

Dacă introducem în ecuația (5.34) ecuațiile (5.3) și (5.41), obținem:

$$\frac{mg}{B} \cdot C = -D \frac{dC}{dx}, \quad (5.42)$$

din care

$$-\frac{dC}{C} = \frac{mg}{B \cdot D} dx \quad (5.43)$$

În urma sedimentării gradientul de concentrație apare pe înălțime, astfel încât în ecuația (5.43) mărimea x poate fi înlocuită prin h (distanța la care sedimentează particula). Ținând cont de această notație și introducând în ecuația (5.43), în locul lui B , ecuația (5.7), se obține:

$$-\frac{dC}{C} = \frac{mg}{kT} dh \quad (5.44)$$

Integrând ecuația (5.44)

$$-\int_{C_0}^{C_h} \frac{dC}{C} = \int_0^h \frac{mg}{kT} \cdot dh \quad (5.45, a)$$

sau

$$-\int_{C_1}^{C_2} \frac{dC}{C} = \int_{h_1}^{h_2} \frac{mg}{kT} \cdot dh, \quad (5.45, b)$$

obținem

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{mgh}{kT}, \quad (5.46, a)$$

sau

$$\ln \frac{C_1}{C_2} = \frac{mg}{kT} \cdot (h_2 - h_1), \quad (5.46, b)$$

unde C_0 și C_h – concentrația fazei disperse la înălțimea „zero” (la fundul vasului) și, respectiv, la o înălțime h ; C_1 și C_2 – concentrația fazei disperse la înălțimea h_1 (mai mică) și, respectiv, h_2 (mai mare).

Deoarece, conform ecuației (5.16)

$$C = \frac{\nu}{N_A},$$

unde ν reprezintă concentrația numerică, rezultă că:

$$\frac{C_0}{C_h} = \frac{\nu_0}{\nu_h}$$

sau

$$\frac{C_1}{C_2} = \frac{\nu_1}{\nu_2}$$

Ținând cont de aceasta, ecuațiile (5.46) pot fi scrise ca:

$$\ln \frac{\nu_0}{\nu_h} = \frac{mgh}{kT}, \quad (5.47, a)$$

sau

$$\ln \frac{\nu_1}{\nu_2} = \frac{mg}{kT} \cdot (h_2 - h_1) \quad (5.47, b)$$

Din ecuațiile (5.47) rezultă că:

$$h = \frac{k \cdot T \cdot \ln \frac{\nu_0}{\nu_h}}{mg}, \quad (5.48, a)$$

sau

$$(h_2 - h_1) = \Delta h = \frac{kT \cdot \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}}{mg} \quad (5.48, b)$$

Ținând cont că $k = \frac{R}{N_A}$, se poate scrie că

$$h = \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{\nu_0}{\nu_h}}{N_A \cdot m \cdot g}, \quad (5.49, a)$$

sau

$$(h_2 - h_1) = \Delta h = \frac{R \cdot T \cdot \ln \frac{\nu_1}{\nu_2}}{m \cdot g \cdot N_A} \quad (5.49, b)$$

Ecuațiile (5.48) și (5.49) exprimă legea hipsometrică Laplace a repartiției particulelor pe înălțime. Conform acestor ecuații, cu cât mai mare este masa efectivă a particulei, cu atât mai mică este înălțimea la care aceasta este situată.

Pentru particulele sferice, masa efectivă a particulei este egală cu:

$$m = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot r^3 \cdot (\rho - \rho_0), \quad (5.50)$$

unde r – raza particulei; ρ – densitatea fazei disperse; ρ_0 – densitatea mediului de dispersie.

Introducând ecuația (5.50) în (5.49), se obține:

$$h = \frac{3 \cdot RT \cdot \ln \frac{v_0}{v_h}}{4 \cdot (\rho - \rho_0) \pi r^3 \cdot g \cdot N_A} \quad (5.51, a)$$

$$(h_2 - h_1) = \Delta h = \frac{3 \cdot RT \cdot \ln \frac{v_1}{v_2}}{4 \cdot (\rho - \rho_0) \pi r^3 \cdot g \cdot N_A} \quad (5.51, b)$$

Bazele analizei de sedimentare

Analiza de sedimentare reprezintă una dintre cele mai aplicabile metode de studiu al sistemelor disperse (pulbere, suspensii, emulsii) și are ca scop determinarea compoziției fractionale a sistemului, adică determinarea dimensiunii particulelor din fracțiuni ce constituie sistemul dispers și suprafeței specifice a acestuia.

În cazul sistemelor de dispersie grosieră, în care particulele fazei disperse nu suferă mișcare browniană și nu se supun difuziei, determinarea dimensiunii particulelor este bazată pe determinarea vitezei de sedimentare a particulelor fazei disperse în câmp gravitațional.

La sedimentarea particulei în regim staționar, forța de frecare este egală cu forța gravitațională, particula sedimentează cu o viteză constantă și viteza de sedimentare este dată de ecuația (5.40):

$$u = \frac{mg}{B}$$

În cazul particulelor sferice, introducând în ecuația (5.40), ecuațiile (5.8) și (5.50), se obține că viteza de sedimentare în câmp gravitațional este egală cu:

$$u = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2g}{9\eta} \quad (5.52)$$

Din ecuația (5.52) rezultă că raza particulei este egală cu:

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot u}{2(\rho - \rho_0)g}} \quad (5.53)$$

Ecuația (5.53) este cunoscută ca ecuația Stokes care este valabilă pentru particule sferice rigide cu raza cuprinsă în limitele $1 \cdot 10^{-7} \text{ m} < r < 1 \cdot 10^{-4} \text{ m}$.

În suspensiile reale foarte frecvent forma particulelor este diferită de cea sferică. La realizarea analizei de sedimentare a unor astfel de sisteme, raza particulelor calculată cu ecuația (5.53) reprezintă raza particulelor sferice imaginare de aceeași substanță care sedimentează cu o viteză egală cu viteza de sedimentare a particulelor reale. În acest caz raza particulelor calculată se numește raza echivalentă.

Există mai multe metode de analiză de sedimentare. În una dintre acestea, analiza se realizează prin separarea fazei disperse pe diferite fracțiuni, fie în mediu de dispersie static, fie în jetul de lichid în condiții dinamice. În al doilea grup de metode,

dintre care face parte metoda gravimetrică (cântării neîntrerupte), sistemul nu se separă pe fracțiuni ci se determină masa sedimentului depus la diferiți timpi. În baza datelor experimentale se construiește curba de sedimentare care reprezintă dependența masei fazei disperse sedimentate în funcție de timp (Fig. 5.5).

Curba de sedimentare este tratată prin construirea tangentelor la diferite puncte corespunzătoare valorilor diferite ale timpului, astfel obținându-se date necesare pentru construirea curbelor integrală și diferențială de distribuție. Raza particulelor fracțiunilor ce sedimentează către timpii la care au fost trasate tangentele se calculează cu ecuația (5.53), iar viteza de sedimentare se calculează cu ecuația:

$$u = \frac{H}{t}, \quad (5.54)$$

unde H – distanța la care sedimentează particulele (m); t – timpul (s).

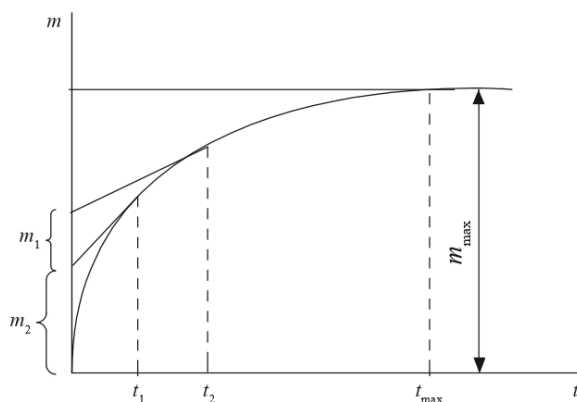


Fig. 5.5. Curba de sedimentare a fazei disperse

Experimental, analiza de sedimentare se realizează prin utilizarea balanței Figurovski sau cu ajutorul balanței cu torsiune.

În cazul sistemelor coloidale (dimensiunea particulelor fazei disperse este cuprinsă în limitele 10^{-9} - 10^{-7} m) analiza de sedimentare în câmp gravitațional nu poate fi aplicată, deoarece în astfel de sisteme în care particulele fazei disperse suferă mișcare browniană, contribuția difuziei este considerabil mai puternică față de efectul forței gravitaționale, astfel încât se stabilește echilibru de sedimentare. Concentrația particulelor în tot volumul sistemului rămâne practic constantă și aceste sisteme manifestă stabilitate de sedimentare.

Viteza de sedimentare și dimensiunea particulelor în sisteme disperse în care se stabilește echilibrul de sedimentare poate fi determinată prin aplicarea câmpului centrifugal. În acest caz, viteza de sedimentare u în câmp centrifugal este dată de ecuația:

$$u = \frac{dx}{dt}, \quad (5.55)$$

unde x reprezintă distanța particulei de la axa rotirii centrifugii la timpul t .

Poate fi arătat că viteza de sedimentare a particulelor sferice în câmp centrifugal este egală cu:

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{2(\rho - \rho_0)r^2 \omega^2 x}{9\eta}, \quad (5.56)$$

unde $\omega^2 x$ reprezintă accelerația centrifugală, iar ω – viteza unghiulară a particulei.

Viteza unghiulară este:

$$\omega = 2\pi n, \quad (5.57)$$

unde n – viteza de rotație a rotorului centrifugii (numărul de rotații într-o unitate de timp).

Separând variabilele în ecuația (5.56) și integrând, se poate obține ecuația pentru raza particulei ce sedimentează în câmp centrifugal (ecuația Swedberg):

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot \ln \frac{x}{x_0}}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \omega^2 \cdot t}}, \quad (5.58)$$

unde x_0 și x – distanța la care este situată particula de la axa rotirii centrifugii la momentul inițial de timp și, respectiv, la momentul de timp t .

Accelerația centrifugală de ordinul $10^5 \cdot g$ - $10^6 \cdot g$ permite de a realiza nu numai sedimentarea particulelor coloidale, ci și de a separa macromoleculele de mase diferite. Utilizarea ultracentrifugilor face posibil a determina masa molară a polimerilor.

5.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. Factorul de difuzie a zahărului de trestie la 291 K este egal cu $3,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{zi}$. Vâscozitatea apei este $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$. Să se calculeze raza moleculei (în m) și masa molară a substanței date, dacă densitatea zahărului este egală cu $1,587 \text{ g/cm}^3$. Valoarea obținută a masei molare comparați-o cu cea teoretică.

Se dă:

$$D = 3,9 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{zi};$$

$$T = 291 \text{ K};$$

$$\eta = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s};$$

$$\rho = 1,587 \text{ g/cm}^3$$

$$r - ? \quad M - ?$$

Rezolvare:

Transformăm factorul de difuzie D din m^2/zi în m^2/s :

$$D = \frac{3,9 \cdot 10^{-5} \frac{\text{m}^2}{\text{zi}}}{24 \frac{\text{h}}{\text{zi}} \cdot 3600 \frac{\text{s}}{\text{h}}} = 4,51 \cdot 10^{-10} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$$

Conform ecuației Einstein (ecuația (5.9)), factorul de difuzie este egal cu:

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A},$$

de unde raza particulei (moleculei):

$$r = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot D \cdot N_A}$$

Introducem datele numerice și calculăm raza moleculei de zaharoză:

$$r = \frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 291 K}{6 \cdot 3,14 \cdot 1,06 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 4,51 \cdot 10^{-10} \frac{m^2}{s} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1}} = 4,46 \cdot 10^{-10} m$$

Unitățile de măsură:

$$[r] = \frac{\frac{J}{mol \cdot K} \cdot K}{Pa \cdot s \cdot \frac{m^2}{s} \cdot mol^{-1}} = \frac{J}{Pa \cdot m^2} = \frac{N \cdot m}{\frac{N}{m^2} \cdot m^2} = m$$

Masa molară este dată de ecuația:

$$M = m \cdot N_A,$$

unde m – masa unei molecule; N_A – numărul lui Avogadro.

Considerând că molecula are formă sferică, rezultă că

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

Introducem datele numerice și calculăm M :

$$\begin{aligned} M &= \frac{4}{3} \cdot 3,14 \cdot (4,46 \cdot 10^{-10} m)^3 \cdot 1,587 \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1} = \\ &= 0,355 \frac{kg}{mol} = 355 \frac{g}{mol} \end{aligned}$$

Masa molară a zaharozei $M(C_{12}H_{22}O_{11}) = 342 g/mol$.

Exemplul 2. Să se determine gradul de dispersie a solului de aur, dacă deplasarea medie orizontală a particulei de aur în 60 s este egală $1,065 \cdot 10^{-5} m$ la $20^\circ C$. Vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$.

Se dă:
 $\bar{\Delta} = 1,065 \cdot 10^{-5} m;$
 $\tau = 60 s;$
 $t = 20^\circ C; T = 293 K;$
 $\eta = 1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$

 $D - ?$

Rezolvare:
 Conform ecuației Einstein-Smoluchowski (5.12):

$$\bar{\Delta} = \sqrt{2D\tau}$$

sau

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau,$$

Factorul de difuzie, după cum cunoaștem (ecuația (5.9)), este egal cu

$$D = \frac{R \cdot T}{6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}$$

și, prin urmare,

$$\bar{\Delta}^2 = \frac{R \cdot T \cdot \tau}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A},$$

de unde exprimăm raza particulei:

$$r = \frac{R \cdot T \cdot \tau}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot N_A \cdot \bar{A}^2}$$

Introducem datele numerice și calculăm raza particulei de aur:

$$r = \frac{8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 293 K \cdot 60 s}{3 \cdot 3,14 \cdot 1,05 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1} \cdot (1,065 \cdot 10^{-5} m)^2} = 2,17 \cdot 10^{-7} m$$

Unitățile de măsură:

$$[r] = \frac{\frac{J}{mol \cdot K} \cdot K \cdot s}{Pa \cdot s \cdot mol^{-1} \cdot m^2} = \frac{J}{Pa \cdot m^2} = \frac{N \cdot m}{\frac{N}{m^2} \cdot m^2} = m$$

Gradul de diserie D se va calcula cu relația (1.1):

$$D = \frac{1}{d} = \frac{1}{2r}$$

$$D = \frac{1}{2 \cdot 2,17 \cdot 10^{-7} m} = 2,304 \cdot 10^6 m^{-1}$$

Notă: Gradul de dispersie (D) și factorul de difuzie (D) se notează identic, dar sunt mărimi diferite!

Exemplul 3. Presiunea osmotică a soluției coloidale formate prin dispersarea a 101,4 g aur în 1 m³ apă la 25°C, este egală cu 9,806 Pa. Să se calculeze raza particulelor de aur, considerând că ele au formă sferică. Densitatea aurului este egală cu 19,6 g/cm³.

Se dă:

$$m_{fd} = 101,4 \text{ g};$$

$$V = 1 \text{ m}^3;$$

$$\rho(\text{Au}) = 19,6 \text{ g/cm}^3;$$

$$T = 298 \text{ K};$$

$$\Pi = 9,806 \text{ Pa};$$

$r - ?$

Rezolvare:

Presiunea osmotică a unei soluții coloidale în care particulele fazei disperse au formă sferică este egală cu (ecuația 5.25):

$$\Pi = \frac{3 \cdot c \cdot RT}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho \cdot N_A}$$

de unde exprimăm raza particulei:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c \cdot RT}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot N_A \cdot \Pi}}$$

Concentrația masică a fazei disperse este egală cu:

$$c = \frac{m_{fd}}{V} = \frac{0,1014 \text{ kg}}{1 \text{ m}^3} = 0,1014 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}$$

Calculăm raza particulelor de aur:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 0,1014 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 8,314 \frac{J}{mol \cdot K} \cdot 298 K}{4 \cdot 3,14 \cdot 19,6 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} mol^{-1} \cdot 9,806 Pa}} = 8,03 \cdot 10^{-10} m$$

Unitțile de măsură:

$$[r] = \sqrt[3]{\frac{\frac{kg}{m^3} \cdot \frac{J}{mol \cdot K} \cdot K}{\frac{kg}{m^3} \cdot mol^{-1} \cdot Pa}} = \sqrt[3]{\frac{J}{Pa}} = \sqrt[3]{\frac{N \cdot m}{\frac{N}{m^2}}} = \sqrt[3]{m^3} = m$$

Exemplul 4. Pentru soluția poli- α -metilstirenului în toluen la 298 K, au fost obținute următoarele date experimentale:

$c \cdot 10^2, g/cm^3$	0,3	0,5	0,78	0,98
$\Pi \cdot 10^3, atm$	0,8	1,38	2,36	3,13

Să se determine masa moleculară medie a polimerului și cel de-al doilea coeficient virial.

Rezolvare:

În baza ecuației (5.32)

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + B \cdot c$$

se va construi dependența grafică $\frac{\Pi}{c} = f(c)$. Din parametrii dreptei obținute se vor determina valorile M și B .

Transformăm mărimile prezentate în unități ale sistemului de unități SI (concentrația în kg/m^3 și presiunea osmotică în Pa). De exemplu:

$$c_1 = 0,3 \cdot 10^{-2} \frac{g}{cm^3} \cdot \frac{10^{-3} \frac{kg}{g}}{10^{-6} \frac{m^3}{cm^3}} = 0,3 \cdot 10^{-2} \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} = 3 \frac{kg}{m^3},$$

$$\Pi_1 = 0,8 \cdot 10^{-3} atm \cdot 101325 \frac{Pa}{atm} = 81,06 Pa$$

De asemenea, calculăm valorile raporturilor $\frac{\Pi}{c}$. Rezultatele obținute sunt prezentate în Tabelul dat:

$c, kg/m^3$	3,0	5	7,8	9,8
Π, Pa	81,06	139,83	239,13	317,15
$\frac{\Pi}{c}, \frac{Pa \cdot m^3}{kg}$	27,020	27,966	30,658	32,362

Construim dependența grafică $\frac{\Pi}{c} = f(c)$ (Fig. 5.6).

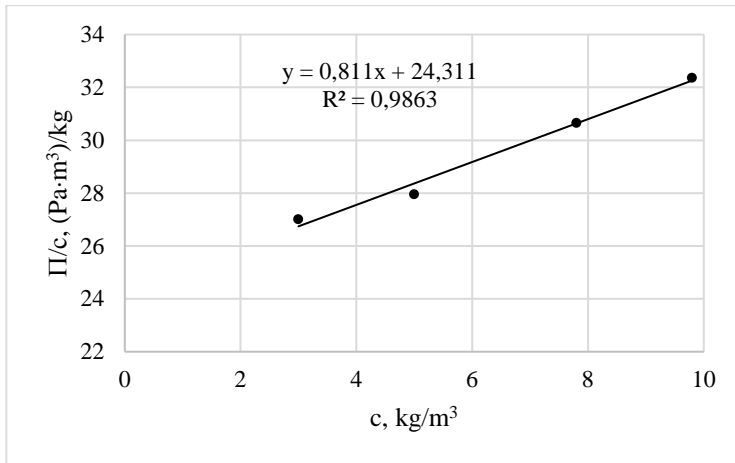


Fig. 5.6. Dependența $\frac{\Pi}{c} = f(c)$ obținută pentru soluția de poli- α -metilstiren în apă

Prin urmare, ordonata la origine este egală cu $\frac{RT}{M}$:

$$\frac{RT}{M} = 24,311 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{kg}},$$

de unde, masa molară este egală cu:

$$M = \frac{RT}{24,311 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{kg}}} = \frac{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}} \cdot 298 \text{ K}}{24,311 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^3}{\text{kg}}} = 101,912 \frac{\text{kg}}{\text{mol}}$$

Panta dreptei obținute este egală cu cel de-al doilea coeficient virial:

$$B = tg\alpha = 0,811 \frac{\text{Pa}\cdot\text{m}^6}{\text{kg}^2}$$

Exemplul 5. Soluția de polimer cu masa molară 200 kg/mol la 27°C se conține într-un vas, astfel încât distanța de la fundul vasului până la suprafața soluției constituie 10 cm. Să se calculeze concentrația la suprafața soluției, dacă la stabilirea echilibrului de sedimentare concentrația la fundul vasului este egală cu 1 mol/L. Se consideră că masa efectivă a macromoleculei este egală cu masa ei.

Se dă:
 $M = 200 \text{ kg/mol}$;
 $t = 27 \text{ K}$; $T = 300 \text{ K}$;
 $h = 10 \text{ cm} = 0,1 \text{ m}$;
 $C_0 = 1 \text{ mol/L}$

$C_h - ?$

Rezolvare:

Se cunoaște că (ecuația (5.46, a)):

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

Deoarece $k = \frac{R}{N_A}$, rezultă că

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{h \cdot m \cdot g \cdot N_A}{R \cdot T}$$

Masa macromoleculii este egală cu:

$$m = \frac{M}{N_A}$$

Ținând cont de aceasta,

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{h \cdot M \cdot g}{R \cdot T}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$\ln \frac{C_0}{C_h} = \frac{0,1 \text{ m} \cdot 200 \frac{\text{kg}}{\text{mol}} \cdot 9,81 \frac{\text{m}^2}{\text{s}^2}}{8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 300 \text{ K}} = 0,079$$

$$\frac{C_0}{C_h} = e^{0,079}$$

$$C_h = C_0 \cdot e^{-0,079}$$

$$C_h = 1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot e^{-0,079} = 0,924 \frac{\text{mol}}{\text{L}}$$

Exemplul 6. Să se demonstreze că datele experimentale privind repartiția particulelor pe înălțime prezentate în Tabel se supun legii hipsometrice Laplace.

$h, \mu\text{m}$	0	21	54	75	100
Concentrația numerică v (numărul de particule într-o unitate de volum)	10,0	11,6	14,6	17,0	20,0

Rezolvare:

Conform legii hipsometrice Laplace (ecuația (5.51, a)):

$$h = \frac{3 \cdot RT \cdot \ln \frac{v_0}{v_h}}{4 \cdot (\rho - \rho_0) \pi r^3 \cdot g \cdot N_A}$$

Dacă în condițiile problemei nu sunt indicate valorile densităților, dimensiunii particulelor și temperaturii, atunci datele experimentale se supun legii Laplace și în acest caz se va îndeplini condiția că:

$$\frac{3 \cdot RT}{4 \cdot (\rho - \rho_0) \pi r^3 \cdot g \cdot N_A} = \frac{\ln \frac{v_0}{v_h}}{h} \approx \text{const}$$

Calculăm valorile acestor mărimi:

$$\text{const}_1 = \frac{\ln \left(\frac{10}{11,6} \right)}{21} = -7,07 \cdot 10^{-3} \quad \text{const}_2 = \frac{\ln \left(\frac{10}{14,6} \right)}{54} = -7,01 \cdot 10^{-3}$$

$$const_3 = \frac{\ln\left(\frac{10}{17}\right)}{75} = -7,07 \cdot 10^{-3} \qquad const_4 = \frac{\ln\left(\frac{10}{20}\right)}{100} = -6,93 \cdot 10^{-3}$$

Valorile constantelor calculate sunt foarte apropiate, prin urmare, datele experimentale se supun legii Laplace.

Exemplul 7. Particulele de bentonită cu gradul de dispersie $0,8 \mu\text{m}^{-1}$ sedimentează în apă sub acțiunea forței gravitaționale. Să se calculeze timpul la care particulele vor sedimenta la distanța $0,1 \text{ m}$, dacă densitatea bentonitei este egală cu $2,1 \text{ g/cm}^3$, densitatea mediului de dispersie - cu $1,1 \text{ g/cm}^3$, vâscozitatea mediului de dispersie - cu $2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se determine de câte ori mai rapid particulele fazei disperse vor sedimenta la aceeași distanță în câmp centrifugal, dacă distanța inițială față de axa de rotație este egală cu $0,15 \text{ m}$, iar viteza de rotație a centrifugii este 600 rotații/s .

Se dă:

$$D = 0,8 \mu\text{m}^{-1};$$

$$H = 0,1 \text{ m};$$

$$\rho_0 = 1,1 \text{ g/cm}^3;$$

$$\rho = 2,1 \text{ g/cm}^3$$

$$\eta = 2 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s};$$

$$x_0 = 0,15 \text{ m};$$

$$n = 600 \text{ rotații/s}$$

$$t_{cg} - ? \quad t_{cc} - ? \quad \frac{t_{cg}}{t_{cc}} - ?$$

(cg – câmp

gravitațional; cc –

câmp centrifugal)

Rezolvare:

Viteza de sedimentare a particulelor sferice în câmp gravitațional este dată de relația (5.52):

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

Pe de altă parte (ecuația (5.54)):

$$u = \frac{H}{t}$$

Egalăm aceste două ecuații:

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

Din această ecuație rezultă:

$$t = t_{cg} = \frac{9\eta \cdot H}{2(\rho - \rho_0)r^2g}$$

Gradul de dispersie este legat cu dimensiunea particulei prin relația (1.1)

$$D = \frac{1}{d} = \frac{1}{2r}$$

Din această ecuație rezultă că

$$r = \frac{1}{2D}$$

Prin urmare, poate fi scris că:

$$t = t_{cg} = \frac{9\eta \cdot H \cdot (2D)^2}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \cdot g}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$t_{cg} = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 0,1 m \cdot (2 \cdot 0,8 \cdot 10^6 m^{-1})^2}{2 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 9,81 \frac{m}{s^2}} = 2,35 \cdot 10^5 s$$

Unitățile de măsură:

$$[t_{cg}] = \frac{Pa \cdot s \cdot m \cdot \left(\frac{1}{m}\right)^2}{\frac{kg}{m^3} \cdot \frac{m}{s^2}} = \frac{\frac{N}{m^2} \cdot s \cdot m \cdot m^3}{N \cdot m^2} = s$$

Din ecuația (5.58)

$$r = \sqrt{\frac{9 \cdot \eta \cdot \ln \frac{x}{x_0}}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \omega^2 \cdot t'}}$$

rezultă că

$$r^2 = \frac{9 \cdot \eta \cdot \ln \frac{x}{x_0}}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \omega^2 \cdot t'}$$

de unde

$$t = t_{cc} = \frac{9 \cdot \eta \cdot \ln \frac{x}{x_0}}{2 \cdot (\rho - \rho_0) \omega^2 \cdot r^2}$$

Ținând cont că $\omega = 2 \cdot \pi \cdot n$ (ecuația (5.57)), $r = \frac{1}{2D}$ și că $x = H + x_0$, rezultă că:

$$t_{cc} = \frac{9 \cdot \eta \cdot \ln \left(\frac{H + x_0}{x_0}\right) \cdot (2D)^2}{8 \cdot (\rho - \rho_0) \pi^2 \cdot n^2}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$t = t_{cc} = \frac{9 \cdot 2 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot \ln \left(\frac{0,1 + 0,15}{0,15}\right) \cdot (2 \cdot 0,8 \cdot 10^6 m^{-1})^2}{8 \cdot (2,1 - 1,1) \cdot 10^3 \frac{kg}{m^3} \cdot 3,14^2 \cdot (600 s^{-1})^2} = 0,83 s$$

Prin urmare,

$$\frac{t_{cg}}{t_{cc}} = \frac{2,35 \cdot 10^5 s}{0,83 s} = 2,83 \cdot 10^5$$

5.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. Factorul de difuzie a arabinozei ($C_5H_{10}O_5$) în apă la 291 K este egal cu $5,27 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{zi}$ (zi - 24 h). Să se calculeze raza moleculei arabinozei (în m) și masa molară, dacă vâscozitatea apei este egală cu $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, densitatea arabinozei este $1,618 \text{ g/cm}^3$. Valoarea obținută a masei molare să se compare cu cea teoretică.
2. Să se calculeze deplasarea orizontală medie a particulelor fazei disperse a emulsiei cu raza $6,5 \text{ }\mu\text{m}$ timp de 1 s, dacă vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $T = 288 \text{ K}$. Să se determine valoarea factorului de difuzie a particulelor (în m^2/s).
3. Să se calculeze deplasarea orizontală medie a particulelor de hidrosol cu raza de 50 nm în 4 s la 293 K, dacă vâscozitatea mediului este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se determine valoarea factorului de difuzie a particulelor (în m^2/s).
4. Factorul de difuzie a maltozei ($C_{12}H_{22}O_{11}$) în apă la 291 K este egal cu $3,92 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{zi}$, vâscozitatea mediului este $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se calculeze raza moleculei (în m) și masa molară a maltozei. Densitatea maltozei este egală cu $1,54 \text{ g/m}^3$. Să se compare valoarea obținută a masei molare cu cea teoretică.
5. Factorul de difuzie a particulelor de aur în hidrosol este egal cu $2,7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{zi}$ la 285 K, iar vâscozitatea mediului - cu $1,21 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se calculeze raza particulelor de aur coloidal.
6. Deplasarea orizontală medie a particulelor coloidale de platină în acetonă la temperatura 17°C timp de 16 s este egală cu $6,2 \text{ }\mu\text{m}$. Vâscozitatea acetonei la temperatură dată este egală cu $3,2 \cdot 10^{-4} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se calculeze raza particulelor de platină și factorul de difuzie al acestora.
7. Să se calculeze raza particulelor coloidale de hidroxid de fier în apă și factorul de difuzie ale acestora, dacă deplasarea orizontală medie a particulelor la 20°C timp de 6 s este egală cu $16 \text{ }\mu\text{m}$. Vâscozitatea mediului de dispersie la temperatură dată este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.
8. Să se calculeze deplasarea orizontală medie a particulelor de aur în apă timp de 1 s, dacă raza particulelor este egală cu 22 nm . Vâscozitatea mediului este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, temperatura – cu 293 K. Să se determine factorul de difuzie al particulelor (în m^2/s și m^2/zi).
9. Hidrosolul de sulfură de arseniu conține $7,2 \text{ g As}_2\text{S}_3$ în 1 L de sol. Diametrul mediu al particulelor este egal cu 20 nm . Să se calculeze: a) concentrația numerică a hidrosolului și presiunea osmotică a acetuia la 273 K, dacă densitatea fazei disperse este egală cu $2,8 \text{ g/cm}^3$; b) concentrația numerică și presiunea osmotică a soluției apoase de glucoză ($C_6H_{12}O_6$) (substanță solubilă în apă) de aceeași concentrație masică. De câte ori presiunea osmotică a hidrosolului de As_2S_3 este mai mică față de presiunea osmotică a soluției de $C_6H_{12}O_6$?

10. Soluția coloidală de mercur a fost obținută la dispersarea a 2,8 g mercur într-un litru de apă la 18°C. Acest sol posedă o presiune osmotică egală cu 3,45 Pa. Să se calculeze gradul de dispersie a fazei disperse, considerând că particulele au forma: a) sferică; b) cubică. Densitatea mercurului este egală cu 13,55 g/cm³.
11. Soluția coloidală de sulf a fost obținută la dispersarea a 5 g sulf în 900 mL de apă la 18°C. Acest sol posedă o presiune osmotică egală cu 2,75 Pa. Să se calculeze gradul de dispersie a fazei disperse, considerând că particulele au forma: a) sferică; b) cubică. Densitatea sulfului este egală cu 2 g/cm³.
12. Presiunea osmotică a unei soluții apoase de hemoglobină la 15°C este egală cu 483,9 Pa. Concentrația soluției este de 3,43 kg/m³. Să se calculeze masa molară a hemoglobinei. Să se considere că molecula hemoglobinei are formă izodiametrică (de globulă sferică) și presiunea osmotică este redată de ecuația van't Hoff.
13. Presiunea osmotică a unei soluții coloidale ce conține 0,1014 g de aur dispersat în 1 L sol la 25°C este egală cu 98,06 Pa. Să se calculeze suprafața specifică (în m⁻¹ și în m²/kg), considerând că forma particulelor este sferică. Densitatea aurului este egală cu 19,6 g/cm³.
14. Presiunea osmotică a soluției unei enzime în apă la 298 K depinde de concentrație în felul următor:

$c, \text{mg/cm}^3$	3,211	4,618	5,112	6,722
$\Pi \cdot 10^3, \text{atm}$	5,56	7,98	8,83	11,61

Să se determine masa molară medie a enzimei și cel de-al doilea coeficient virial.

15. S-a stabilit că presiunea osmotică a soluției copolimerului stirenului cu acidul metacrilic în toluen la temperatura de 300 K depinde de concentrație în felul următor:

$c, \text{kg/m}^3$	2,0	4,0	6,0	10,0
Π, Pa	83	180	288	528

Să se determine masa molară medie a copolimerului și cel de-al doilea coeficient virial.

16. Să se calculeze presiunea osmotică a soluției apoase a unei proteine cu masa molară medie 10.000 g/mol la 310 K, dacă concentrația masică este egală cu 1 g/L și $B = 1 \text{ (Pa} \cdot \text{m}^6)/\text{kg}^2$.
17. Să se calculeze raza medie a particulelor de selen în hidrosol, dacă concentrația numerică a particulelor la o înălțime inferioară h_1 este egală cu 733, iar la o înălțime superioară h_2 , mai ridicată față de cea inferioară cu 0,01 cm – cu 444. Temperatura este egală cu 19°C, densitatea seleniului – 4,27 g/cm³, densitatea apei – 0,998 g/cm³.
18. Diametrul particulelor de argint în hidrosol este egal cu 2 μm. Să se determine înălțimea la care concentrația numerică a particulelor se va micșora de 4 ori la 16°C, dacă $\rho = 10,5 \text{ g/cm}^3$; $\rho_0 = 0,999 \text{ g/cm}^3$.

19. Să se determine la ce înălțime de la fundul vasului concentrația numerică a particulelor de sulfură de arseniu în apă va scădea de trei ori la 17°C, dacă diametrul mediu al particulelor este de egal cu 10 nm. Densitatea sulfurii de arseniu este egală cu 1,9 g/cm³, densitatea apei – cu 0,999 g/cm³.
20. La stabilirea echilibrului de sedimentare, concentrația numerică a particulelor de aur în hidrosol este egală cu 386 μm⁻³. Să se calculeze concentrația numerică a particulelor la o înălțime cu 0,01 cm mai ridicată. Diametrul mediu al particulelor este egal cu 66 nm, temperatura – cu 19°C, densitatea aurului este egală cu 19,3 g/cm³, densitatea apei – cu 0,998 g/cm³.
21. Să se determine înălțimea la care, după stabilirea echilibrului de sedimentare, concentrația particulelor de Al₂O₃ în hidrosol scade de 2,7 ori. Particulele solului au formă sferică, suprafața specifică a fazei disperse este egală cu: a) 1·10⁹ m⁻¹; b) 0,5·10⁹ m⁻¹; c) 1·10⁸ m⁻¹. Densitatea Al₂O₃ este egală cu 4 g/cm³, densitatea apei – 1 g/cm³, temperatura este 293 K.
22. Să se determine înălțimea la care, după stabilirea echilibrului de sedimentare, concentrația particulelor fazei disperse în hidrosol scade de *e* ori. Compoziția fazei disperse, dimensiunea particulelor și densitatea lor sunt indicate în tabelul prezentat. Densitatea mediului de dispersie este egală cu 0,997 g/cm³, temperatura este 25°C.

Varianta	Compoziția particulelor fazei disperse	Diametrul particulelor, nm	Densitatea particulelor, g/cm ³
1	CeO ₂	35	7,13
2	ZnO	65	5,66
3	Y ₂ O ₃	20	4,84
4	Al ₂ O ₃	25	4,00
5	ZrO ₂	15	5,50

23. Să se determine raza particulelor de aur în hidrosol, dacă după stabilirea echilibrului de sedimentare la 293 K concentrația particulelor scade de *e* ori la înălțimea de 8,56 cm. Densitatea aurului este egală cu 19,3 g/cm³, densitatea apei – cu 1,0 g/cm³.
24. Să se determine suprafața specifică a sulfatului de bariu (în m²/kg), dacă particulele fazei disperse sedimentează în apă la distanța 22,6 cm timp de 1350 s. Să se considere că particulele au formă sferică, densitatea sulfatului de bariu este egală cu 4,5 g/cm³, densitatea apei – 1 g/cm³, vâscozitatea apei – 1·10⁻³ Pa·s.
25. Să se calculeze timpul la care particulele sferice de Al₂O₃ sedimentează în apă la distanța 1 cm, dacă vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu 1,5·10⁻³ Pa·s, densitatea fazei disperse și a mediului de dispersie sunt egale cu 4 g/cm³ și, respectiv, 1 g/cm³. Suprafața specifică a fazei disperse este egală cu: a) 0,01 μm⁻¹; b) 0,1 μm⁻¹; c) 1,0 μm⁻¹.
26. O eprubetă de înălțime 10 cm este umplută cu o suspensie de cuarț în apă de un grad înalt de dispersie. Timpul sedimentării totale a particulelor constituie 2 ore. Să se

calculeze raza particulelor, considerând că acestea au formă sferică, dacă densitatea cuarțului este egală cu $2,65 \text{ g/cm}^3$, densitatea apei – 1 g/cm^3 , vâscozitatea apei – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

27. Particulele sferice ale fazei disperse într-o suspensie apoasă cu diametrul d sedimentează într-un vas cilindric cu înălțimea H în timpul t . Sedimentarea are loc la temperatura 25°C , densitatea mediului de dispersie este egală cu $0,997 \text{ g/cm}^3$, vâscozitatea mediului de dispersie – $0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se calculeze densitatea fazei disperse, utilizând datele din Tabel:

Varianta	1	2	3	4	5
Înălțimea cilindrului (H), cm	20	30	50	70	10
Diametrul particulelor (d), μm	40	50	60	30	20
Timpul de sedimentare (t), s	140	73	47	371	98

28. Interfața dintre faza dispersă din hidrosolul de aur și mediul de dispersie în câmpul centrifugal al ultracentrifugii peste 1 oră după începutul experimentului a fost situată la o distanță de $x_1 = 3,70 \text{ cm}$ de la axa de rotație, iar peste 1,5 ore – la o distanță de $x_2 = 3,78 \text{ cm}$. Să se determine diametrul particulelor și suprafața specifică a fazei disperse (în m^2/kg). Viteza de rotire a rotorului centrifugii este egală cu 8700 rotații/min , densitatea aurului – $19,3 \text{ g/cm}^3$, densitatea apei – 1 g/cm^3 , vâscozitatea apei – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.
29. Să se calculeze și să se compare vitezele de sedimentare a particulelor de argilă în apă în câmp gravitațional și în câmp centrifugal. Raza particulelor este egală cu $2 \mu\text{m}$, distanța la care sedimentează particulele – $H = 15 \text{ cm}$; densitatea argilei este egală cu $2,7 \text{ g/cm}^3$; densitatea mediului de dispersie – cu $1,0 \text{ g/cm}^3$; vâscozitatea mediului de dispersie – cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; viteza de rotire a rotorului centrifugii este egală cu 1000 rotații/min ; distanța inițială de la axa rotirii – $x_0 = 10 \text{ cm}$.
30. Să se calculeze timpul de sedimentare a particulelor de Al_2O_3 în hidrosol în câmp centrifugal în următoarele condiții: densitatea Al_2O_3 este egală cu $3,9 \text{ g/cm}^3$; densitatea mediului de dispersie – $1,0 \text{ g/cm}^3$; vâscozitatea mediului de dispersie – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; distanța inițială de la axa rotirii – $x_0 = 5 \text{ cm}$; distanța finală de la axa rotirii – $x = 12 \text{ cm}$; viteza de rotire a rotorului centrifugii – 1800 rotații/min .

Sarcini pentru lucrul individual

1. Factorul de difuzie a rafinozei ($C_{18}H_{32}O_{16}$) în apă la 293 K este egal cu $3,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2/\text{zi}$ (zi – 24 h). Să se calculeze raza moleculei rafinozei (în m) și masa molară, dacă vâscozitatea apei este egală cu $1,06 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, densitatea rafinozei este $\rho = 1,815 \text{ g/cm}^3$. Valoarea obținută a masei molare să se compare cu cea teoretică.
2. În sistemul dispers al aurului în apă, deplasarea orizontală medie a particulei la 20°C în 60 s este egală cu $1,065 \cdot 10^{-5} \text{ m}$. Să se calculeze raza particulei de aur, dacă vâscozitatea mediului este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.
3. Să se calculeze deplasarea orizontală medie a particulelor fazei disperse cu raza $10 \text{ }\mu\text{m}$ timp de 20 s, dacă vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $0,653 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $T = 313 \text{ K}$. Să se determine valoarea factorului de difuzie a particulelor (în m^2/s).
4. Deplasarea orizontală medie a particulelor coloidale de aur la 18°C timp de 4 s este egală cu $1,8 \text{ }\mu\text{m}$, vâscozitatea mediului este $\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Să se calculeze raza particulelor de aur și factorul de difuzie al acestora.
5. Să se calculeze presiunea osmotică a soluției apoase de glucoză ($C_6H_{12}O_6$) cu partea de masă 20% la 310 K (această soluție se utilizează intravenos la edem pulmonar). Densitatea soluției este egală cu $1,08 \text{ g/cm}^3$. Această soluție va fi hipotonică, izotonică sau hipertonică față de sânge, dacă presiunea osmotică a sângelui este cuprinsă în limitele 740-780 kPa?
6. Hidrosolul de $BaSO_4$ conține 10 g de $BaSO_4$ în 1,2 L de sol. Diametrul mediu al particulelor este egal cu 15 nm. Să se calculeze: a) concentrația numerică a hidrosolului și presiunea osmotică a acestuia la 273 K, dacă densitatea fazei disperse este egală cu $4,5 \text{ g/cm}^3$; b) concentrația numerică și presiunea osmotică a soluției apoase de zaharoză $C_{12}H_{22}O_{11}$ (substanță solubilă în apă) la aceeași concentrație masică. De câte ori presiunea osmotică a hidrosolului de $BaSO_4$ este mai mică față de presiunea osmotică a soluției de zaharoză?
7. Să se calculeze presiunea osmotică a hidrosolului de aur la 20°C , dacă concentrația masică a particulelor este egală cu $0,5 \text{ g/L}$, gradul de dispersie este egal cu $0,5 \text{ nm}^{-1}$, densitatea aurului – cu $19,6 \text{ g/cm}^3$.
8. Să se determine presiunea osmotică a soluției coloidale de cupru în apă la 19°C , dacă concentrația masică este egală cu $0,084 \text{ g/L}$. Se consideră că particulele au formă cubică cu lungimea laturii egală cu $1,35 \text{ nm}$. Densitatea cuprului este egală cu $8,93 \text{ g/cm}^3$.
9. Presiunea osmotică a soluției cauciucului în benzen cu concentrația 1 g/L la 27°C este egală cu 405,3 Pa. Să se calculeze masa molară a cauciucului. Să se considere că molecula cauciucului are formă izodiametrică și presiunea osmotică este redată de ecuația van't Hoff.

10. Presiunea osmotică a soluției de polistiren în benzen la 298 K depinde de concentrație în felul următor:

$c, \text{kg/m}^3$	1,0	2,0	5,0	7,0
Π, Pa	27,56	85,3	146,4	212

Să se determine masa molară medie a polimerului și cel de-al doilea coeficient virial.

11. Presiunea osmotică a soluției de etilceluloză în anilină la 313 K depinde de concentrație în felul următor:

$c, \text{kg/m}^3$	1,102	2,788	4,907	6,893	10,060	13,384
Π, Pa	49,4	140,6	250,9	365,4	536,0	739,6

Să se determine masa molară medie a polimerului și cel de-al doilea coeficient virial.

12. Să se calculeze presiunea osmotică a soluției apoase a gelatinei la 293 K, dacă concentrația masică este egală cu $2,5 \text{ kg/m}^3$, masa molară medie este egală cu 104600 g/mol , iar $B = 0,69 \text{ (Pa}\cdot\text{m}^6\text{)/kg}^2$.
13. Presiunea osmotică a soluției de polistiren în toluen la 298 K depinde de concentrație în felul următor:

$c, \text{g/L}$	2,042	6,613	9,521	12,602
$\Pi \cdot 10^3, \text{atm}$	0,58	1,86	2,67	3,49

Să se determine masa molară medie a polimerului și cel de-al doilea coeficient virial.

14. Diametrul particulelor de aur în hidrosol este egal cu 2 nm. Să se calculeze înălțimea la care concentrația numerică a particulelor se va micșora de 2 ori la 27°C , dacă $\rho = 19,3 \text{ g/cm}^3$, $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$.
15. Să se determine înălțimea la care, după stabilirea echilibrului de sedimentare, concentrația particulelor de SiO_2 în hidrosol scade de două ori. Particulele solului au formă sferică, gradul de dispersie este egal cu: a) $0,2 \text{ nm}^{-1}$; b) $0,1 \text{ nm}^{-1}$; c) $0,01 \text{ nm}^{-1}$. Densitatea SiO_2 este egală cu $2,7 \text{ g/cm}^3$, densitatea apei – 1 g/cm^3 , temperatura – 298 K .
16. Să se determine înălțimea la care, după stabilirea echilibrului de sedimentare, concentrația particulelor fazei disperse în hidrosol se modifică de v_0/v_h ori. Compoziția fazei disperse, dimensiunea particulelor și densitatea lor sunt indicate în tabelul prezentat. Densitatea mediului de dispersie este egală cu $0,997 \text{ g/cm}^3$, temperatura – 25°C .

Varianta	Compoziția particulelor	Diametrul particulelor, μm	v_0/v_h	Densitatea particulelor, g/cm^3
1	CuO	0,4	4	6,40
2	ZnO	0,2	2	5,66

3	Y ₂ O ₃	0,5	3	4,84
4	Al ₂ O ₃	0,3	9	4,00
5	SiO ₂	0,1	5	2,65

17. Să se demonstreze că datele experimentale privind repartiția particulelor de aur în hidrosol pe înălțime prezentate în tabel se supun legii hipsometrice Laplace.

$h, \mu\text{m}$	0	50	100	200	300
ν	1431	1053	779	408	254

18. Să se determine viteza de sedimentare a particulelor de cafea cu raza $1 \mu\text{m}$ în apă și în aer. Vâscozitatea apei este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, vâscozitatea aerului – $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, densitatea cafelei – $1,1 \text{ g/cm}^3$, densitatea apei – 1 g/cm^3 ; densitatea aerului – $1,025 \cdot 10^{-3} \text{ g/cm}^3$. De câte ori viteza de sedimentare în aer este mai mare față de cea în apă?
19. Să se determine viteza de sedimentare a particulelor de caolin în apă dacă raza particulelor este egală cu $2 \mu\text{m}$, temperatura – cu 15°C , vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $1,14 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, densitatea caolinei – $2,2 \text{ g/cm}^3$, densitatea apei – 1 g/cm^3 .
20. Să se calculeze timpul la care particulele suspensiei vor sedimenta într-un cilindru. Sedimentarea are loc la 20°C , densitatea mediului de dispersie este egală cu $0,998 \text{ g/cm}^3$, vâscozitatea mediului – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Forma particulelor este sferică. Datele necesare pentru calcule sunt prezentate în tabel:

Varianta	1	2	3	4	5
Compoziția particulelor	ZnO	CuO	YOOH	LaOOH	AlOOH
$S'_e, \text{m}^2/\text{kg}$	$1,56 \cdot 10^2$	$2,02 \cdot 10^2$	$1,36 \cdot 10^2$	$8,66 \cdot 10^2$	$8,14 \cdot 10^2$
Densitatea particulelor, g/cm^3	5,66	6,45	4,59	5,41	3,07
Înălțimea vasului (H), cm	20	40	50	80	30

21. Să se calculeze raza particulelor de AgCl în hidrosol, dacă acestea sedimentează în centrifugă timp de 10 min în următoarele condiții: distanța inițială de la centrul rotirii $x_0 = 0,09 \text{ m}$; distanța finală $x = 0,14 \text{ m}$; densitatea fazei disperse – $5,6 \text{ g/cm}^3$; densitate mediului de dispersie – 1 g/cm^3 ; numărul de rotații a centrifugii – 1000 rotații/min; vâscozitatea mediului de dispersie – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

22. Să se calculeze și să se compare vitezele de sedimentare a particulelor de argilă în hidrosol în câmp gravitațional și centrifugal. Raza particulelor este egală cu $0,1 \mu\text{m}$, distanța la care sedimentează particulele – $H = 10 \text{ cm}$; densitatea argilei este egală cu $3,0 \text{ g/cm}^3$; densitatea mediului de dispersie – cu $1,0 \text{ g/cm}^3$; vâscozitatea mediului de dispersie – cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; accelerația centrifugală – $\omega^2 x = 200 \cdot g$ ($g = 9,81 \text{ m/s}^2$); distanța inițială de la centrul rotirii $x_0 = 5 \text{ cm}$.
23. Să se calculeze raza particulelor colorantului galben de cuvă, dacă timpul de sedimentare a acestora în câmp centrifugal este egal cu 180 s . Se dă: distanța inițială de la axa rotirii – $x_0 = 4 \text{ cm}$; distanța finală – $x = 9 \text{ cm}$; densitatea fazei disperse – $1,3 \text{ g/cm}^3$; densitatea mediului de dispersie – $1,0 \text{ g/cm}^3$; vâscozitatea mediului de dispersie – $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$; viteza de rotire a rotorului centrifugii – $n = 1800 \text{ rotații/min}$.

6. PROPRIETĂȚILE OPTICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

6.1. Considerații teoretice

Difuzia luminii

Proprietățile optice ale sistemelor disperse au anumite particularități care depind de natura particulelor fazei disperse, dimensiunea lor, diferența dintre lungimea de undă a radiației electromagnetice și dimensiunea particulelor. La iradierea unui sistem dispers cu lumină, în funcție de natura particulelor fazei disperse și dimensiunea lor, poate avea loc absorbția, reflexia și difuzia luminii. Una dintre proprietățile optice caracteristice sistemelor disperse reprezintă difuzia luminii. În urma difuziei luminii, fascicolul luminii trecând printr-o soluție coloidală devenind vizibil și vizual poate fi observat sub forma unui con luminos (efectul Tyndall, Gig. 6.1).

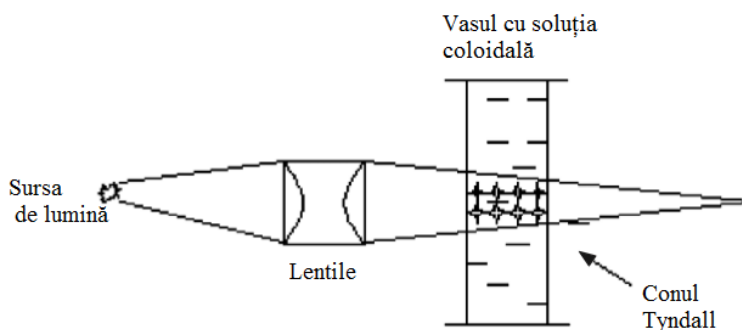


Fig. 6.1. Efectul Tyndall

În urma difuziei luminii în sisteme disperse incolore, se manifestă fenomenul de opalescență care vizual este observată ca apariția colorației turbure-albăstrie a soluției coloidale perpendicular pe direcția luminii incidente.

Capacitatea de a difuza lumina o manifestă nu numai particulele fazei disperse, ci și asociate de molecule, macromolecule, incluziuni ce perturbă omogenitatea mediului.

Difuzia luminii are loc în sisteme în care dimensiunea particulelor este mai mică decât lungimea de undă a luminii incidente.

Pentru particule sferice, neîncărcate electric cu diametrul mai mic decât lungimea de undă a luminii ($d_p < \lambda$) situate la distanțe destul de mari una de alta (sistem dispers diluat), Rayleigh a dedus ecuația:

$$I_d = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{v \cdot v^2}{\lambda^4} I_0, \quad (6.1) - \text{ecuația Rayleigh}$$

unde I_d – intensitatea luminii difuzate; I_0 – intensitatea luminii incidente; n_0 – indicele de refracție a mediului de dispersie; n_1 – indicele de refracție a fazei disperse; v – concentrația numerică; v – volumul unei particule; λ – lungimea de undă a luminii incidente.

Dacă în ecuația (6.1) unificăm toate mărimile în afară de λ într-o constantă k , se poate scrie:

$$I_d = \frac{k}{\lambda^4}, \quad (6.2)$$

unde

$$k = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot v \cdot v^2 \cdot I_0 \quad (6.3)$$

Din ecuația Rayleigh pot fi trase următoarele concluzii:

- 1) Pentru particule de dimensiunea dată, intensitatea luminii difuzate crește cu concentrația numerică ($I_d \sim v$);
- 2) Intensitatea luminii difuzate crește cu creșterea volumului particulei (adică $I_d \sim v^2$ sau $I_d \sim r^6$ (la $v = \text{const}$));
- 3) Intensitatea luminii difuzate este cu atât mai mare, cu cât mai mare este diferența dintre indicii de refracție al fazei disperse și mediului de dispersie ($I_d \sim (n_1^2 - n_0^2)$).
- 4) Intensitatea luminii difuzate crește cu scăderea lungimii de undă a luminii incidente ($I_d \sim 1/\lambda^4$ – pentru particule cu $d \leq 0,1 \cdot \lambda$ (40-70 nm));

În general, s-a stabilit că $I_d \sim 1/\lambda^n$, unde n poate avea valori $0 \leq n \leq 4$. Pentru particule cu un grad de dispersie mare, $n = 4$. Pentru particule cu dispersitate mai mică $n < 4$. La reflexia totală a luminii de particule ce au dimensiuni mai mari decât lungimea de undă a luminii incidente – $n = 0$.

Conform ecuației Clausius:

$$I_d = \frac{k}{\lambda^2} \quad (6.4)$$

Pentru a demonstra care dintre ecuații – Rayleigh sau Clausius – mai exact descrie datele experimentale privind dependența intensității luminii difuzate de lungimea de undă, este necesar de a calcula valoarea constantei k și de a determina eroarea. Concluzia referitor la aplicabilitatea ecuației Rayleigh sau Clausius se trage pornind de la valoarea minimă a erorii.

Absorbția luminii în sisteme disperse

Conform legii Bouguer-Lambert-Bear:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon c l}, \quad (6.5)$$

unde I_t – intensitatea luminii transmise; I_0 – intensitatea luminii incidente; ε – coeficientul molar de extincție (L/(mol·cm)); C – concentrația soluției (mol/L); l – grosimea stratului de soluție (cm).

Din ecuația (6.5) rezultă că:

$$A = \lg \frac{I_0}{I_t} = \varepsilon \cdot C \cdot l, \quad (6.6)$$

unde A – absorbanța.

Legea Bouger-Lambert-Bear este valabilă pentru soluții coloidale diluate cu valori ale grosimii stratului l mici și grad de dispersie înalt. Pentru sisteme disperse concentrate, care manifestă opalescență puternică, această lege nu este valabilă și poate fi scris:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-(\varepsilon + \varepsilon')cl}, \quad (6.7)$$

unde ε' – coeficientul de absorbție fictivă sau coeficientul de difuzie care este determinat de difuzia luminii.

Culoarea sistemului dispers depinde de raportul coeficientului de absorbție și coeficientului de difuzie.

Metode optice de cercetare a sistemelor disperse

Ultramicroscopia (UM)

În această metodă se aplică un ultramicroscop cu fantă (particulele fazei disperse se observă ca puncte luminoase) sau un ultramicroscop cu flux (particulele se mișcă în direcția ochiului observatorului). Aplicarea metodei permite a determina concentrația numerică a fazei disperse și dimensiunea particulelor. De exemplu, cu ajutorul ultramicroscopului cu flux cu sursă de lumină laser și un sistem optic electronic de înregistrare a particulelor poate fi determinată concentrația numerică a fazei disperse până la 10^9 particule în 1 cm^3 și de a determina funcțiile de repartiție a particulelor după dimensiuni.

Ecuația (6.1) poate fi prezentată ca:

$$I_d = K \cdot v \cdot v^2 \cdot I_0, \quad (6.8)$$

unde

$$K = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^4} \quad (6.9)$$

Experimental se determină numărul de particule N al fazei disperse într-un anumit volum V . Concentrația numerică v este egală cu:

$$v = \frac{N}{V} \quad (6.10)$$

Concentrația masică c este egală cu:

$$c = v \cdot \rho \cdot v, \quad (6.11)$$

unde v – volumul unei particule; ρ – densitatea fazei disperse.

Din ecuația (6.11) rezultă:

$$v = \frac{c}{\rho \cdot v} \quad (6.12)$$

Pentru particule sferice:

$$v = \frac{4}{3} \cdot \pi r^3, \quad (6.13)$$

unde r – raza particulei.

Din ecuația (6.13) rezultă că:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot v}{4 \cdot \pi}} \quad (6.14)$$

Introducem în ecuația (6.14) ecuația (6.12) și obținem că raza particulei este egală cu:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot v}} \quad (6.15)$$

În cazul în care forma particulei este cubică, volumul acesteia este egal cu:

$$v = l^3, \quad (6.16)$$

unde l – lungimea laturii cubului.

Din ecuația (6.16) rezultă că:

$$l = \sqrt[3]{v} \quad (6.17)$$

Introducem ecuația (6.12) în ecuația (6.17) și obținem:

$$l = \sqrt[3]{\frac{c}{\rho \cdot v}} \quad (6.18)$$

Nefelometria

Metoda permite determinarea concentrației sistemului dispers și dimensiunii particulelor fazei disperse și se bazează pe comparația intensității luminii difuzate de sistemul dispers de cercetat și de un sistem dispers standard. Intensitatea luminii difuzate de sistemul de cercetat și de cel standard se compară prin modificarea înălțimii h a părții iluminate a sistemelor disperse cu ajutorul blocurilor opace. Adică:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{h_2}{h_1}, \quad (6.19)$$

unde I_{d1} și I_{d2} – intensitatea luminii difuzate de sistemul dispers standard și, respectiv, de sistemul de cercetat; h_1 , h_2 – înălțimile părții iluminate a sistemului standard și a celui de cercetat.

Ecuația Rayleigh poate fi scrisă sub forma:

$$I_d = I_0 \cdot k \cdot v \cdot v^2, \quad (6.20)$$

unde

$$k = 24 \cdot \pi^2 \cdot \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2 \cdot n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^4} \quad (6.21)$$

Dacă notăm prin

$$c_v = v \cdot v, \quad (6.22)$$

unde c_v – concentrația de volum (sau frecvența de volum, sau fracția de volum), ecuația (6.20) se poate scrie ca:

$$I_d = I_0 \cdot k \cdot c_v \cdot v, \quad (6.23)$$

Dacă volumele (razele) particulelor în sistemul standard și în cel de cercetat sunt egale, iar concentrațiile numerice sunt diferite, atunci raportul intensității luminii difuzate de sistemul standard și de cel de cercetat va fi egal cu:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{c_{v1}}{c_{v2}} = \frac{v_1}{v_2} \quad (6.24)$$

Ținând cont de ecuația (6.19), se poate scrie:

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{c_{v1}}{c_{v2}} = \frac{v_1}{v_2}, \quad (6.25)$$

de unde

$$v_2 = v_1 \cdot \frac{h_1}{h_2} \quad (6.26)$$

Dacă concentrațiile de volum sunt egale ($c_{v1} = c_{v2}$), dar diferă volumele (razele) particulelor, atunci:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{v_1}{v_2} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \quad (6.27)$$

sau

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{r_1^3}{r_2^3}, \quad (6.28)$$

de unde

$$r_2 = r_1 \cdot \sqrt[3]{\frac{h_1}{h_2}} \quad (6.29)$$

Turbidimetria

Turbidimetria reprezintă o metodă de determinare a concentrației și dimensiunii particulelor fazei disperse într-un sistem dispers ce se bazează pe măsurarea intensității luminii transmise de sistem în direcția luminii incidente.

La trecerea luminii printr-un strat elementar de grosime dx , scăderea intensității luminii dI în urma difuziei este egală cu:

$$-dI = \tau \cdot I \cdot dx, \quad (6.30)$$

unde I – intensitatea luminii incidente; τ – coeficientul ce caracterizează capacitatea solului de a difuza lumina care se numește turbiditate.

După integrarea ecuației (6.30) în limitele de la I_0 (intensitatea luminii incidente) la I_t (intensitatea luminii transmise) și de la $x = 0$ și $x = 1$, se obține:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \tau \cdot l \quad (6.31)$$

Deoarece

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = 2.303 \cdot A, \quad (6.32)$$

unde A – absorbanța sistemului, rezultă că

$$\tau = \frac{2,303 \cdot A}{l} \quad (6.33)$$

Deoarece

$$I_t = I_0 - I_d, \quad (6.34)$$

unde I_d – intensitatea luminii difuzate, pentru $l = 1$ cm, ecuația (6.31) poate fi scrisă ca:

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = \tau \quad (6.35)$$

Logaritmul din ecuația (6.35) poate fi prezentat ca:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} = -\ln \left(1 - \frac{I_d}{I_0} \right) \quad (6.36)$$

Deoarece $I_d \ll I_0$, logaritmul poate fi dezvoltat în serie:

$$-\ln \left(1 - \frac{I_d}{I_0} \right) = - \left(-\frac{I_d}{I_0} - \frac{\left(\frac{I_d}{I_0}\right)^2}{2} - \frac{\left(\frac{I_d}{I_0}\right)^3}{3} - \dots \right) \quad (6.37)$$

Dacă se reține doar primul termen din această serie, se poate scrie că:

$$\ln \frac{I_0}{I_0 - I_d} \approx \frac{I_d}{I_0} \quad (6.38)$$

și, prin urmare

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} \quad (6.39)$$

Pentru sisteme care se supun legii lui Rayleigh, se poate scrie:

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{c_v \cdot \nu}{\lambda^4}, \quad (6.40)$$

unde c_v – concentrația de volum (frecvența de volum) a fazei disperse.

Așadar, cunoscând valoarea turbidității (sau absorbanței) poate fi determinată concentrația de volum al fazei disperse sau raza particulei.

Ecuția Heller

Ecuția Rayleigh poate fi aplicată în cazul în care diametrul particulelor fazei disperse este nu mai mare decât $0,1 \cdot \lambda$. În cazul în care sistemul dispers conține particule cu diametru mai mic decât lungimea de undă a luminii incidente, dar mai mare decât $0,1 \cdot \lambda$, apar abateri de la ecuația Rayleigh legate de fenomenele de polarizare a luminii ș.a. În acest caz, se aplică ecuația Heller:

$$A = \frac{k}{\lambda^n}, \quad (6.41)$$

unde A – absorbanța; k – o constantă ce nu depinde de lungimea de undă; n – o mărime ce depinde de dimensiunea particulei.

Valorile n sunt cuprinse în limitele $1 < n < 4$ în funcție de diametrul particulelor (la $n = 4$ este aplicabilă ecuația Rayleigh).

Logaritmând ecuația (6.41), se obține:

$$\lg A = \lg k - n \lg \lambda \quad (6.42)$$

Construind în baza ecuației (6.42) dependența grafică $\lg A = f(\lg \lambda)$, se obține o dreaptă, iar panta acestei drepte este egală cu $\operatorname{tg} \alpha = n$.

Pentru latexuri Heller a obținut o curbă de calibrare ce redă dependența lui n în funcție de un parametru adimensional Z ce depinde de raportul dintre raza particulei și lungimea de undă a luminii:

$$Z = \frac{8 \cdot \pi \cdot r}{\lambda} \quad (6.43)$$

În Tabelul 6.1 sunt prezentate valorile lui Z la diferite valori ale lui n .

Tabelul 6.1. Valorile Z în funcție de n

n	Z	n	Z
3,812	2,0	3,090	5,0
3,686	2,5	2,807	5,5
3,573	3,0	2,657	6,0
3,436	3,5	2,533	6,5
3,284	4,0	2,457	7,0
3,121	4,5	2,379	7,5

În baza datelor prezentate în Tabelul 6.1 poate fi construită dependența $Z = f(n)$ ce poate fi utilizată drept curbă de calibrare. Cunoscând valoarea lui n care se determină în baza datelor experimentale, cu ajutorul acestei curbe de calibrare se determină valoarea lui Z și, respectiv, poate fi calculată raza particulei cu ecuația:

$$r = \frac{Z \cdot \lambda}{8 \cdot \pi}, \quad (6.44)$$

care rezultă din relația (6.43).

La calculul razei particulei cu ecuația (6.44) se utilizează valoarea medie a lungimii de undă pentru intervalul la care s-au efectuat măsurătorile experimentale:

$$\lambda = \frac{\lambda_{max} + \lambda_{min}}{2}, \quad (6.45)$$

unde λ_{max} și λ_{min} – valoarea maximă și, respectiv, minimă a lungimilor de undă pentru intervalul dat de lungimi de undă.

6.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. Pentru o soluție coloidală a sulfului cu partea de masă egală cu 1%, au fost obținute următoarele date:

λ , nm	574	566	532
I_d	50	60	72

Care dintre ecuații – Rayleigh sau Clausius – descrie mai bine datele experimentale?

Rezolvare:

Determinăm valorile constantei k conform ecuației Rayleigh (6.2):

$$I_d = \frac{k}{\lambda^4} \Rightarrow k = I_d \cdot \lambda^4$$

$$k_1 = 50 \cdot (574 \cdot 10^{-9})^4 = 5,43 \cdot 10^{-24}$$

$$k_2 = 60 \cdot (566 \cdot 10^{-9})^4 = 6,13 \cdot 10^{-24}$$

$$k_3 = 72 \cdot (532 \cdot 10^{-9})^4 = 5,77 \cdot 10^{-24}$$

Calculăm valoarea medie a constantei:

$$k_{med} = \frac{5,43 \cdot 10^{-24} + 6,13 \cdot 10^{-24} + 5,77 \cdot 10^{-24}}{3} = 5,78 \cdot 10^{-24}$$

Calculăm eroarea:

$$\Delta = \frac{k_{max} - k_{min}}{k_{med}} \cdot 100\%$$

$$\Delta = \frac{6,13 \cdot 10^{-24} - 5,43 \cdot 10^{-24}}{5,78 \cdot 10^{-24}} \cdot 100\% = 12 \%$$

Din ecuația Clausius (6.4):

$$I_d = \frac{k}{\lambda^2},$$

rezultă că

$$k = I_d \cdot \lambda^2$$

Determinăm valorile constantei k din ecuația Clausius:

$$k_1 = 50 \cdot (574 \cdot 10^{-9})^2 = 1,64 \cdot 10^{-11}$$

$$k_2 = 60 \cdot (566 \cdot 10^{-9})^2 = 1,92 \cdot 10^{-11}$$

$$k_3 = 72 \cdot (532 \cdot 10^{-9})^2 = 2,02 \cdot 10^{-11}$$

Calculăm valoarea medie:

$$k_{med} = \frac{1,64 \cdot 10^{-11} + 1,92 \cdot 10^{-11} + 2,02 \cdot 10^{-11}}{3} = 1,87 \cdot 10^{-11}$$

Calculăm eroarea:

$$\Delta = \frac{k_{max} - k_{min}}{k_{med}} \cdot 100\%$$

$$\Delta = \frac{2,02 \cdot 10^{-11} - 1,64 \cdot 10^{-11}}{1,87 \cdot 10^{-11}} \cdot 100\% = 21,4 \%$$

Din rezultatele obținute, se observă că eroarea în cazul ecuației Rayleigh este mai mică, prin urmare, datele experimentale se pretează mai bine la ecuația Rayleigh.

Exemplul 2. Utilizând ecuația Rayleigh, să se determine de câte ori se va modifica intensitatea luminii difuzate de suc de fructe, care reprezintă un sistem dispers, dacă lungimea de undă a luminii incidente se schimbă de la 530 la 780 nm.

Se dă:

$$\lambda_1 = 530 \text{ nm};$$

$$\lambda_2 = 780 \text{ nm};$$

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = ?$$

Rezolvare:

Conform ecuației Rayleigh (6.2):

$$I_{d1} = \frac{k}{\lambda_1^4} \text{ și } I_{d2} = \frac{k}{\lambda_2^4}$$

Raportăm aceste ecuații și obținem:

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \frac{\frac{k}{\lambda_1^4}}{\frac{k}{\lambda_2^4}} = \frac{\lambda_2^4}{\lambda_1^4} = \left(\frac{\lambda_2}{\lambda_1}\right)^4$$

Prin urmare,

$$\frac{I_{d1}}{I_{d2}} = \left(\frac{780 \text{ nm}}{530 \text{ nm}}\right)^4 = 4,69$$

La creșterea lungimii de undă de la 530 nm la 780 nm, intensitatea luminii difuzate va scădea de 4,69 ori.

Exemplul 3. Să se determine diametrul particulelor fazei disperse într-un sistem dispers, dacă prin metoda ultramicroscopică s-a stabilit că în volumul sistemului egal cu $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ sunt 87 de particule. Forma particulelor este sferică, concentrația masică este egală cu $1 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3$, densitatea fazei disperse – $\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$.

Se dă:

$$V = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3 = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3;$$

$$N = 87;$$

$$c = 1 \cdot 10^{-4} \text{ kg/m}^3;$$

$$\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3 = 2,0 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$$

$$d = ?$$

Rezolvare:

Conform ecuației (6.15), raza unei particule este egală cu:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot \nu}}$$

unde ν – concentrația numerică a fazei disperse.

$$v = \frac{N}{V},$$

unde N – numărul de particule; V – volumul soluției coloidale.

Introducem această ecuație în ecuația pentru r :

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot c \cdot V}{4 \cdot \pi \cdot \rho \cdot N}}$$

și calculăm:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-4} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3}{4 \cdot 3,14 \cdot 2 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 87}} = 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Diametrul particulei este egal cu

$$d = 2r = 2 \cdot 1,45 \cdot 10^{-7} \text{ m} = 2,9 \cdot 10^{-7} \text{ m}$$

Exemplul 4. Să se determine concentrația masică a unui sol, dacă în urma aplicării metodei nefelometrice s-a stabilit că valorile înălțimii porțiunilor iluminate ale solului standard și ale solului de cercetat sunt egale cu $6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$ și, respectiv, cu $16 \cdot 10^{-3} \text{ m}$. Concentrația masică a solului standard este egală cu $4 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$. Se consideră că densitățile solului standard și celui de cercetat sunt practic egale.

Se dă:

Rezolvare:

$h_1 = 6 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; $h_2 = 16 \cdot 10^{-3} \text{ m}$; Conform ecuației (6.25)

$c_1 = 4 \cdot 10^{-6} \text{ kg/m}^3$;

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{c_{v_1}}{c_{v_2}},$$

$\rho_1 = \rho_2$

$c_2 = ?$

unde c_{v_1} și c_{v_2} – concentrațiile de volum (fracțiile de volum) ale sistemului standard și cel de cercetat.

Concentrația de volum este egală cu:

$$c_v = \frac{V_{fd}}{V},$$

unde V_{fd} – volumul fazei disperse; V – volumul soluției coloidale.

$$V_{fd} = \frac{m_{fd}}{\rho},$$

unde m_{fd} – masa fazei disperse, ρ – densitatea fazei disperse.

Prin urmare,

$$c_v = \frac{m_{fd}}{\rho \cdot V}$$

Deoarece concentrația masică este egală cu

$$c = \frac{m_{fd}}{V},$$

rezultă că

$$c_v = \frac{c}{\rho}$$

Ținând cont de aceasta, se poate scrie

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{c_{v_1}}{c_{v_2}} = \frac{c_1 \rho_2}{\rho_1 c_2}$$

Conform condiției $\rho_1 = \rho_2$, se poate scrie că:

$$\frac{h_2}{h_1} = \frac{c_1}{c_2},$$

de unde

$$c_2 = c_1 \cdot \frac{h_1}{h_2}$$

$$c_2 = 4 \cdot 10^{-6} \frac{kg}{m^3} \cdot \frac{6 \cdot 10^{-3} m}{16 \cdot 10^{-3}} = 1,5 \cdot 10^{-6} \frac{kg}{m^3}$$

Exemplul 5. Prin emulsia apoasă de CCl_4 cu grosimea de 5 cm trece un fascicul de lumină cu lungimea de undă 528 nm. În urma difuziei, intensitatea luminii incidente scade de două ori. Să se calculeze raza particulei fazei disperse, dacă fracția de volum a fazei disperse este egală cu 0,8%, indicele de refracție a CCl_4 este egal cu 1,460, iar indicele de refracție a apei – cu 1,333. Lumina este difuzată conform ecuației Rayleigh, iar intensitatea luminii scade conform legii Bugar-Lambert-Beer.

Se dă:

Rezolvare:

$l = 5$ cm; Pentru sistemele care se supun legii lui Rayleigh conform ecuației

$\lambda = 528$ nm; (6.40):

$$\frac{I_0}{I_t} = 2;$$

$$c_v = 0,8\%;$$

$$n_0 = 1,333;$$

$$n_1 = 1,460$$

r - ?

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{c_v \cdot v}{\lambda^4},$$

unde τ reprezintă turbiditatea.

Notăm printr-o constantă F mărimea egală cu

$$F = 24 \cdot \pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{\lambda^4}$$

Ținând cont de această notație, putem scrie:

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = F \cdot c_v \cdot v$$

Ținând cont că volumul particulei fazei disperse este egal cu

$$v = \frac{4}{3} \pi r^3$$

se poate scrie că

$$\tau = \frac{I_d}{I_0} = F \cdot c_v \cdot \frac{4}{3} \pi r^3,$$

de unde

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot \tau}{4 \cdot \pi \cdot F \cdot c_v}}$$

Conform ecuației (6.31):

$$\ln \frac{I_0}{I_t} = \tau \cdot l,$$

de unde

$$\tau = \frac{\ln \frac{I_0}{I_t}}{l}$$

Calculăm valoarea turbidității:

$$\tau = \frac{\ln 2}{5 \cdot 10^{-2} m} = 13,86 m^{-1}$$

Calculăm valoarea lui F :

$$F = 24 \cdot 3,14^3 \left(\frac{1,460^2 - 1,333^2}{1,460^2 + 2 \cdot 1,333^2} \right)^2 \cdot \frac{1}{(528 \cdot 10^{-9} m)^4} = 5,965 \cdot 10^{26} m^{-4}$$

Calculăm raza particulei

$$r = \sqrt[3]{\frac{3 \cdot 13,86 m^{-1}}{4 \cdot 3,14 \cdot 5,965 \cdot 10^{26} m^{-4} \cdot 0,008}} = 8,9 \cdot 10^{-9} m$$

6.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. Să se compare intensitatea luminii difuzate de emulsia benzinei în apă ($n_1 = 1,38$) și tetralinei în apă ($n_1 = 1,54$) la 293 K. Dimensiunile particulelor fazei disperse și concentrațiile sunt egale. Indicele de refracție a apei este egal cu 1,33.
2. Aplicând ecuația Rayleigh, să se compare intensitățile luminii difuzate de emulsia benzenului în apă ($n_1 = 1,501$) și emulsia n -pentanului în apă ($n_1 = 1,357$). Indicele de refracție a apei este $n_0 = 1,33$. Dimensiunile particulelor fazei disperse și concentrațiile sunt egale.
3. În baza datelor experimentale privind dependența intensității conului Tyndall (I_d) de lungimea medie de undă a luminii (λ), observat într-o soluție coloidală a acidului metastanic, să se demonstreze valabilitatea ecuației Rayleigh:

λ , nm	566	533	484
Intensitatea fasciculului luminii difuzate, obținute prin extrapolare, I_d	1400	2040	2680

4. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de un sol la modificarea lungimii de undă a luminii incidente de la 430 la 760 nm.
5. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de un suc de fructe la modificarea lungimii de undă a luminii incidente de la 430 la 680 nm.
6. La producerea zahărului în urma tratării siropului de zahăr, raza particulelor fazei disperse a crescut de la 20 la 80 nm. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate cu condiția că intensitatea luminii incidente, concentrația și densitatea particulelor rămân neschimbate?
7. Să se determine în ce caz și de câte ori intensitatea luminii difuzate de latexul de polistiren va fi mai mare – la iradiere cu lumină cu lungime de undă egală cu 530 sau cu 580 nm.
8. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate în cazul în care diametrul particulelor fazei disperse se modifică de la 90 la 20 nm. Intensitatea luminii incidente, concentrația și densitatea particulelor rămân neschimbate.
9. Un sol de aur de concentrație masică egală cu $5 \cdot 10^{-5}$ g/L a fost examinat cu ajutorul ultramicroscopului. S-a determinat că numărul de particule în câmpul vizual cu suprafața de $1 \cdot 10^{-2}$ cm² și adâncimea fasciculului de $2 \cdot 10^{-4}$ cm este egal cu 65. Considerând că particulele solului dat sunt sferice, să se calculeze raza medie a acestora. Densitatea aurului este egală cu $19,6 \cdot 10^3$ g/cm³.
10. Prin metoda ultramicroscopiei în flux s-a stabilit că numărul de particule al fazei disperse ce se conțin în volumul de $1,5 \cdot 10^{-11}$ m³ de aerosol de ulei este egal cu 53. Considerând că forma particulelor este sferică, să se determine raza medie a acestora, dacă concentrația solului este egală cu $2,1 \cdot 10^{-5}$ g/L, densitatea fazei disperse – $\rho = 0,92$ g/cm³.
11. În studiul hidrosolului de argint, prin metoda ultramicroscopiei în flux, s-a stabilit că într-un volum $V = 3,5 \cdot 10^{-11}$ m³ de sol sunt 65 de particule. Să se determine raza medie a particulelor fazei disperse, considerând că acestea au formă sferică. Concentrația solului este egală cu $5,6 \cdot 10^{-6}$ g/L, densitatea fazei disperse – $\rho = 10,5$ g/cm³.
12. Cu ajutorul unui nefelometru, au fost comparate turbiditățile a două hidrosoluri de mastic de concentrații egale. S-a stabilit că turbiditatea solului standard și solului de cercetat au devenit egale, în cazul în care înălțimea părții iluminate a solului standard este egală cu $h_1 = 19$ mm, iar a solului de cercetat – cu $h_2 = 5$ mm. Raza medie a particulelor solului standard este egală cu $r_1 = 120$ nm. Să se determine raza particulelor solului de cercetat.
13. În studiul hidrosolului de argint prin ultramicroscopie în flux, s-a stabilit că la o suprafață a câmpului de observație de $5,4 \cdot 10^{-6}$ mm² și o adâncime a fasciculului de

lumină de 0,25 mm, numărul de particule este egal cu 2. Considerând că particulele au formă cubică, să se calculeze lungimea medie a laturii cubului. Concentrația solului este egală cu 0,2 g/L, densitatea argintului – $\rho = 10,5 \text{ g/cm}^3$.

14. Utilizând metoda ultramicroscopiei în flux, s-a stabilit că într-un volum de $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ de hidrosol de sulf se conțin 100 de particule ale fazei disperse. Concentrația solului este egală cu $c = 6,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$, densitatea fazei disperse – $\rho = 2,07 \text{ g/cm}^3$. Să se calculeze raza medie a particulelor fazei disperse.
15. Utilizând datele experimentale a măsurătorilor spectrofotometrice obținute pentru hidrosolul colorantului negru sulfurat, să se verifice prin metoda grafică aplicabilitatea legii Bouguer-Lambert-Beer și să se determine concentrația solului la $A = 0,55$.

$c \cdot 10^3, \text{ g/L}$	20,0	40,0	60,0	80,0	100,0	120,0
A	0,15	0,30	0,43	0,60	0,78	0,92

16. Utilizând metoda ultramicroscopiei în flux, s-a determinat că într-un volum de $3 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ al aerosolului de apă se conțin 60 particule de apă. Să se calculeze raza medie a particulelor fazei disperse, dacă concentrația aerosolului este egală cu $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$, densitatea fazei disperse – $\rho = 1 \text{ g/cm}^3$.

Sarcini pentru lucrul individual

1. Aplicând ecuația Rayleigh, să se compare intensitățile luminii difuzate de emulsia benzinei în apă ($n_1 = 1,50$) și emulsia benzinei în apă ($n_1 = 1,38$). Indicele de refracție a apei este egal cu 1,33. Dimensiunile particulelor fazei disperse și concentrațiile sunt egale.
2. Aplicând ecuația Rayleigh, să se compare intensitățile luminii difuzate de emulsia hexanului în apă ($n_1 = 1,375$) și emulsia fenolului în apă ($n_1 = 1,54$). Indicele de refracție a apei este egal cu $n_0 = 1,33$. Dimensiunile particulelor fazei disperse și concentrațiile sunt egale.
3. În Tabel sunt prezentate datele experimentale privind dependența intensității conului Tyndall (I_d) de lungimea medie de undă a luminii (λ), observat într-o soluție coloidală de sulf de 1%. Care dintre ecuații – Rayleigh sau Clausius – descrie mai bine datele experimentale?

$\lambda, \text{ nm}$	631	596	574
Intensitatea fasciculului luminii difuzate, obținute prin extrapolare, I_d	490	700	1080

4. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de un sistem dispers la modificarea lungimii de undă a luminii incidente de la 310 la 490 nm.
5. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de un sistem dispers la modificarea lungimii de undă a luminii incidente de la 360 la 510 nm.

6. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de două sisteme disperse în care raza particulelor fazei disperse este egală cu 15 nm și, respectiv, 75 nm. Intensitatea luminii incidente, concentrația și lungimea de undă a luminii incidente sunt aceleași în ambele cazuri.
7. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de un sistem dispers la modificarea lungimii de undă a luminii incidente de la 410 la 630 nm. Difuzia luminii are loc conform legii Rayleigh, iar intensitatea luminii incidente este aceeași în ambele cazuri.
8. Să se determine de câte ori se modifică intensitatea luminii difuzate de un suc de fructe (sistem dispers) la modificarea lungimii de undă a luminii incidente de la 430 la 680 nm. Difuzia luminii are loc conform legii Rayleigh, iar intensitatea luminii incidente este aceeași în ambele cazuri.
9. Să se determine diametrul particulelor într-un aerosol, dacă prin metoda de ultramicroscopie în flux s-a stabilit că numărul de particule al fazei disperse într-un volum de $2,2 \cdot 10^{-2} \text{ mm}^3$ este egal cu 87. Concentrația aerosolului este egală cu $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$, densitatea fazei dispersate – 2 g/cm^3 , forma particulelor este sferică.
10. Prin metoda ultramicroscopiei în flux s-a stabilit că numărul de particule al fazei disperse ce se conțin în volumul de $2 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ de aerosol de fum al furnalelor marten este egal cu 80. Considerând că forma particulelor este cubică, să se determine lungimea laturii cubului, dacă concentrația aerosolului este egală cu $1 \cdot 10^{-4} \text{ g/L}$, densitatea fazei disperse - $\rho = 2,0 \text{ g/cm}^3$.
11. În studiul aerosolului de ulei prin metoda ultramicroscopiei în flux, s-a stabilit că numărul de particule al fazei disperse într-un volum de $1,33 \cdot 10^{-11} \text{ m}^3$ de aerosol este egal cu 50. Să se determine raza medie a particulelor, considerând că acestea au formă sferică. Concentrația aerosolului este egală cu $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/L}$, densitatea fazei disperse – $\rho = 0,9 \text{ g/cm}^3$.
12. Să se calculeze raza medie a particulelor hidrosolului de latex de polistiren, dacă se cunoaște că la aplicarea metodei nefelometrice înălțimea părții iluminate a solului standard este egală cu $h_1 = 8 \text{ mm}$, raza medie a particulei fazei disperse a solului standard este $r_1 = 88 \text{ nm}$, înălțimea părții iluminate a solului de cercetat este egală cu $h_2 = 18 \text{ mm}$. Concentrațiile ambelor soluri sunt egale.
13. În Tabel sunt prezentate valorile absorbției la diferite lungimi de undă pentru latexul de polistiren (variantele 1-4 după îndiația cadrului didactic):

$\lambda, \text{ nm}$	A			
	1	2	3	4
400	0,562	0,900	0,795	-
440	0,414	0,704	0,566	-
490	0,289	0,518	0,382	0,336
540	0,207	0,387	0,267	0,266

682	0,159	0,306	0,202	0,221
630	0,120	0,237	0,150	0,18

- a) Să se construiască dependența grafică $lgA = f(lg\lambda)$ bazată pe ecuația Heller în baza căreia să se determine valoarea n ; b) în baza datelor din Tabelul 6.1 să se construiască curba de calibrare $Z = f(n)$; c) din curba de calibrare să se determine valoarea lui Z corespunzătoare valorii n determinate în baza datelor experimentale; d) să se calculeze raza particulelor fazei disperse.
14. Să se verifice prin metoda grafică aplicabilitatea legii Bouger-Lambert-Beer pentru hidrosolul de colorant albastru de cuvă în baza datelor experimentale:

$c \cdot 10^3, \text{ g/L}$	5	10	15	25	35	50
A	0,05	0,1	0,15	0,24	0,34	0,47

Să se determine concentrația solului la $A = 0,20$.

7. PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE SISTEMELOR DISPERSE

7.1. Considerații teoretice

Fenomene electrocinetice. Noțiunea de strat dublu electric

Faptul că în sisteme disperse particulele fazei disperse sunt încărcate cu sarcini electrice a fost stabilit în 1808 de Reiss care a descoperit fenomenul de electroforeză (Fig. 7.1, a). Electroforeza reprezintă deplasarea fazei solide la unul din electrozi în câmp electric continuu.

Reiss a descoperit și un alt fenomen electrocinetic – electroosmoza (Fig. 7.1, b) care reprezintă deplasarea fazei lichide printr-o diafragmă poroasă în câmp electric continuu la unul din electrozi.

În 1878 Dorn a observat că la sedimentarea particulelor de nisip în apă între doi electrozi situați la diferite înălțimi apare o diferență de potențial (Fig. 7.1, c). Fenomenul se numește efectul Dorn sau potențial de sedimentare – la sedimentarea particulelor fazei disperse între două puncte situate la diferite înălțimi apare potențial.

În 1859 Kwinke a descoperit un alt fenomen, numit potențial de curgere – la pomparea lichidului printr-o diafragmă poroasă între punctele situate de ambele părți ale diafragmei apare o diferență de potențial (Fig. 7.1, d).

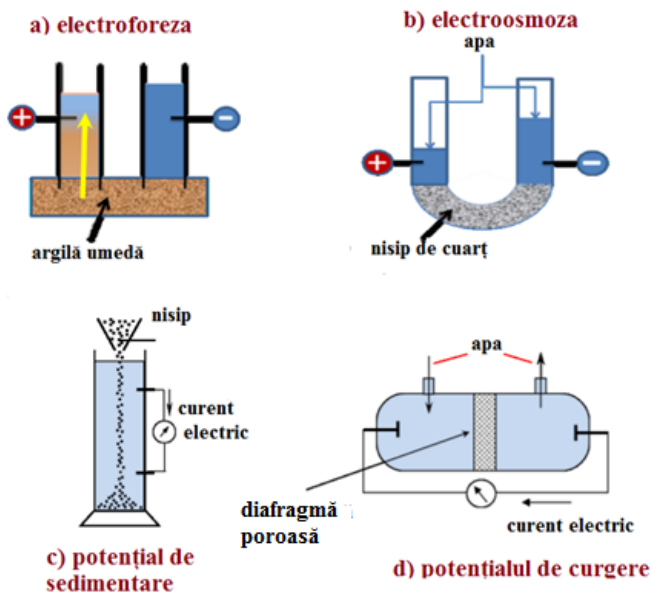


Fig. 7.1. Fenomene electrocinetice

Toate aceste fenomene reprezintă fenomene electrocinetice și ele sunt determinate de faptul că fazele într-un sistem dispers sunt încărcate cu sarcini electrice opuse. La suprafața fazei disperse într-un sistem dispers apare strat dublu electric (SDE).

Modelele stratului dublu electric (SDE)

Sunt câteva teorii ale stratului dublu electric, fiecare dintre ele având două premise comune:

- 1) Pe suprafața fazei solide se adsorb ioni de o anumită sarcină (ioni determinanți de potențial), astfel încât suprafața solidă se încarcă cu sarcina electrică corespunzătoare.
- 2) O cantitate echivalentă de ioni de sarcină contrară (contraioni), ce se află în faza lichidă aderentă fazei solide, se atrag electrostatic de suprafața fazei solide.

Fiecare teorie a SDE a propus un model corespunzător al SDE.

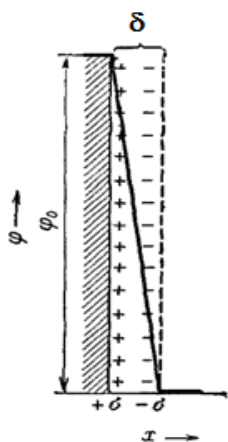


Fig. 7.2. Modelul SDE conform teoriei Helmholtz-Perrin

Modelul SDE conform teoriei Helmholtz-Perrin

În această teorie SDE este similar cu un condensator plan. O lamelă reprezintă suprafața fazei solide pe care se adsorb ionii determinanți de potențial. Cealaltă lamelă este constituită din ioni de sarcină contrară situată în faza lichidă. Numărul sarcinilor pozitive și negative este egal (Fig. 7.2). Conform acestei teorii, grosimea SDE (δ) este egală cu diametrul unei molecule. Potențialul total φ_0 (termodinamic) ce apare, scade linear cu distanța de la suprafața fazei solide (x) până la zero. (Fig. 7.2). Această teorie pentru prima dată a încercat să explice formarea SDE, dar nu a reușit să explice fenomenele electrocinetice și apariția unui potențial la deplasarea relativă a fazelor.

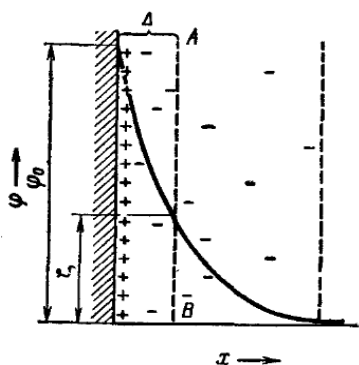


Fig. 7.3. Modelul SDE conform teoriei Gouy-Chapman

Modelul SDE conform teoriei Gouy-Chapman (teoria stratului dublu electric difuz)

Conform acestei teorii, contraionii formează un strat difuz (Fig. 7.3). La distanță foarte mică de la suprafața fazei solide predomină acțiunea câmpului electric (atracția electrostatică între suprafața fazei solide și contraioni). Cu distanța, puterea câmpului electric scade și tot mai puternic are loc difuzia contraionilor determinată de agitărea lor termică. Ca urmare, concentrația contraionilor scade exponențial cu distanța și devine egală cu concentrația lor în volumul fazei lichide. Potențialul φ scade cu distanța x de la suprafața fazei disperse conform ecuației:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot e^{-\chi x}, \quad (7.1)$$

unde χ – mărimea inversă a grosimii SDE.

La hotarul de alunecare dintre faze (planul de-a lungul căruia fazele se deplasează una față de alta; în Fig. 7.3 – linia punctată AB) apare potențialul electrocinetic (se notează cu litera greacă ζ – zeta) sau potențialul zeta (Fig. 7.3).

Modelul SDE conform teoriei Stern

Această teorie combină teoriile Gouy-Chapmann și Helmholtz-Perrin. Conform teoriei date, primul strat (sau câteva straturi) de contraioni sunt atrași mai puternic de suprafața fazei disperse datorită forțelor de atracție electrostatică și forțelor de adsorbție (Fig. 7.4). Această parte de contraioni formează un strat mai dens de contraioni cu grosimea δ egală cu diametrul ionilor hidratați ce îl formează și se numește stratul Helmholtz-Perrin sau stratul de adsorbție. Restul contraionilor formează un strat difuz datorită agitării termice a acestora – stratul Gouy-Chapmann sau stratul de difuzie cu potențialul φ_δ și grosimea λ care depinde de compoziția și proprietățile sistemului.

Potențialul φ scade cu distanța de la suprafața fazei disperse mai puternic și linear în stratul de adsorbție, iar în stratul de difuzie φ scade exponențial conform ecuației:

$$\varphi = \varphi_\delta \cdot e^{-\chi x}, \quad (7.2)$$

Mărimea χ reprezintă mărimea inversă a grosimii stratului dublu electric λ :

$$\chi = \frac{1}{\lambda} \quad (7.3)$$

Mărimea χ este dată de ecuația:

$$\chi = \sqrt{\frac{2F^2 I}{\varepsilon \varepsilon_0 RT}}, \quad (7.4)$$

unde F – constanta Faraday ($F = 96485$ C); I – forța ionică a soluției; ε – permitivitatea dielectrică relativă a mediului; ε_0 – permitivitatea dielectrică a vidului ($\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m); R – constanta universală a gazelor; T – temperatura.

Forța ionică a soluției este egală cu:

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2, \quad (7.5)$$

unde C_i – concentrația ionului dat; z_i – sarcina ionului dat.

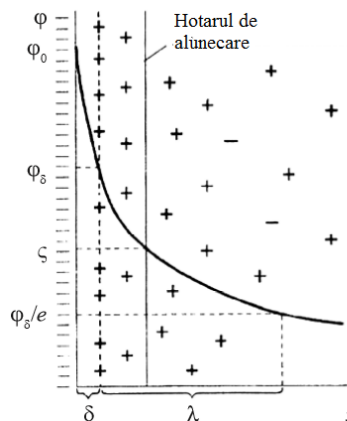


Fig. 7.4. SDE conform teoriei Stern

Dacă considerăm că distanța de la suprafața fazei disperse este egală cu $x = \lambda = \frac{1}{z}$ și introducem această mărime în ecuația (7.2), rezultă că:

$$\varphi = \varphi_{\delta} \cdot e^{-x/z} = \frac{\varphi_{\delta}}{e} \quad (7.6)$$

Adică grosimea stratului de difuzie poate fi considerată ca fiind egală cu distanța de la suprafața fazei disperse la care potențialul de difuzie scade de e ori. Grosimea stratului de difuzie depinde de concentrația ionilor în mediul de dispersie, de sarcina lor, de temperatură, de permitivitatea dielectrică a mediului.

Ținând cont de ecuația (7.3), ecuația (7.4) se poate scrie ca:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}} \quad (7.7)$$

Introducând în ecuația (7.7) ecuația (7.5), se obține:

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2}} \quad (7.8)$$

Unificând mărimile constante într-o constantă comună k :

$$k = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 R}{2 F^2}} \quad (7.9)$$

ecuația (7.8) poate fi scrisă ca:

$$\lambda = k \sqrt{\frac{\varepsilon \cdot T}{\frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2}} \quad (7.10)$$

Analizând ecuația (7.10), pot fi trase următoarele concluzii:

- 1) la creșterea concentrației ionilor în soluție, grosimea stratului de difuzie scade;
- 2) la creșterea sarcinii ionilor în soluție, grosimea stratului de difuzie scade;
- 3) la creșterea temperaturii, grosimea stratului de difuzie crește (deoarece se intensifică agitarea termică a ionilor);
- 4) la creșterea permitivității dielectrice a mediului, grosimea stratului de difuzie crește.

La deplasarea fazei disperse față de mediul de dispersie (indiferent de cauza ce o provoacă), are loc ruperea stratului de difuzie de-a lungul hotarului de alunecare. Hotarul de alunecare, de regulă, este situat în stratul de difuzie, iar stratul de lichid al mediului de dispersie cuprins între suprafața fazei disperse și hotarul de alunecare este imobil față de faza dispersă și se deplasează împreună cu aceasta. Numărul de contraioni ce se conțin în această porțiune a lichidului este insuficient pentru a compensa sarcina suprafeței fazei disperse. Prin urmare, la hotarul de alunecare apare un potențial,

deoarece cealaltă porțiune a stratului de difuzie posedă sarcină opusă. Potențialul ce apare la hotarul de alunecare reprezintă potențialul electrocinetic (potențialul zeta), ζ .

Determinarea potențialului electrocinetic

Metode electroforetice

Se disting metode macroscopice și metode microscopice. Metodele macroscopice se bazează pe determinarea experimentală a vitezei de deplasare a interfeței dintre soluția coloidală și lichidul de contact – metoda suprafeței mobile. În acest scop, se utilizează tuburi de diferite tipuri (în Figura 7.5 este schematic prezentat unul dintre acestea). Lichidul de contact reprezintă ultrafiltratul soluției coloidale respective sau mediul de dispersie obținut după coagularea fazei disperse la congelare. Experimental, se măsoară distanța la care se deplasează interfața dintre soluția coloidală și lichidul de contact într-un anumit timp.

În teoria electroforezei elaborată de Smoluchowski, Hückel ș.a. deplasarea particulei în câmp electric este considerată ca rezultatul acțiunii forței electrice F_{el} care acționează asupra sarcinii superficiale a particulei și a forței de frecare a mediului F_{fr} (Fig. 7.6). În condiții staționare, $F_{el} = F_{fr}$ și în cazul în care grosimea stratului de difuzie este mult mai mică decât raza particulei coloidale, pentru potențialul electrocinetic ζ a fost obținută ecuația:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}, \quad (7.11)$$

ecuația Helmholtz-Smoluchowski

unde η – vâscozitatea mediului de dispersie (Pa·s); u – viteza electroforetică (m/s); ε – permitivitatea dielectrică relativă a mediului de dispersie; ε_0 – permitivitatea dielectrică a vidului (F/m); H – gradientul potențialului câmpului electric (V/m).

Viteza electroforetică se determină în baza datelor experimentale cu ecuația:

$$u = \frac{h}{t}, \quad (7.12)$$

unde h – distanța la care se deplasează interfața între lichidul de contact și sistemul dispers (m); t – timpul (s).

Gradientul potențialului câmpului electric este egal cu:

$$H = \frac{E}{l}, \quad (7.13)$$

unde E – potențialul câmpului electric (V); l – distanța dintre electrozi (lungimea conductorului) (m).

În cazul sistemelor coloidale cu un grad de dispersie înalt, pentru potențialul electrocinetic se utilizează ecuația:

$$\zeta = \frac{3 \cdot \eta \cdot u}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H} \quad (7.14)$$

ecuația Hückel

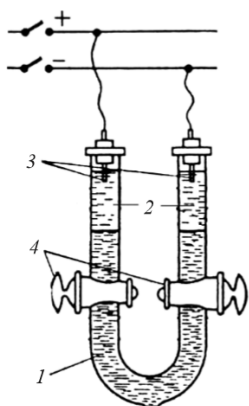


Fig. 7.5. Schema instalației pentru electroforeză: 1 – soluție coloidală; 2 – lichid de contact; 3 – electrozi; 4 – robinete

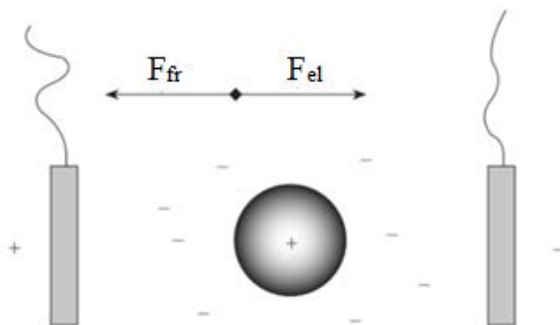


Fig. 7.6. Deplasarea particulei fazei solide la electroforeză

Pentru a compara diferite sisteme disperse privind capacitatea lor de a se supune electroforezei, se utilizează mobilitatea electroforetică u_0 care este egală cu:

$$u_0 = \frac{u}{H} \quad (7.15)$$

Ținând cont de această mărime, ecuațiile (7.11) și (7.14) pot fi scrise în felul următor:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (7.16)$$

ecuația Helmholtz-Smoluchowski

$$\zeta = \frac{3 \cdot \eta \cdot u_0}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (7.17)$$

ecuația Hückel

În baza teoriei Debye-Hückel a electroliților tari, ținând cont de frânarea electroforetică la mișcarea particulelor, Henry a generalizat ecuațiile (7.16) și (7.17) și a propus ecuația:

$$\zeta = \frac{3 \cdot \eta \cdot u_0}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot [f(\chi \cdot r)]^{-1}, \quad (7.18) \text{ ecuația Henry}$$

unde $(\chi \cdot r)$ – factorul Debye; r – raza particulei coloidale (m).

Pentru calculul funcției $f(\chi \cdot r)$ se utilizează ecuația Ohshima:

$$f(\chi \cdot r) = 1 + 0,5 \cdot \left[1 + \frac{2,5}{\chi \cdot r (1 + 2 \cdot e^{-\chi \cdot r})} \right]^{-3} \quad (7.19)$$

În cazul în care $\chi \cdot r \gg 1$, $f \rightarrow 1,5$ și ecuația (7.18) se transformă în ecuația (7.16). În cazul în care $\chi \cdot r \ll 1$, $f \rightarrow 1$ și este valabilă ecuația (7.17).

Cunoscând concentrația electrolitului, dimensiunea și forma particulelor, poate fi calculat parametrul $\chi \cdot r$, viteza electroforetică și potențialul electrocinetic. Valorile funcției $f(\chi r)$ pentru particule sferice ce nu conduc curent electric, în mediul ce conduce curentul electric se modifică de la 1,0 la 1,5 (Tabelul 7.1).

Tabelul 7.1. Valorile funcției $f(\chi r)$ la diferite valori ale factorului χr

χr	0,1	0,3	1,0	3,0	5,0	10,0	20,0	50,0	100,0
$f(\chi r)$	1,0005	1,0040	1,0267	1,1005	1,1630	1,2500	1,3400	1,4200	1,4580

Metoda microscopică sau ultramicroscopică de determinare a potențialului electrocinetic se bazează pe determinarea vitezei și a mobilității electroforetice în câmp electric a particulelor coloidale individuale cu ajutorul microscopului sau al ultramicroscopului.

Metoda electroosmotică

Metoda se bazează pe realizarea electroosmozei într-un tub sub formă de U (Fig. 7.7). În Figura 7.8 este schematic prezentat SDE în capilarul diafragmei.

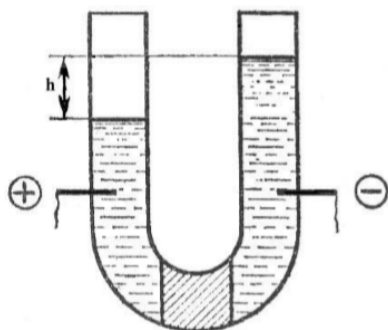


Fig. 7.7. Schema instalației pentru realizarea electroosmozei

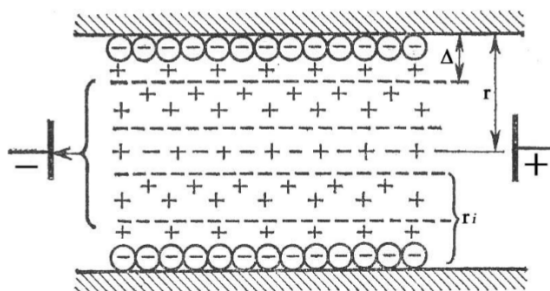


Fig. 7.8. SDE în capilarul diafragmei

Teoria electroosmozei a fost elaborată de Helmholtz, Perrin, Smoluchowski ș.a. În această teorie se consideră că viteza de deplasare a fazei lichide prin capilare plane de lungime mare în regim staționar este determinată de egalitatea forței electrice F_{el} ce acționează asupra unui strat subțire de lichid și forța de frecare F_{fr} . Pentru potențialul electrocinetic poate fi obținută ecuația:

$$\zeta = \frac{v \cdot \eta \cdot \kappa_v}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}, \quad (7.20)$$

unde v – viteza electroosmotică (viteza volumică de deplasare a lichidului) (m^3/s); κ_v – conductivitatea electrică a mediului ($S \cdot m^{-1}$, $S = \Omega^{-1}$); I – intensitatea curentului electric (A).

Conductivitatea electrică κ_v se determină pentru lichid în absența diafragmei. Aceasta aduce unele erori la calcularea potențialului zeta cu ecuația (7.20), deoarece în capilare înguste are loc creșterea conductivității electrice (față de conductivitatea electrică a lichidului în absența diafragmei) determinată de creșterea concentrației ionilor în vecinătatea

suprafeții. Această conductivitate electrică suplimentară în sistemul capilar se numește conductivitate electrică superficială (κ_s) și la calculul potențialului electrocinetic trebuie să se țină cont de această mărime prin introducerea coeficientului de eficiență a diafragmei α :

$$\alpha = \frac{\kappa_v + \kappa_s}{\kappa_v} \quad (7.21)$$

Ținând cont de această mărime, potențialul electrocinetic ζ_s este egal cu:

$$\zeta_s = \zeta_v \cdot \alpha, \quad (7.22)$$

unde ζ_v se calculează cu ecuația (7.20).

Relațiile dintre potențialul de curgere, potențialul de sedimentare și potențialul electrocinetic

La pomparea lichidului printr-o diafragmă poroasă, are loc deformarea SDE și ionii stratului de difuzie se deplasează în direcția curgerii lichidului. În urma deplasării sarcinilor, de-a lungul suprafeței apare un curent superficial și o diferență de potențial la capetele capilarelor diafragmei. Această diferență de potențial duce la apariția unui curent orientat în direcția opusă. Diferența de potențial crește, iar la egalarea acestor curenți și în condițiile staționare devine constantă. Potențialul de curgere U_{curg} este exprimat de următoarea ecuație:

$$U_{curg} = \frac{\zeta \cdot P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta \cdot \kappa_v \cdot \alpha}, \quad (7.23)$$

unde P – presiunea ce determină curgerea lichidului (Pa).

Din ecuația (7.23) rezultă că:

$$\zeta = \frac{U_{curg} \cdot \eta \cdot \kappa_v \cdot \alpha}{P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (7.24)$$

La sedimentarea particulelor fazei disperse în câmp gravitațional, SDE format în jurul particulei solide se deformează din cauza frecării de stratul de lichid. Ca urmare, ionii din stratul de difuzie întârzie în deplasarea lor comparativ cu particula solidă și pe înălțimea sedimentării apare o diferență de potențial numit potențial de sedimentare U_{sed} . Relația dintre potențialul de sedimentare și potențialul electrocinetic poate fi stabilită cu ajutorul ecuației (7.23) înlocuind presiunea P prin forța gravitațională F_g care determină sedimentarea particulelor. Forța gravitațională este egală cu:

$$F_g = \varphi \cdot (\rho - \rho_0) g, \quad (7.25)$$

unde φ – fracția de volum a fazei disperse; ρ – densitatea fazei disperse (kg/m^3); ρ_0 – densitatea mediului de dispersie (kg/m^3); g – accelerația gravitațională.

Pentru particule sferice cu o rază a , fracția de volum este egală cu:

$$\varphi = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 \cdot \nu, \quad (7.26)$$

unde ν – concentrația numerică a fazei disperse.

Prin urmare,

$$F_g = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3 \cdot v \cdot (\rho - \rho_0) g \quad (7.27)$$

Introducând ecuația (7.25) în (7.23) în locul lui P , obținem:

$$U_{sed} = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi \cdot (\rho - \rho_0) g}{\eta \cdot \kappa_v}, \quad (7.28)$$

de unde

$$\zeta = \frac{U_{sed} \cdot \eta \cdot \kappa_v}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi \cdot (\rho - \rho_0) g} \quad (7.29)$$

Influența unor factori asupra grosimii stratului de difuzie și potențialului electrocinetic

Grosimea stratului de difuzie și mărimea potențialului electrocinetic reprezintă un factor important de stabilitate a sistemelor coloidale. Asupra acestor mărimi pot influența diferiți factori: prezența electroliților indiferenți și neindiferenți, prezența electroliților ce conțin ioni multivalenți sau ioni de rază mare ce au sarcină opusă cu sarcina ionilor determinanți de potențial, concentrația soluției coloidale, temperatura, pH-ul mediului.

Vom examina mai detaliat influența electroliților indiferenți și neindiferenți asupra grosimii stratului de difuzie și valorii potențialului electrocinetic.

1) Influența electroliților indiferenți (ce nu conțin ioni capabili să completeze rețeaua cristalină a fazei solide, adică nu conțin ioni determinanți de potențial)

a) Electrolitul conține ioni identici cu contraionii

La adăugarea soluției unui electrolit indiferent valoarea φ_0 rămâne constantă, iar valoarea ζ scade cu creșterea concentrației electrolitului (Fig. 7.9).

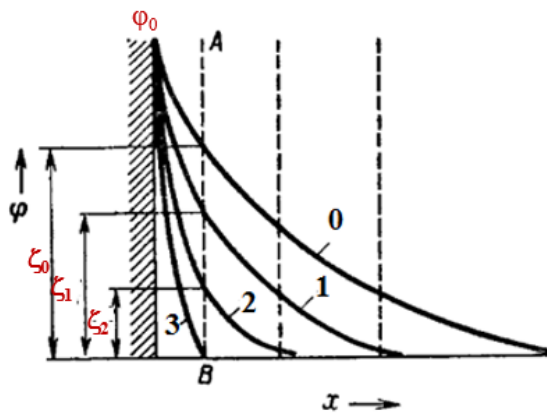


Fig. 7.9. Comprimarea SDE și modificarea potențialului electrocinetic la adăugarea electrolitului indiferent: 0 – până la adăugarea electrolitului; 1, 2, 3 – la adăugarea electrolitului de concentrația C_1, C_2, C_3 ($\varphi_0 = \text{const}$; $\zeta_0 > \zeta_1 > \zeta_2 > \zeta_3$; $\zeta_3 = 0$; $C_1 < C_2 < C_3$)

În acest caz, are loc comprimarea SDE, deoarece crește concentrația contraionilor în stratul de difuzie, el se comprimă și la o concentrație anumită a electrolitului poate avea loc comprimarea totală a SDE până la stratul de adsorbție, când $\zeta = 0$ (stare izoelectrică).

Unul dintre exemple ce corespunde acestui caz: la solul de ZnS stabilizat cu $ZnCl_2$ (formula micii $\{[mZnS nZn^{2+}2(n-x)Cl^-]^{2x+2xCl^-}\}$) se adaugă soluție de KCl.

b) Electrolitul nu conține ioni identici cu contraionii

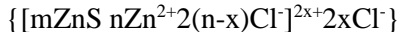
Acțiunea este similară cu cea descrisă în punctul (a), doar că contraionii din SDE se înlocuiesc cu ioni electrolitului de aceeași sarcină (ex.: la solul de ZnS stabilizat cu $ZnCl_2$ (formula micii $\{[mZnS nZn^{2+}2(n-x)Cl^-]^{2x+2xCl^-}\}$) se adaugă soluție de $NaNO_3$).

2) Influența electroliților neindiferenți (ce conțin ioni capabili să completeze rețeaua cristalină a fazei solide)

a) Electrolitul conține ioni identici cu ioni determinanți de potențial.

În acest caz, ioni electrolitului identici cu ioni determinanți de potențial se vor adsorbi pe suprafața fazei solide și de aceea valoarea φ_0 va crește (Fig. 7.10), de asemenea, are loc și creșterea potențialului ζ . După completarea totală a fazei solide cu ioni determinanți de potențial, la adăugarea ulterioară a electrolitului, valoarea φ_0 deja rămâne constantă, dar va avea loc comprimarea SDE și scăderea potențialului electrocinetic datorită creșterii concentrației contraionilor.

Drept exemplu acestui caz – la solul de ZnS stabilizat cu $ZnCl_2$ cu formula micii



se adaugă soluție de $ZnCl_2$ sau $ZnSO_4$.

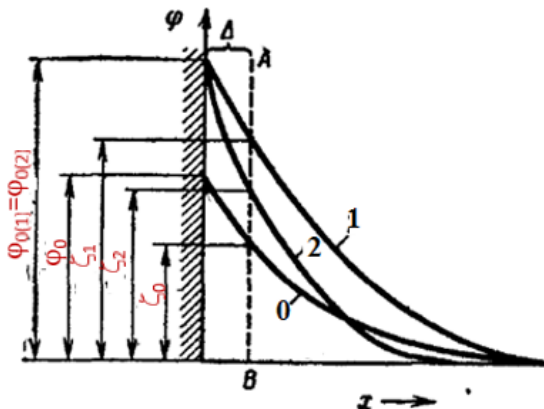


Fig. 7.10. Modificarea potențialului total și potențialului electrocinetic la adăugarea electrolitului neindiferent: 0 – până la adăugarea electrolitului; 1, 2 – la adăugarea electrolitului de concentrația C_1 și C_2 ($\varphi_0 < \varphi_{0(1)}$; $\varphi_{0(1)} = \varphi_{0(2)}$; $\zeta_0 < \zeta_1$; $\zeta_2 < \zeta_1$; $C_1 < C_2$)

b) Electrolitul conține ioni capabili să completeze rețeaua cristalină a fazei solide de sarcină contrară cu ioni determinanți de potențial.

În acest caz, poate avea loc reîncărcarea SDE (Fig. 7.11).

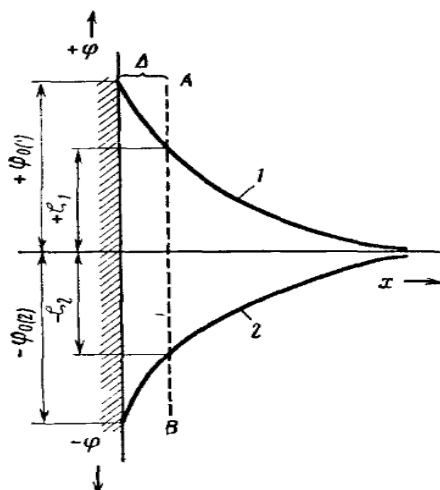
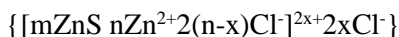


Fig. 7. 11. Reîncărcarea SDE la adăugarea electrolitului neindiferent: 1 – până la adăugarea electrolitului; 2 – după adăugarea electrolitului

Exemplu – la solul de ZnS stabilizat cu ZnCl₂ cu formula micellei



se adaugă soluție de Na₂S. În acest caz, ionii de S²⁻ se vor adsorbi pe suprafața fazei solide și, până la urmă, aceasta își va schimba sarcina de la pozitivă la negativă, și acești ioni vor deveni ionii determinanți de potențial, iar contraionii deja vor fi ionii de Na⁺, astfel încât formula micellei solului va fi {[mZnS nS²⁻2(n-x)Na⁺]^{2x-}2xNa⁺}. Are loc reîncărcarea particulei coloidale și a SDE.

7.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. Potențialul electrocinetic al particulelelor unui sol în mediu apos la pH = 6 este egal cu 42,8·10⁻³ V. Să se calculeze distanța la care se vor deplasa particulele în 20 min, dacă E = 200 V, distanța dintre electrozi l = 20 cm, ε = 80,1, ε₀ = 8,85·10⁻¹² F/m, vâscozitatea mediului de dispersie – η = 1,005·10⁻³ Pa·s

Se dă:

l = 20 cm = 0,2 m;
t = 20 min = 1200 s;
E = 200 V;
ζ = 42,8·10⁻³ V;
ε = 80,1;
ε₀ = 8,85·10⁻¹² F/m;
η = 1,005·10⁻³ Pa·s

Rezolvare:

Potențialul electrocinetic (ecuația (7.11)) este egal cu:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot H}$$

Viteza electroforetică (ecuația (7.12)):

$$u = \frac{h}{t}$$

h - ?

Gradientul potențialului câmpului electric (ecuația (7.13)):

$$H = \frac{E}{l},$$

Introducem ultimele două ecuații în prima și obținem:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot h \cdot l}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot t \cdot E}$$

Exprimăm din această ecuație h :

$$h = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot t \cdot E}{\eta \cdot l}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$h = \frac{42,3 \cdot 10^{-3} V \cdot 80,1 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m} \cdot 1200 s \cdot 200 V}{1,005 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 0,2 m} = 3,58 \cdot 10^{-2} m$$

Unitățile de măsură:

$$[h] = \frac{V \cdot \frac{F}{m} \cdot s \cdot V}{Pa \cdot s \cdot m} = \frac{V^2 \cdot F}{Pa \cdot m^2} = \frac{V^2 \cdot \frac{J}{V^2}}{\frac{N}{m^2} \cdot m^2} = \frac{J}{N} = \frac{N \cdot m}{N} = m$$

Exemplul 2. Să se calculeze grosimea stratului de difuzie a particulelor unui sistem dispers în soluție de KCl de concentrația 1 mmol/L și potențialul electrocinetic ținând cont de frânarea electroforetică, dacă diametrul particulelor fazei disperse este egal cu 480 nm, mobilitatea electroforetică este egală cu $4,56 \cdot 10^{-8} m^2/(s \cdot V)$, $\eta = 0,89 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F/m$, $\varepsilon = 78,35$, $T = 298 K$.

Se dă:

Rezolvare:

$C(KCl) = 1 \text{ mmol/L} = 1 \text{ mol/m}^3$; Grosimea stratului de difuzie (ecuația (7.7)) este egală cu:

$$d = 480 \text{ nm} = 4,8 \cdot 10^{-7} m;$$

$$u_0 = 4,56 \cdot 10^{-8} m^2/(s \cdot V);$$

$$\varepsilon = 78,35;$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F/m;$$

$$\eta = 0,89 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s;$$

$$T = 298 K$$

$$\lambda = \sqrt{\frac{\varepsilon \varepsilon_0 R T}{2 F^2 I}}$$

Conform ecuației (7.5):

$$I = \frac{1}{2} \sum C_i \cdot z_i^2$$

ζ - ? λ - ?

Calculăm forța ionică a soluției:

$$I = \frac{1}{2} \left(1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot 1^2 + 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3} \cdot (-1)^2 \right) = 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}$$

Introducem datele numerice și calculăm grosimea stratului de difuzie:

$$\lambda = \sqrt{\frac{78,35 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m} \cdot 8,314 \frac{J}{\text{mol} \cdot K} \cdot 298 K}{2 \cdot (96485 C)^2 \cdot 1 \frac{\text{mol}}{\text{m}^3}}} = 9,6 \cdot 10^{-9} m$$

Cunoaștem că (ecuația (7.3))

$$\chi = \frac{1}{\lambda}$$

Calculăm valoarea factorului Debye χr (r - raza particulei; $r = 2,4 \cdot 10^{-7}$ m):

$$\chi r = \frac{1}{\lambda} \cdot r = \frac{2,4 \cdot 10^{-7} \text{ m}}{9,6 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 25$$

Funcția $f(\chi r)$ se va calcula cu ecuația Ohshima (7.19):

$$f(\chi r) = 1 + 0,5 \cdot \left[1 + \frac{2,5}{\chi r (1 + 2 \cdot e^{-\chi r})} \right]^{-3}$$

$$f(\chi r) = 1 + 0,5 \cdot \left[1 + \frac{2,5}{25(1 + 2 \cdot e^{-25})} \right]^{-3} = 1,376$$

Potențialul electrocinetic se calculează cu ecuația Henry (7.18):

$$\zeta = \frac{3 \cdot \eta \cdot u_0}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot [f(\chi r)]^{-1}$$

$$\zeta = \frac{3 \cdot 0,89 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot 4,56 \cdot 10^{-8} \frac{\text{m}^2}{\text{s} \cdot \text{V}}}{2 \cdot 78,35 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}}} \cdot [1,376]^{-1} = 6,38 \cdot 10^{-3} \text{ V}$$

Exemplul 3. Să se calculeze mobilitatea electroforetică a particulelor de hidroxid de fier (III), dacă se cunosc următoarele date: viteza electroosmotică de deplasare a aceleiași soluții printr-o diafragmă constituită din aceleași particule este egală cu $2,8 \cdot 10^{-8}$ m³/s, $\varepsilon = 80,3$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, $\eta = 1,1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, $I = 2,3 \cdot 10^{-2}$ A, $\kappa_v = 1,1 \cdot 10^{-2}$ S·m⁻¹, $\kappa_s = 2,2 \cdot 10^{-2}$ S·m⁻¹.

Se dă:

$$v = 2,8 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s};$$

$$\varepsilon = 80,3;$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m};$$

$$\eta = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s};$$

$$I = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ A};$$

$$\kappa_v = 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1};$$

$$\kappa_s = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$$

$u_0 - ?$

Din ecuația (7.16)

Rezolvare:

$$\zeta = \frac{\eta \cdot u_0}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

exprimăm mobilitatea electroforetică:

$$u_0 = \frac{\varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \zeta}{\eta}$$

Pentru a determina mobilitatea electroforetică, este necesar de a calcula potențialul electrocinetic din datele de electroosmoză.

Conform ecuației (7.22), potențialul electrocinetic, ținând cont de conductivitatea electrică superficială, este egal cu

$$\zeta_s = \zeta_v \cdot \alpha$$

Potențialul electrocinetic ζ_v (în cazul în care se ia în considerare doar conductivitatea electrică a soluției în absența diafragmei) este dat de ecuația (7.20):

$$\zeta_v = \frac{v \cdot \eta \cdot \kappa_v}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

Prin urmare,

$$\zeta_s = \frac{U \cdot \eta \cdot \kappa_v \cdot \alpha}{I \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

Coeficientul de eficiență a diafragmei α conform ecuației (7.21) este egal cu:

$$\alpha = \frac{\kappa_v + \kappa_s}{\kappa_v}$$

Deci,

$$\alpha = \frac{1,1 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} + 2,2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1}}{1,1 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1}} = 3$$

Introducem datele numerice și calculăm potențialul zeta:

$$\zeta_s = \frac{2,8 \cdot 10^{-8} \frac{m^3}{s} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 1,1 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 3}{2,3 \cdot 10^{-2} A \cdot 80,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}} = 6,22 \cdot 10^{-2} V$$

Unitățile de măsură:

$$[\zeta_s] = \frac{\frac{m^3}{s} \cdot Pa \cdot s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{A \cdot \frac{F}{m}} = \frac{m^3 \cdot Pa \cdot \Omega^{-1}}{A \cdot F} = \frac{m^3 \cdot \frac{N}{m^2} \cdot \Omega^{-1}}{\frac{V}{\Omega} \cdot \frac{J}{V^2}} = \frac{m \cdot N}{J} \cdot V = \frac{m \cdot N}{N \cdot m} \cdot V = V$$

Calculăm mobilitatea electroforetică, utilizând valoarea ζ_s obținută:

$$u_0 = \frac{80,3 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m} \cdot 6,22 \cdot 10^{-2} V}{1,1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s} = 4,02 \cdot 10^{-8} \frac{m^2}{s \cdot V}$$

Unitățile de măsură:

$$[u_0] = \frac{\frac{F}{m} \cdot V}{Pa \cdot s} = \frac{\frac{J}{V^2 \cdot m} \cdot V}{\frac{N}{m^2} \cdot s} = \frac{J \cdot V \cdot m}{V^2 \cdot N \cdot s} = \frac{N \cdot m \cdot m}{V \cdot N \cdot s} = \frac{m^2}{s \cdot V}$$

Exemplul 4. Să se calculeze potențialul electrocinetic, dacă se cunoaște că potențialul de curgere determinat la pomparea soluției de KCl prin diafragma de corund sub presiunea 1500 Pa, este egal cu $25,5 \cdot 10^{-3} V$, $\varepsilon = 80$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F/m$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$, $\kappa_v = 1,52 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1}$, $\alpha = 1,6$.

Se dă:

$$P = 15 \cdot 10^3 Pa;$$

$$U_{curg} = 25,5 \cdot 10^{-3} V;$$

$$\varepsilon = 80;$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F/m;$$

$$\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$$

$$\kappa_v = 1,58 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1};$$

$$\alpha = 1,6$$

$\zeta - ?$

Rezolvare:

Potențialul de curgere este dat de relația (7.23):

$$U_{curg} = \frac{\zeta \cdot P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta \cdot \kappa_v \cdot \alpha},$$

din care rezultă că (relația (7.24)):

$$\zeta = \frac{U_{curg} \cdot \eta \cdot \kappa_v \cdot \alpha}{P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$\zeta = \frac{25,5 \cdot 10^{-3} V \cdot 1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 1,58 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 1,6}{15 \cdot 10^3 Pa \cdot 80 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}} = 6,07 \cdot 10^{-3} V$$

Unitățile de măsură:

$$[\zeta] = \frac{V \cdot Pa \cdot s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}}{Pa \cdot \frac{F}{m}} = \frac{V \cdot s \cdot \frac{A}{V}}{J} = \frac{V^2 \cdot s \cdot A}{J} = \frac{V^2 \cdot s \cdot A}{A \cdot s \cdot V} = V$$

Exemplul 5. Să se determine potențialul de curgere pentru diafragma de cuarț în soluția de NaCl la diferite valori ale presiunii soluției, dacă se cunosc următoarele date: $P_1 = 7,5 \cdot 10^3 Pa$; $P_2 = 15 \cdot 10^3 Pa$; $P_3 = 22,5 \cdot 10^3 Pa$; $P_4 = 30 \cdot 10^3 Pa$; $P_5 = 37,5 \cdot 10^3 Pa$; $\zeta = 60 \cdot 10^{-3} V$, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F/m$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$, $\kappa_v = 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1}$, $\alpha = 1,5$. Să se construiască dependența grafică $\zeta = f(P)$.

Se dă:

$$P_1 = 7,5 \cdot 10^3 Pa; P_2 = 15 \cdot 10^3 Pa;$$

$$P_3 = 22,5 \cdot 10^3 Pa; P_4 = 30 \cdot 10^3 Pa;$$

$$P_5 = 37,5 \cdot 10^3 Pa;$$

$$\zeta = 60 \cdot 10^{-3} V;$$

$$\varepsilon = 81;$$

$$\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} F/m;$$

$$\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s$$

$$\kappa_v = 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1};$$

$$\alpha = 1,5$$

$$U_{curg} \text{ -? } U_{curg} = f(P) \text{ -?}$$

Rezolvare:

Potențialul de curgere este dat de relația (7.23):

$$U_{curg} = \frac{\zeta \cdot P \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0}{\eta \cdot \kappa_v \cdot \alpha},$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$U_{curg1} = \frac{60 \cdot 10^{-3} V \cdot 7,5 \cdot 10^3 Pa \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}}{1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 1,5} = 1,08 \cdot 10^{-2} V$$

$$U_{curg2} = \frac{60 \cdot 10^{-3} V \cdot 15 \cdot 10^3 Pa \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}}{1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 1,5} = 2,15 \cdot 10^{-2} V$$

$$U_{curg3} = \frac{60 \cdot 10^{-3} V \cdot 22,5 \cdot 10^3 Pa \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}}{1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 1,5} = 3,23 \cdot 10^{-2} V$$

$$U_{curg4} = \frac{60 \cdot 10^{-3} V \cdot 30 \cdot 10^3 Pa \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}}{1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 1,5} = 4,30 \cdot 10^{-2} V$$

$$U_{curg5} = \frac{60 \cdot 10^{-3} V \cdot 37,5 \cdot 10^3 Pa \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{F}{m}}{1 \cdot 10^{-3} Pa \cdot s \cdot 2 \cdot 10^{-2} S \cdot m^{-1} \cdot 1,5} = 5,38 \cdot 10^{-2} V$$

Unitățile de măsură:

$$[U_{curg}] = \frac{V \cdot Pa \cdot \frac{F}{m}}{Pa \cdot s \cdot \Omega^{-1} \cdot m^{-1}} = \frac{V \cdot \frac{J}{V^2}}{s \cdot \frac{A}{V}} = \frac{J}{s \cdot A} = \frac{A \cdot s \cdot V}{s \cdot A} = V$$

Notă: Calculele se pot face în programul Excell utilizând formula respectivă.

Prezentăm datele calculate în Tabel:

$P \cdot 10^{-3}, \text{ Pa}$	7,5	15,0	22,5	30,0	37,5
$U_{curg} \cdot 10^2, \text{ V}$	1,08	2,15	3,23	4,30	5,38

În baza datelor calculate, construim dependența $U_{curg} = f(P)$ (Fig. 7.12).

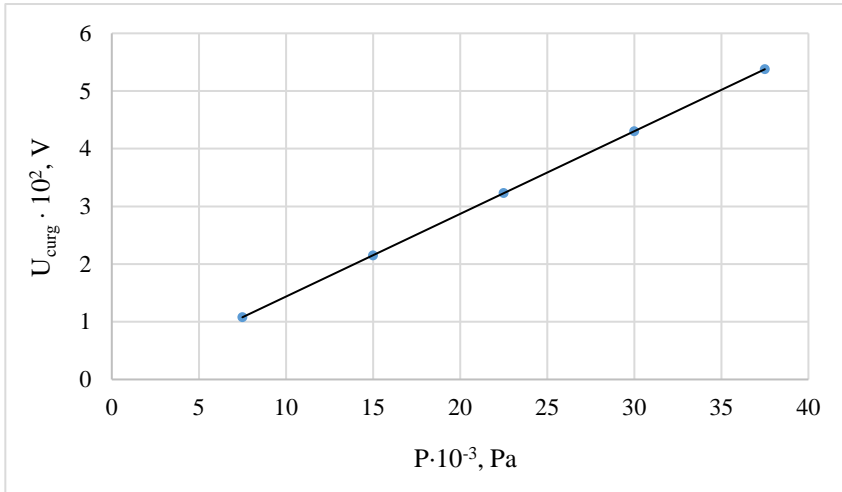


Fig. 7.12. Dependența $U_{curg} = f(P)$ obținută în cazul curgerii soluției de NaCl prin diafragma de cuarț

Exemplul 6. Să se determine potențialul de sedimentare a particulelor de carbonat de bariu în soluția apoasă de clorură de sodiu, dacă se cunosc următoarele date: $\varphi = 0,2$, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $\zeta = 40 \cdot 10^{-3} \text{ V}$, $(\rho - \rho_0) = 2,1 \cdot 10^3 \text{ kg/m}^3$, $\kappa_V = 1 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Se dă:

$$\begin{aligned} \varphi &= 0,2; \\ \zeta &= 40 \cdot 10^{-3} \text{ V}; \\ \varepsilon &= 81; \\ \varepsilon_0 &= 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}; \\ \eta &= 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} \\ \kappa_V &= 1 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}; \end{aligned}$$

$U_{sed} - ?$

Rezolvare:

Potențialul de sedimentare este dat de relația (7.28):

$$U_{sed} = \frac{\zeta \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \varphi \cdot (\rho - \rho_0) g}{\eta \cdot \kappa_V}$$

Introducem datele numerice și calculăm:

$$\begin{aligned} U_{sed} &= \frac{40 \cdot 10^{-3} \text{ V} \cdot 81 \cdot 8,85 \cdot 10^{-12} \frac{\text{F}}{\text{m}} \cdot 0,2 \cdot 2,1 \cdot 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot 9,81 \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s} \cdot 1 \cdot 10^{-2} \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}} = \\ &= 1,18 \cdot 10^{-2} \frac{\text{V}}{\text{m}} \end{aligned}$$

Unitățile de măsură:

$$[U_{sed}] = \frac{\text{V} \cdot \frac{\text{F}}{\text{m}} \cdot \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \cdot \frac{\text{m}}{\text{s}^2}}{\text{Pa}\cdot\text{s} \cdot \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}} = \frac{\text{V} \cdot \text{F} \cdot \text{N}}{\text{m}^4} = \frac{\text{V} \cdot \frac{\text{J}}{\text{V}^2}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \frac{\text{A}}{\text{V}}} = \frac{\frac{\text{A} \cdot \text{s} \cdot \text{V}}{\text{V}}}{\text{m} \cdot \text{s} \cdot \frac{\text{A}}{\text{V}}} = \frac{\text{V}}{\text{m}}$$

7.3. Sarcini

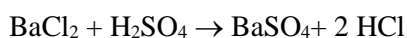
Sarcini de evaluare și autoevaluare

1. Să se calculeze potențialul electrocinetic pentru diafragma de cuarț în soluția de 0,1 mol/L NaCl, fără a lua în considerare conductivitatea electrică superficială κ_s și ținând cont de această mărime, dacă se cunosc următoarele date: $\kappa_v = 2,06 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $U_{\text{curg}} = 8,5 \cdot 10^{-3} \text{ V}$; $P = 7500 \text{ Pa}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$; $\alpha = 1,5$.
2. Să se calculeze potențialul electrocinetic pentru diafragma de cuarț în soluția de NaCl, fără a lua în considerare conductivitatea electrică superficială κ_s și ținând cont de această mărime, dacă se cunosc următoarele date: $\kappa_v = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\kappa_s = 3,22 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\nu = 1,2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$; $I = 0,02 \text{ A}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
3. Să se calculeze viteza electroforetică ținând cont de frânarea electroforetică utilizând următoarele date: $\zeta = 20 \cdot 10^{-3} \text{ V}$, $H = 500 \text{ V/m}$, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $r = 5 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $\chi = 1 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$. Valoarea funcției $f(\chi r)$ a se vedea din datele Tabelului 7.1.
4. Să se calculeze grosimea stratului de difuzie a patruculelor fazei disperse la 300 K în soluția apoasă de NaCl de concentrația 25 mg/L, dacă $\varepsilon = 79$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$.
5. Să se calculeze potențialul de curgere a soluției apoase de NaCl de concentrație 1 mmol/L, dacă se cunoaște că viteza electroforetică a particulelor de CaCO_3 în aceeași soluție prin diafragma de carbonat de calciu este egală cu $u = 1 \cdot 10^{-5} \text{ m/s}$, $H = 200 \text{ V/m}$, $r = 3 \cdot 10^{-7} \text{ m}$, $\chi = 1,5 \cdot 10^7 \text{ m}^{-1}$, $\kappa_v = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\alpha = 1,2$, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $P = 5000 \text{ Pa}$.
6. Să se determine potențialul electrocinetic al particulelor de cuarț în apă, dacă la electroforeză particulele se deplasează spre anod la distanța de 5 cm timp de 3 minute. Se dă: $H = 1000 \text{ V/m}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
7. Să se calculeze viteza electroosmotică a soluției de clorură de potasiu printr-o membrană de corund, dacă potențialul electrocinetic al particulelor de corund calculat având în vedere viteza electroforetică la electroforeza acestor particule în aceeași soluție, fără a ține cont de frânarea electroforetică, este egal cu $3,5 \cdot 10^{-2} \text{ V}$. Se cunosc următoarele date: $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$; $H = 200 \text{ V/m}$; $(\chi r) = 3,0$; $I = 2 \cdot 10^{-2} \text{ A}$; $\kappa_v = 2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\alpha = 1,1$.
8. Să se calculeze mobilitatea electroforetică a particulelor de Fe_2O_3 în baza următoarelor date: $\nu = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$; $\kappa_v = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\kappa_s = 2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $I = 1,6 \cdot 10^{-2} \text{ A}$; $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
9. Să se calculeze potențialul electrocinetic la interfaza diafragmă de ceramică-soluție de KCl, dacă la pomparea soluției prin diafragmă sub presiunea $13,3 \cdot 10^3 \text{ Pa}$,

potențialul de curgere este egal cu $2 \cdot 10^{-3}$ V. Se cunoaște că $\kappa_v = 1,3 \cdot 10^{-2}$ S·m⁻¹; $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

10. Să se calculeze potențialul electrocinetic la interfaza diafragmă de cuarț - soluție de KCl, dacă la electroosmoză au fost obținute următoarele date: intensitatea curentului electric $I = 2 \cdot 10^{-3}$ A; timpul necesar pentru transferul a $1 \cdot 10^{-8}$ m³ soluție constituie 11 s; $\kappa_v = 6,2 \cdot 10^{-2}$ S·m⁻¹; $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.
11. Să se calculeze viteza electroforetică a particulelor coloidale de albastru de Berlin în apă dacă potențialul $\zeta = 58$ mV, $H = 500$ V/m, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.
12. Să se calculeze potențialul de sedimentare a particulelor de oxid de aluminiu în soluția apoasă de KCl, dacă se cunosc următoarele date: $\varphi = 0,3$, $\zeta = 4,5 \cdot 10^{-2}$ V, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, $(\rho - \rho_0) = 4$ g/cm³, $\kappa_v = 3 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹.
13. Să se calculeze potențialul de sedimentare a particulelor de oxid de aluminiu în soluția apoasă de KCl, dacă se cunosc următoarele date: $\varphi = 0,25$, $\zeta = 1 \cdot 10^{-2}$ V, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1,06 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, $(\rho - \rho_0) = 2,7$ g/cm³, $\kappa_v = 1,5 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹.
14. Să se calculeze sub ce presiune trebuie să fie pompată soluția apoasă de KCl printr-o diafragmă de ceramică pentru ca potențialul de curgere să fie egal cu $4 \cdot 10^{-3}$ V. Se cunoaște că: $\zeta = 3 \cdot 10^{-2}$ V; $\kappa_v = 1,3 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹; $\alpha = 1,5$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.
15. Să se calculeze potențialul electrocinetic în baza următoarelor date: $U_{curg} = 4,5 \cdot 10^{-2}$ V; $P = 4 \cdot 10^4$ Pa; $\kappa_v = 1,5 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹; $\alpha = 1,6$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.

16. Hidrosolul de BaSO₄ este obținut în urma reacției



în exces de BaCl₂. Scrieți formula miclei solului obținut. Explicați cum se va modifica potențialul total φ_0 și potențialul electrocinetic în cazul în care la soluția coloidală dată se va adăuga soluție de: a) NaCl; b) Ba(NO₃)₂; c) Na₂SO₄. Reflectați răspunsul prin desene. În cazul (c) scrieți formula miclei solului ce se formează.

17. Hidrosolul de Mg(OH)₂ a fost obținut în urma reacției

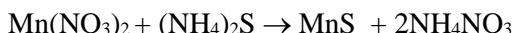


în exces de MgCl₂. Scrieți formula miclei solului dat. Explicați cum se va modifica potențialul total φ_0 și potențialul electrocinetic ζ în cazul în care la soluție coloidală se adăugă soluție de: a) KCl; b) Mg(NO₃)₂; c) NaOH. Reflectați răspunsul cu ajutorul desenelor. Pentru cazul (c) scrieți formula miclei solului ce se formează.

Sarcini pentru lucrul individual

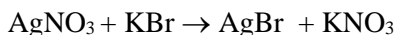
1. Să se determine potențialul de curgere pentru diafragma de cuarț în soluția de NaCl, dacă presiunea soluției este egală cu 5000 Pa, $\kappa_v = 2,1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\zeta = 8 \cdot 10^{-2} \text{ V}$, $\alpha = 1,2$, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
2. Să se calculeze potențialul electrocinetic pentru diafragma de cuarț în soluția de 0,5 mol/L NaCl, fără a lua în considerare conductivitatea electrică superficială κ_s și ținând cont de această mărime, dacă se cunosc următoarele date: $\kappa_v = 2,24 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $U_{\text{curg}} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ V}$; $P = 10000 \text{ Pa}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$; $\alpha = 1,3$.
3. Să se calculeze potențialul electrocinetic pentru diafragma de cuarț în soluția de NaCl, fără a lua în considerare conductivitatea electrică superficială κ_s și ținând cont de această mărime, dacă se cunosc următoarele date: $\kappa_v = 1,5 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\kappa_s = 2,25 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $v = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$; $I = 0,02 \text{ A}$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
4. Să se calculeze viteza electroforetică a particulelor de oxid de aluminiu în metanol, ținând cont de frânarea electroforetică, conform următoarelor date: $\zeta = 3 \cdot 10^{-2} \text{ V}$; $H = 800 \text{ V/m}$; $\varepsilon = 33$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$; $r = 1,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}$; $\chi = 2 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Valoarea funcției $f(\chi r)$ a se vedea din datele Tabelului 7.1.
5. Să se calculeze potențialul de sedimentare a particulelor de oxid de aluminiu în soluția apoasă de NaCl, dacă se cunosc următoarele date: $\varphi = 0,1$, $\zeta = 5 \cdot 10^{-2} \text{ V}$, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $(\rho - \rho_0) = 3 \text{ g/cm}^3$, $\kappa_v = 1 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$.
6. Să se calculeze mobilitatea electroforetică a particulelor de carbonat de stronțiu în apă, dacă potențialul electrocinetic este egal cu $5 \cdot 10^{-2} \text{ V}$, $H = 400 \text{ V/m}$, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$, $r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m}$; $\chi = 1,5 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Valoarea funcției $f(\chi r)$ a se vedea din datele Tabelului 7.1.
7. Să se calculeze potențialul electrocinetic, dacă se cunoaște că potențialul de curgere determinat la pomparea soluției de KCl printr-o diafragmă de corund sub presiunea de $2 \cdot 10^4 \text{ Pa}$, este egal cu $2,25 \cdot 10^{-2} \text{ V}$. Conductivitatea electrică a soluției $\kappa_v = 1,37 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, $\alpha = 1,8$, $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
8. Să se calculeze intensitatea curentului electric necesară pentru deplasarea unei soluții de KCl la electroosmoză printr-o membrană de polistiren cu o viteză egală cu $5,5 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$. Se cunosc următoarele date: $\zeta = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ V}$; $\kappa_v = 9 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.
9. Să se calculeze mobilitatea electroforetică a particulelor de corund în apă, dacă se cunoaște că viteza electroosmotică prin diafragma de corund în aceeași soluție este egală cu $2 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$, $\kappa_v = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $\kappa_s = 2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$; $I = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ A}$; $\varepsilon = 81$, $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12} \text{ F/m}$, $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$.

10. Să se calculeze potențialul de sedimentare a particulelor de oxid de aluminiu în soluția apoasă de KCl, dacă se cunosc următoarele date: $\varphi = 0,2$, $\zeta = 2,0 \cdot 10^{-3}$ V, $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1,0 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, $(\rho - \rho_0) = 2$ g/cm³, $\kappa_v = 2 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹.
11. Să se calculeze sub ce presiune trebuie să fie pompată soluția apoasă de NaBr printr-o diafragmă de ceramică pentru ca potențialul de curgere să fie egal cu $5 \cdot 10^{-3}$ V. Se cunoaște că: $\zeta = 2 \cdot 10^{-2}$ V; $\kappa_v = 2,1 \cdot 10^{-3}$ S·m⁻¹; $\alpha = 1,8$; $\varepsilon = 81$; $\varepsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ F/m; $\eta = 1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s.
12. Hidrosolul de MnS a fost obținut în urma reacției



în exces de (NH₄)₂S. Scrieți formula miclei solului dat. Explicați cum se va modifica potențialul total φ_0 și potențialul electrocinetic ζ în cazul în care la soluția coloidală se adăugă soluție de:

- a) NaCl; b) Na₂S; c) MnCl₂. Reflectați răspunsul cu ajutorul desenelor. Pentru cazul (c), scrieți formula miclei solului ce se formează.
13. Hidrosolul de AgBr a fost obținut în urma reacției



în exces de KBr. Scrieți formula miclei solului dat. Explicați cum se va modifica potențialul total φ_0 și potențialul electrocinetic ζ în cazul în care la soluția coloidală se adăugă soluție de: a) K₂SO₄; b) NaBr; c) AgNO₃. Reflectați răspunsul cu ajutorul desenelor. Pentru cazul (c), scrieți formula miclei solului ce se formează.

8. COAGULAREA SISTEMELOR DISPERSE LIOFOBE

8.1. Considerații teoretice

Noțiunea de coagulare. Factori de stabilitate a sistemelor disperse

Problema stabilității sistemelor disperse este una dintre cele mai importante în chimia coloidală și are o mare importanță în procesele numeroase ce decurg în natură și în industrie. Asigurarea stabilității sistemelor disperse este necesară la obținerea compozitelor de adeziune, preparatelor medicinale, aerosolurilor ș.a. Anularea stabilității este necesară pentru asigurarea structurării în diferite materiale, obținerea sedimentelor la separarea fazelor, purificarea reziduurilor industriale ș.a.

Stabilitatea unui sistem dispers reprezintă capacitatea lui de a menține un grad de dispersie constant și o repartitie de echilibru a fazei disperse în mediul de dispersie constantă de-a lungul timpului. Din punctul de vedere al stabilității, există o diferență în comportarea sistemelor disperse liofile și sistemelor disperse liofobe.

Sistemele disperse liofile pot fi obținute prin dispersare spontană ce decurge cu scăderea energiei libere a sistemului. În ceea ce privește sistemele disperse liofobe, bilanțul energiei interne nu este compensat de factorul entropic și în cazul dat

$$\Delta G = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (8.1)$$

De aceea sistemele disperse liofobe sunt instabile din punct de vedere termodinamic. Dar totuși multe sisteme disperse liofobe manifestă o stabilitate relativă un timp destul de îndelungat. După cum s-a discutat în Capitolul 5, stabilitatea relativă a sistemului dispers este determinată de stabilitatea agregativă și stabilitatea cinetică (de sedimentare). Stabilitatea agregativă reprezintă capacitatea sistemului de a menține dimensiunea particulelor fazei disperse constantă. Stabilitatea cinetică reprezintă capacitatea sistemului de a menține o repartitie uniformă a particulelor fazei disperse în tot volumul sistemului.

Majoritatea sistemelor disperse posedă un surplus de energie liberă superficială și, de aceea, în astfel de sisteme decurg spontan procese ce duc la creșterea dimensiunii particulelor fazei disperse, ca urmare având loc scăderea suprafeței interfazice și a energiei libere superficiale. Creșterea dimensiunii particulelor poate avea loc prin două căi. Una dintre aceste căi – distilare izotermă sau recristalizare izotermă (Capitolul 2). Creșterea dimensiunii particulelor poate avea loc și în urma coagulării.

Coagularea reprezintă procesul de agregare a particulelor fazei disperse cu formarea particulelor din ce în ce mai mari, ceea ce duce la pierderea totală a stabilității de sedimentare și a stabilității agregative și până la urmă la separarea fazelor și distrugerea sistemului dispers.

Se disting două etape de coagulare. În prima etapă – coagulare ascunsă, are loc agregarea particulelor, dar sistemul încă nu își pierde stabilitatea de sedimentare. În a doua etapă – coagulare evidentă – particulele își pierd stabilitatea cinetică și, dacă

densitatea particulelor este mai mare decât densitatea mediului de dispersie, se formează un sediment.

Coagularea poate avea loc de-a lungul timpului – proces numit îmbătrânire. În acest caz, particulele coloidale suferind mișcarea browniană pot să se apropie la o distanță foarte mică, să se ciocnească și să se agregheze între ele. Dar, dacă sistemul este bine stabilizat și purificat, îmbătrânirea are loc foarte lent.

Coagularea mai rapidă poate fi provocată de diferiți factori externi: variația temperaturii, presiunii, acțiunea câmpului electromagnetic sau electric, acțiune mecanică puternică, radiații rigide, acțiunea electroliților ș.a.

Stabilitatea agregativă a sistemelor disperse este determinată de mai mulți factori termodinamici și cinetici:

- 1) factor electrostatic (determină scăderea tensiunii superficiale interfazice din cauza formării SDE la suprafața particulelor – factor termodinamic);
- 2) factor de adsorbție și solvatare (constă în scăderea tensiunii superficiale interfazice la interacțiunea particulelor fazei disperse cu mediul de dispersie – factor termodinamic);
- 3) factor entropic (este caracteristic sistemelor ultramicroeterogene în care are loc mișcarea browniană și determină tendința sistemului de a menține particulele în tot volumul său – factor termodinamic);
- 4) factor structural-mecanic (la suprafața particulelor există pelicule ce posedă elasticitate și rezistență mecanică, iar distrugerea lor necesită energie și timp – factor cinetic);
- 5) factor hidrodinamic (reduce viteza de coagulare datorită modificării densității și vâscozității mediului de dispersare și a fazei disperse – factor cinetic).

În cazul sistemelor disperse reale, se manifestă acțiunea simultană a câtorva factori de stabilitate

Cinetica coagulării

În calitate de măsură a stabilității agregative a unui sistem dispers poate servi viteza de coagulare. Viteza de coagulare, ν (particule·m⁻³·s⁻¹) reprezintă modificarea numărului de particule a fazei disperse într-o unitate de volum (adică modificarea concentrației numerice) pe o unitate de timp:

$$\nu = -\frac{d\nu}{dt}, \quad (8.1)$$

unde ν – concentrația numerică a fazei disperse (m⁻³); ($\nu = \frac{N}{V}$, N – numărul de particule, V – volumul sistemului, m³); t – timpul (s).

În fața ecuației (8.1) figurează semnul „minus”, deoarece în urma coagulării numărul de particule scade, iar viteza nu poate fi negativă.

Coagularea are loc în urma ciocnirii particulelor fazei disperse. Gradul de coagulare α este egal cu:

$$\alpha = \frac{Z_{ef}}{Z}, \quad (8.2)$$

unde Z_{ef} – numărul de ciocniri eficiente (care duc la agregarea particulelor); Z – numărul total de ciocniri.

Dacă $\alpha = 0$, coagularea nu are loc și sistemul dispers are stabilitate agregativă. În cazul în care $\alpha = 1$, adică fiecare ciocnire este eficientă și duce la agregarea particulelor, are loc coagularea rapidă. Dacă $0 < \alpha < 1$, are loc coagularea lentă, când nu fiecare ciocnire este eficientă, adică nu la fiecare ciocnire are loc agregarea particulelor.

Teoria coagulării rapide a fost elaborată de Smoluchowski pentru sisteme monodisperse cu particule sferice care se ciocnesc între ele datorită mișcării browniene. Conform ideilor lui Smoluchowski ciocnirea poate avea loc doar între două particule, deoarece probabilitatea ciocnirii simultane a unui număr de particule mai mare decât doi este foarte mică. Astfel, dacă are loc ciocnirea a două particule unitare, se formează o particulă dublată, ciocnirea unei particule dublate cu o particulă unitară duce la formarea particulei triplate etc. Astfel de ciocniri pot avea loc între oricare două particule m -merice (m – numărul de particule care au dus la formarea particulei date). Prin urmare, cinetica procesului de coagulare poate fi privită ca cinetica unei reacții bimoleculare (reacții de ordinul doi). În acest caz, se poate scrie că viteza coagulării este egală cu:

$$-\frac{dv}{dt} = kv^2, \quad (8.3)$$

unde k – constanta de viteză a procesului de coagulare (în $m^3 \cdot s^{-1}$).

Separăm variabilele în ecuația (8.3) și integrăm:

$$\int_{v_0}^v \left(-\frac{dv}{v^2} \right) = \int_0^t k dt, \quad (8.4)$$

unde v_0 și v – concentrația numerică la timpul t_0 (până la coagulare) și, respectiv, la timpul t .

După integrare se obține:

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} \right) \quad (8.5)$$

Din ecuația (8.5) rezultă că la timpul t concentrația numerică a particulelor este egală cu:

$$v = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \cdot t} \quad (8.6)$$

Timpul Θ la care coagulează o jumătate din faza dispersă, este egal cu:

$$\Theta = \frac{1}{k \cdot v_0} \quad (8.7)$$

Această ecuație poate fi obținută, dacă în ecuația (8.5) se introduce $v = \frac{v_0}{2}$.

Din ecuația (8.7) rezultă că

$$k \cdot v_0 = \frac{1}{\Theta} \quad (8.8)$$

Introducând ecuația (8.8) în ecuația (8.6), se obține:

$$v = \frac{v_0}{1 + t/\Theta} \quad (8.9)$$

Constanta de viteză a procesului de coagulare rapidă este dată de ecuația:

$$k = 4\pi \cdot D \cdot R, \quad (8.10)$$

unde D – factorul de difuzie; $R = 2 \cdot r$ (r – raza particulei).

Introducând în ecuația (8.10) ecuația Einstein (ecuația (5.9))

$$D = \frac{RT}{6 \pi \cdot \eta \cdot r \cdot N_A}$$

și ținând cont că $R = 2 \cdot r$, se obține că:

$$k = \frac{4 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot N_A} \quad (8.11)$$

Dacă valoarea constantei de coagulare k calculată din datele experimentale nu coincide cu valoarea lui k calculată cu ecuația (8.11) ($k_{exp} < k_{teor}$), se poate concluziona că în sistem nu are loc coagulare rapidă, ci lentă.

Smoluchowski a obținut ecuațiile pentru concentrația numerică a particulelor unitare, dublate, triplate etc. la momentul de timp t . Astfel, concentrația numerică v_1 a particulelor unitare este egală cu

$$v_1 = \frac{v_0}{(1 + t/\Theta)^2} \quad (8.12)$$

Concentrația numerică v_2 a particulelor dublate care se formează la agregarea a două particule unitare este egală cu:

$$v_2 = \frac{v_0 \cdot t/\Theta}{(1 + t/\Theta)^3} \quad (8.13)$$

Concentrația numerică v_3 a particulelor triplate ce se formează la ciocnirea unei particule dublate și unei particule unitare este dată de ecuația:

$$v_3 = \frac{v_0 \cdot (t/\Theta)^2}{(1 + t/\Theta)^4} \quad (8.13)$$

Sau, în caz general, concentrația numerică v_m a particulelor m -merice este egală cu

$$v_m = \frac{v_0 \cdot (t/\Theta)^{m-1}}{(1 + t/\Theta)^{m+1}} \quad (8.14)$$

Dependența grafică a concentrației numerice a particulelor în funcție de timp este prezentată în Figura 8.1.

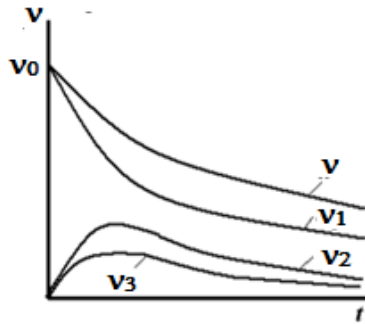


Fig. 8.1. Dependența concentrațiilor numerice a particulelor de timp la coagulare rapidă

Din Figura 8.1 se observă următoarele: concentrația numerică a tuturor particulelor (v) și a particulelor unitare (v_1) scade continuu cu timpul; concentrația numerică a particulelor unitare scade mai rapid decât concentrația numerică a tuturor particulelor (aceasta poate fi explicat prin faptul că apar particule dublate, triplate etc.); în dependențele concentrației numerice a particulelor de ordin mai mare (m -merice) în funcție de timp se evidențiază câte un maxim, a cărui înălțime scade cu creșterea dimensiunii particulelor.

Aspectele generale ale teoriei stabilității și coagulării a sistemelor disperse (teoria DLVO)

Această teorie a fost elaborată de Deriaguin, Landau, Verwey și Overbeek în anii 1937-1941 (se abreviază DLVO). Coagularea este privită ca urmare a acțiunii comune a forțelor de atracție moleculară (forțele van der Waals) și a forțelor de repulsie electrostatică între particule. În funcție de bilanțul acestor forțe în pelicula îngustă de lichid (soluție de electrolit) cuprinsă între două particule ce se apropie, apare „presiunea de despicare”.

Presiunea de despicare (π) reprezintă o presiune suplimentară ce apare la subțierea stratului interfacial de lichid:

$$\pi(h) = P - P_0, \quad (8.15)$$

unde h – grosimea stratului interfacial de lichid; P – presiunea în stratul interfacial; P_0 – presiunea hidrostatică în volumul fazei lichide.

În cazul în care $\pi > 0$, predomină forțele de repulsie între particule (sistemul manifestă stabilitate agregativă). Dacă $\pi < 0$, predomină forțele de atracție (are loc coagularea).

Presiunea de despicare poate fi definită ca lucrul executat la modificarea grosimii stratului interfacial de lichid ce revine la o unitate de suprafață a straturilor superficiale ce se intercalează în condiția că $h < 2\delta$ (unde δ – grosimea stratului superficial):

$$\pi(h) = \frac{\delta W_s}{dh} \quad (8.16)$$

Din punct de vedere termodinamic, presiunea de despicare reprezintă diferențiala parțială a energiei Gibbs în raport cu grosimea stratului interfacial:

$$\pi(h) = \frac{1}{s} \left(\frac{\partial G}{\partial h} \right)_{P,T,\mu_i,s} \quad (8.17)$$

În teoria DLVO sunt examinate două componente ale presiunii de despicare:

- 1) componenta electrostatică, determinată de repulsia dintre SDE (ce are o contribuție pozitivă la $\pi(h)$);
- 2) componenta moleculară, determinată de forțele de atracție dintre moleculele din straturile superficiale ale particulelor fazei disperse de tip van der Waals (de regulă, are contribuție negativă asupra $\pi(h)$).

Interacțiunea dintre două particule ce se apropie în faza lichidă poate fi asemănată cu interacțiunea dintre straturile superficiale a două plăci (lamelle) plate paralele care se apropie în faza lichidă (soluție de electrolit). Se consideră că dimensiunea acestor lamelle este mult mai mare față de grosimea SDE. Energia sumară de interacțiune între lamelle este egală cu:

$$U = U_r + U_a, \quad (8.18)$$

unde U_r – energia de repulsie electrostatică; U_a – energia de atracție moleculară.

Aceste energii pot fi exprimate în funcție de grosimea stratului interfacial de lichid h . Astfel, pentru energia de repulsie electrostatică a fost obținută ecuația:

$$U_r = \frac{64C_0RT}{\chi} \gamma^2 e^{-2\chi h}, \quad (8.19)$$

unde C_0 – concentrația contraionilor în soluție; γ – depinde de valența ionilor și potențialul total φ_0 ; χ – mărimea inversă a grosimii stratului de difuzie.

Energia de repulsie electrostatică este pozitivă și crește cu scăderea lui h .

În teoria DLVO pentru energia de atracție moleculară, se obține ecuația:

$$U_a = -\frac{A^*}{48\pi h^2} = -\frac{A'}{h^2}, \quad (8.20)$$

unde A^* – constanta Gamaker (depinde de natura particulelor și permitivitatea dielectrică a mediului și este de ordinul $\approx 10^{-19}$ J).

Energia de atracție este negativă și scade cu creșterea lui h .

Introducând ecuațiile (8.19) și (8.20) în ecuația (8.18), se obține că energia totală este egală cu:

$$U = \frac{64C_0RT}{\chi} \gamma^2 e^{-2\chi h} - \frac{A'}{h^2} \quad (8.21)$$

Dependențele U_r , U_a și U în funcție de grosimea stratului interfacial h conform ecuațiilor (8.19), (8.20), (8.21) sunt schematic prezentate în Figura 8.2.

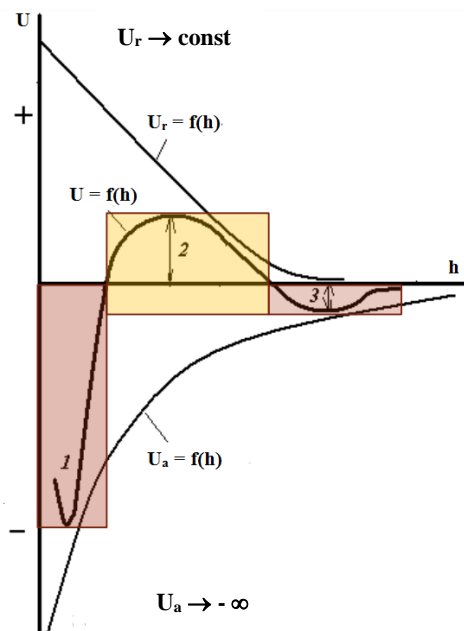


Fig. 8.2. Dependințele U_r , U_a și U de h

Examinând dependența $U = f(h)$ din Figura 8.3, pot fi menționate următoarele:

- la distanțe foarte mici care corespund domeniului minimului primar notat cu cifra 1 în Figura 8.3, predomină energia de atracție care este mult mai mare decât energia de repulsie, și are loc agregarea particulelor (în acest caz se formează sedimente dense și ireversibile);
- la distanțe mari care corespund domeniului minimului secundar notat cu cifra 3 predomină energia de atracție, are loc atracția particulelor prin stratul interfacial (în acest caz, are loc coagularea și se formează sedimente afânate și reversibile care pot fi transformate în sol în urma peptizării);
- la distanțe medii ce corespund maximului notat cu cifra 2 (bariera energetică) predomină forțele de repulsie și sistemul posedă stabilitate agregativă.

Dacă adâncimea minimului secundar este mică, iar înălțimea maximului este mare – sistemul posedă stabilitate agregativă înaltă.

Coagularea soluțiilor coloidale cu electroliți

Pentru a caracteriza procesul de coagulare a sistemelor coloidale cu electroliții, se utilizează noțiunea de prag de coagulare.

Pragul de coagulare (γ) reprezintă concentrația minimă de electrolit necesară pentru a provoca coagulare evidentă a solului.

În cazul coagulării cu electroliți au fost formulate următoarele reguli empirice:

- 1) Coagularea este provocată de ionii electrolitului ce posedă sarcină contrară sarcinii particulei coloidale (aceeași sarcină cu sarcina contraionilor).

- 2) Regula valențelor (regula Schulze-Hardy) – cu creșterea valenței ionului coagulant, pragul de coagulare scade (sau cu creșterea valenței ionului coagulant în progresie aritmetică, pragurile de coagulare scad în progresie geometrică).
- 3) La aceeași valență a ionilor coagulanți, capacitatea de coagulare crește (pragul de coagulare scade) cu creșterea razei ionului (de aceea capacitatea de coagulare a ionilor organici este mai mare față de cea a ionilor anorganici).

Conform teoriei DLVO, pragul de coagulare este dat de ecuația:

$$\gamma = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6 z^6} \quad (8.22)$$

unde C – constanta ce depinde de asimetria electrolitului (z_+/z_-); A – constanta Madelung; e – sarcina electronului; z – valența ionului coagulant; ε – permitivitatea dielectrică relativă a mediului de dispersie.

La o temperatură dată poate fi scris:

$$\gamma = \frac{const}{z^6}, \quad (8.23)$$

unde

$$const = C \frac{\varepsilon(kT)^5}{A^2 e^6} \quad (8.24)$$

Dacă alcătuim conform ecuației (8.23) rapoartele pragurilor de coagulare cu ionul mono-, bi- și trivalent, poate fi scris:

$$\gamma(I) : \gamma(II) : \gamma(III) = \frac{1}{1^6} : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,0156 : 0,00137 = 729 : 11 : 1$$

La adăugarea la un sol liofob a unui electrolit înălțimea barierei energetice (maximului) scade, iar la atingerea pragului de coagulare, maximul dispare (Fig. 8.3).

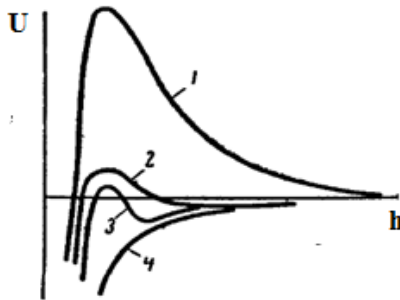


Fig. 8.3. Scăderea barierei energetice în dependența $U = f(h)$ la adăugarea electrolitului: 1 – solul inițial; 2, 3, 4 – la adăugarea electrolitului; $C_2 < C_3 < C_4$; $C_4 = \gamma$

La studiul experimental al coagulării cu electroliții, valorile pragului de coagulare se calculează cu relația:

$$\gamma = \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{V_{sol} + V_{el}}, \quad (8.25)$$

unde C_{el} – concentrația electrolitului; V_{el} – volumul soluției de electrolit; V_{sol} – volumul soluției coloidale.

8.2. Exemple de rezolvare a problemelor

Exemplul 1. În urma studiului cineticii coagulării suspensiei apoase de argilă cu concentrația numerică inițială egală cu $50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$ la 293 K, au fost obținute următoarele date experimentale:

$t, \text{ s}$	0	120	330	450	570
$\nu \cdot 10^{-14}, \text{ m}^{-3}$	50,0	10,0	5,0	4,0	2,9

Să se stabilească dacă procesul de coagulare se supune teoriei coagulării rapide. Vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s}$.

Se dă:

$$\nu_0 = 50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3};$$

$$T = 293 \text{ K};$$

$$\eta = 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}\cdot\text{s};$$

$t, \text{ s}$	0	120	330	450	570
$\nu \cdot 10^{-14}, \text{ m}^{-3}$	50,0	12,0	5,0	4,0	3,0

$$k_{exp} - ? \quad k_{teor} - ? \quad \Theta_{exp} - ? \quad \Theta_{teor} - ?$$

Rezolvare:

Pentru a determina dacă procesul de coagulare decurge conform teoriei coagulării rapide Smoluchowski, este necesar de a determina valoarea constantei de viteză a procesului de coagulare în baza datelor experimentale conform ecuației (8.5) și a timpului la care coagulează o jumătate din faza dispersă conform ecuației (8.7) și valorile teoretice ale acestor mărimi calculate cu ecuația (8.11).

Constanta de viteză experimentală poate fi obținută prin două metode – metoda de calcul sau metoda grafică.

Metoda de calcul

În baza datelor experimentale calculăm valorile constantei de viteză la timpii dați cu ecuația (8.5):

$$k = \frac{1}{t} \left(\frac{1}{\nu} - \frac{1}{\nu_0} \right)$$

$$k_{exp1} = \frac{1}{120 \text{ s}} \left(\frac{1}{12 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} - \frac{1}{50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} \right) = 5,27 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$k_{exp2} = \frac{1}{330 \text{ s}} \left(\frac{1}{5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} - \frac{1}{50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} \right) = 5,45 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$k_{exp3} = \frac{1}{450 \text{ s}} \left(\frac{1}{4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} - \frac{1}{50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} \right) = 5,11 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

$$k_{exp4} = \frac{1}{570 \text{ s}} \left(\frac{1}{3,0 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} - \frac{1}{50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} \right) = 5,50 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Calculăm valoarea medie a constantei de viteză:

$$k_{exp} = \frac{k_{exp1} + k_{exp2} + k_{exp3} + k_{exp4}}{4}$$

$$k_{exp} = \frac{5,27 \cdot 10^{-18} + 5,45 \cdot 10^{-18} + 5,11 \cdot 10^{-18} + 5,50 \cdot 10^{-18}}{4} = 5,33 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Cu ecuația (8.7)

$$\Theta = \frac{1}{k \cdot v_0}$$

calculăm timpul Θ la care coagulează o jumătate din numărul inițial de particule:

$$\Theta_{exp} = \frac{1}{5,33 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} = 37,52 \text{ s}$$

Valoarea teoretică a constantei de viteză o calculăm cu ecuația (8.11)

$$k = \frac{4 \cdot R \cdot T}{3 \cdot \eta \cdot N_A}$$

$$k_{teor} = \frac{4 \cdot 8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \cdot 293 \text{ K}}{3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s} \cdot 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}} = 5,39 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}}$$

Cu această valoare a k_{teor} cu ecuația (8.7) calculăm Θ_{teor} :

$$\Theta_{teor} = \frac{1}{5,39 \cdot 10^{-18} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 50 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} = 37,11 \text{ s}$$

Din rezultatele obținute rezultă că valorile experimentale și cele teoretice sunt foarte apropiate ($k_{exp} \approx k_{teor}$; $\Theta_{exp} \approx \Theta_{teor}$), prin urmare, datele experimentale reflectă că procesul de coagulare se supune teoriei coagulării rapide.

Metoda grafică de determinare a constantei de viteză

Din ecuația (8.5) exprimăm mărimea $\frac{1}{v}$:

$$\frac{1}{v} = \frac{1}{v_0} + k \cdot t$$

Dacă în baza acestei ecuații se va construi dependența grafică $\frac{1}{v} = f(t)$, se va obține o dreaptă cu pantă pozitivă. Constanta de viteză a procesului de coagulare este egală cu panta dreptei obținute.

Deci calculăm valorile $\frac{1}{v}$ și prezentăm datele în următorul Tabel:

t, s	120	330	450	570
$\frac{1}{v} \cdot 10^{15}, m^3$	0,83	2,0	2,5	3,3

Construim dependența $\frac{1}{v} = f(t)$ (Fig. 8.4).

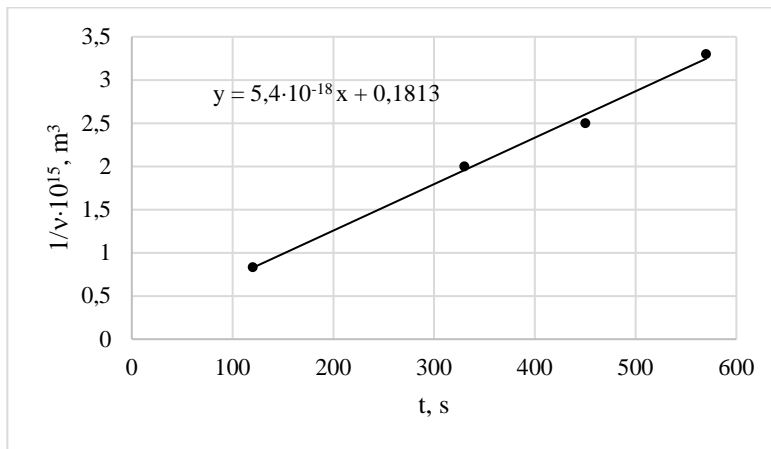


Fig. 8.4. Dependența $\frac{1}{v} = f(t)$ obținută în studiul cineticii coagulării fazei disperse într-o suspensie apoasă de argilă

$$k_{exp} = tg \alpha = 5,4 \cdot 10^{-18} \frac{m^3}{s}$$

și

$$\Theta_{exp} = \frac{1}{5,4 \cdot 10^{-18} \frac{m^3}{s} \cdot 50 \cdot 10^{14} m^{-3}} = 37,04 s$$

Se observă că în acest caz valorile experimentale sunt mai apropiate de cele teoretice.

Exemplul 2. Concentrația numerică inițială a particulelor solului este egală cu $5 \cdot 10^{18} m^{-3}$, iar timpul la care coagulează o jumătate din faza dispersă este egal cu $\Theta = 335 s$. Să se calculeze concentrația numerică a particulelor peste 100 s, 200 s, 250 s, 350 s și 400 s de la momentul inițial al coagulării și să se construiască dependența grafică $v = f(t)$.

Se dă:

$$\begin{aligned} v_0 &= 5 \cdot 10^{15} m^{-3}; \\ \Theta &= 335 s; \\ t_1 &= 100 s; t_2 = 200 s; t_3 = 250 s; \\ t_4 &= 350 s; t_5 = 400 s; \end{aligned}$$

$v - ?$

Rezolvare:

Concentrația numerică la timpul t (ecuația 8.9) este egală cu

$$v = \frac{v_0}{1 + t/\Theta},$$

de unde

$$v = \frac{v_0 \cdot \Theta}{\Theta + t}$$

Calculăm valorile v la fiecare timp:

$$v_{100s} = \frac{5 \cdot 10^{15} m^{-3} \cdot 335 s}{335 s + 100 s} = 3,85 \cdot 10^{15} m^{-3}$$

$$v_{200s} = \frac{5 \cdot 10^{15} m^{-3} \cdot 335 s}{335 s + 200 s} = 3,12 \cdot 10^{15} m^{-3}$$

$$v_{250s} = \frac{5 \cdot 10^{15} m^{-3} \cdot 335 s}{335 s + 250 s} = 2,86 \cdot 10^{15} m^{-3}$$

$$v_{350s} = \frac{5 \cdot 10^{15} m^{-3} \cdot 335 s}{335 s + 350 s} = 2,44 \cdot 10^{15} m^{-3}$$

$$v_{400s} = \frac{5 \cdot 10^{15} m^{-3} \cdot 335 s}{335 s + 400 s} = 2,28 \cdot 10^{15} m^{-3}$$

Construim dependența grafică $v = f(t)$ (Fig. 8.5).

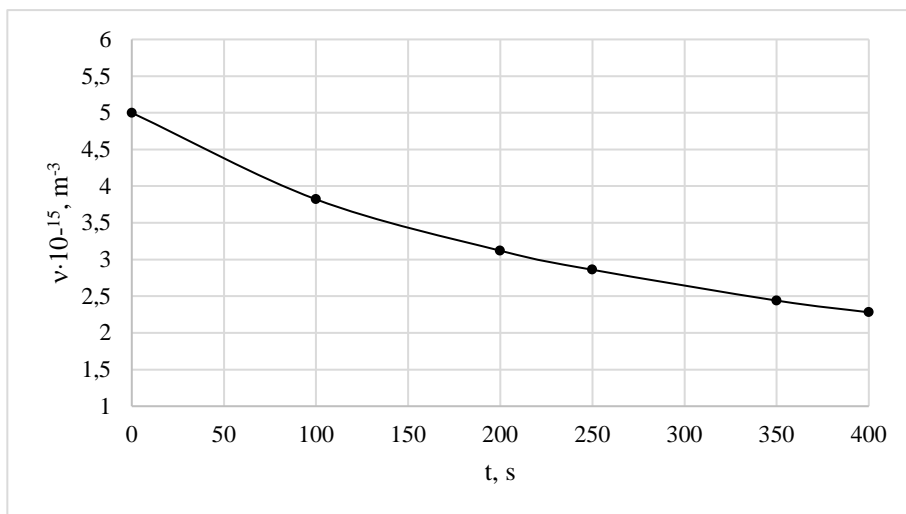


Fig. 8.5. Dependența $v = f(t)$ obținută în studiul cineticii coagulării fazei disperse a unui sol

Exemplul 3. Să se calculeze de câte ori se va micșora numărul particulelor de fum peste 1 s, 10 s, 100 s de la începutul coagulării, dacă raza medie a particulelor este egală cu $2 \cdot 10^{-8}$ m, concentrația masică – cu $1 \cdot 10^{-3}$ kg/m³, densitatea particulelor – 2200 kg/m³, constanta de viteză a coagulării – $3 \cdot 10^{-16}$ m³/s.

Se dă:

$$t_1 = 1 \text{ s}; t_2 = 10 \text{ s}; t_3 = 100 \text{ s};$$

$$r = 2 \cdot 10^{-8} \text{ m};$$

$$c = 1 \cdot 10^{-3} \text{ kg/m}^3;$$

$$\rho = 2200 \text{ kg/m}^3;$$

$$k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$$

$$\frac{v_0}{v} - ?$$

Rezolvare:

Determinăm concentrația numerică inițială a particulelor v_0 :

$$v_0 = \frac{N_0}{V} = \frac{m_{fd}}{m_p V} = \frac{c}{m_{p1}} = \frac{3 \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot r^3 \cdot \rho}$$

unde N_0 – numărul inițial de particule; V – volumul sistemului dispers; m_{fd} – masa fazei disperse; m_{p1} – masa unei particule unitare (până la coagulare).

Introducem datele numerice și calculăm:

$$v_0 = \frac{3 \cdot 1 \cdot 10^{-3} \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}}{4 \cdot 3,14 \cdot (2 \cdot 10^{-8} \text{ m})^3 \cdot 2200 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3}} = 1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$$

Cu ecuația (8.6)

$$v = \frac{v_0}{1 + k \cdot v_0 \cdot t}$$

Calculăm concentrația numerică la fiecare timp:

$$v_{1s} = \frac{1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \cdot 1 \text{ s}} = 2,68 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$$

$$v_{10s} = \frac{1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \cdot 10 \text{ s}} = 3,25 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$$

$$v_{100s} = \frac{1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}}{1 + 3 \cdot 10^{-16} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \cdot 1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3} \cdot 100 \text{ s}} = 3,33 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}$$

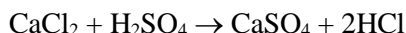
Calculăm rapoartele respective:

$$\frac{v_0}{v_{1s}} = \frac{1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}}{2,68 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}} = 5$$

$$\frac{v_0}{v_{10s}} = \frac{1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}}{3,25 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}} = 42$$

$$\frac{v_0}{v_{100s}} = \frac{1,36 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}}{3,33 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-3}} = 408$$

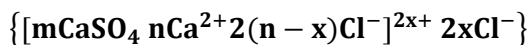
Exemplul 4. Solul de CaSO_4 este obținut în urma reacției



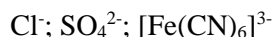
în exces de CaCl_2 . Care dintre ionii electroliților NaCl , Na_2SO_4 , $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vor provoca coagularea acestui sol? Să se aranjeze pragurile de coagulare cu electroliții dați în ordinea creșterii. Să se argumenteze răspunsul.

Rezolvare:

Formula micii solului obținut este:



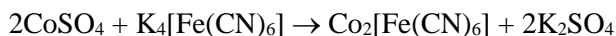
Particula coloidală a acestui sol are sarcină pozitivă, prin urmare, coagularea va fi provocată de ioni ai electrolitului ce posedă sarcină contrară sarcinii particulei coloidale, adică de anioni. La adăugarea electroliților numiți, coagularea va fi provocată de anionii:



Conform regulii Shulze-Hardy (regula valențelor) – cu creșterea valenței ionului coagulant, pragul de coagulare scade. În conformitate cu aceasta, putem aranja pragurile de coagulare în ordinea creșterii în felul următor:

$$\gamma(\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]) < \gamma(\text{Na}_2\text{SO}_4) < \gamma(\text{NaCl})$$

Exemplul 5. Hidrosolul de $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ este obținut prin reacția de schimb dublu între CoSO_4 și $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$:



Să se determine valorile pragului de coagulare a acestui sol cu electroliții KCl , MgCl_2 , $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$. Volumul solului este egal cu 10,0 mL, iar valorile concentrației electroliților și volumului soluțiilor de electroliți sunt prezentate în următorul tabel:

Electrolit	KCl	MgCl ₂	Al(NO ₃) ₃
C, mol/L	4,0	0,1	0,01
V, mL	9,0	6,0	5,0

Să se determine sarcina particulei coloidale. Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula micii solului dat.

Rezolvare:

Calculăm valorile pragurilor de coagulare cu relația (8.25):

$$\gamma = \frac{C_{el} \cdot V_{el}}{V_{el} + V_{sol}}$$

$$\gamma(\text{KCl}) = \frac{4 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 9,0 \text{ mL}}{9,0 \text{ mL} + 10 \text{ mL}} = 1,8947 \text{ mol/L}$$

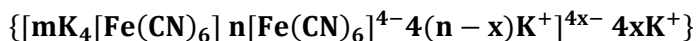
$$\gamma(\text{MgCl}_2) = \frac{0,1 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 6,0 \text{ mL}}{6,0 \text{ mL} + 10 \text{ mL}} = 0,0375 \text{ mol/L}$$

$$\gamma(\text{Al}(\text{NO}_3)_3) = \frac{0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 5,0 \text{ mL}}{5,0 \text{ mL} + 10 \text{ mL}} = 0,0033 \text{ mol/L}$$

Prezentăm valorile obținute pentru fiecare electrolit în următorul Tabel:

Electrolit	KCl	MgCl ₂	Al(NO ₃) ₃
γ , mol/L	1,8947	0,0375	0,0033

Din rezultatele obținute se observă că anionii electroliților KCl și MgCl₂ sunt identici (anionii de Cl⁻), iar electrolitul Al(NO₃)₃ conține anioni NO₃⁻. Adică la toți trei electroliți anionii au aceeași valență (sunt univalenți). Valențele cationilor K⁺, Mg²⁺, Al³⁺ în acești electroliți diferă și se observă că $\gamma(KCl) > \gamma(MgCl_2) > \gamma(Al(NO_3)_3)$. Adică, se observă că la creșterea valenței cationului, pragul de coagulare scade. Prin urmare, coagularea acestui sol este provocată de cationi, ceea ce denotă că sarcina particulei coloidale este negativă. Astfel, la obținerea acestui sol, electrolitul K₄[Fe(CN)₆] a fost luat în exces și formula miclei este următoarea:



8.3. Sarcini

Sarcini de evaluare și autoevaluare

- În baza datelor experimentale prezentate, să se calculeze valoarea medie a constantei de viteză a procesului de coagulare a solului de sulf sub acțiunea NH₄Cl.

Timpul coagulării t, s	0	1	2	4	10
Concentrația numerică totală $\nu \cdot 10^{-17}$, m ⁻³	16,00	1,78	0,99	0,50	0,20

Valoarea constantei obținută să se compare cu valoarea calculată cu ecuația (8.11) și să se concluzioneze valabilitatea teoriei Smoluchowski pentru procesul dat de coagulare. Vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, temperatura – cu 293 K.

- Să se calculeze concentrația numerică a particulelor unitare ν_1 la coagularea solului de aur la timpii 5 s, 10 s, 20 s, 30 s și 60 s. Concentrația numerică inițială a solului este $\nu_0 = 1,93 \cdot 10^{14}$ m⁻³. Timpul la care sedimentează o jumătate din numărul inițial de particule este egal cu 280 s. Să se construiască dependența grafică $\nu_1 = f(t)$.
- Să se calculeze valoarea timpului Θ la care coagulează o jumătate din numărul inițial de particule ale unui sistem dispers de caolin, dacă se cunosc următoarele date experimentale:

Timpul coagulării t, s	0	105	180	225	335
Concentrația numerică totală $\nu \cdot 10^{-14}$, m ⁻³	5,00	3,90	3,18	2,92	2,52

Să se tragă concluzia referitor la valabilitatea teoriei Smoluchowski pentru procesul dat de coagulare.

- Să se calculeze de câte ori se va micșora concentrația numerică a particulelor în aerosolul de oxid de zinc față de concentrația numerică inițială egală cu $\nu_0 = 2 \cdot 10^{16}$ m⁻³ peste 5 s și 60 s de la începutul coagulării. Constanta de viteză a coagulării este egală cu $3 \cdot 10^{-16}$ m³/s.

5. Să se calculeze concentrația numerică a particulelor dublate v_2 la coagularea solului de aur la timpii 60 s, 120 s, 240 s, 480 s și 600 s. Concentrația numerică inițială a solului este $v_0 = 2,5 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Timpul la care sedimentează o jumătate din numărul inițial de particule este egal cu 290 s. Să se construiască dependența grafică $v_2 = f(t)$.
6. Să se calculeze concentrația numerică totală v a particulelor de funingină de gaz la coagulare sub acțiunea ultrasunetului la timpii 1 s, 10 s, 100 s. Concentrația numerică inițială este egală cu $v_0 = 5 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$. Constanta de viteză a procesului de coagulare conform teoriei Smoluchowski este egală cu $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$.
7. Să se calculeze concentrația numerică totală v la coagularea particulelor funinginii de gaz cu ultrasunet la timpii 1 s, 5 s și 10 s. Raza medie a particulelor este egală cu 30 nm, concentrația masică – $c = 1,2 \cdot 10^{-3} \text{ g/L}$, densitatea particulelor – $\rho = 1,9 \text{ g/cm}^3$. Constanta de viteză a procesului de coagulare conform teoriei Smoluchowski este egală cu $k = 3 \cdot 10^{-16} \text{ m}^3/\text{s}$.
8. La studiul coagulării ceții de apă s-a stabilit că timpul la care coagulează o jumătate a fazei disperse este egal cu 1,2 s. Să se determine concentrația numerică totală v a sistemului dispers la timpii 120 s, 240 s, 480 s, dacă concentrația numerică inițială este egală cu $v_0 = 1012 \text{ m}^{-3}$.
9. Concentrația numerică inițială (v_0) a unui sol este egală cu $7 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-3}$, iar timpul la care coagulează o jumătate din faza dispersă este egal cu 320 s. Să se determine concentrația numerică totală v la timpii 25 s, 100 s și 250 s de la începutul coagulării.
10. Pentru varianta propusă: a) să se scrie ecuația reacției de formare a hidrosolului compusului C din compușii A și B; b) să se scrie formula miclei solului C în condiția că acesta se obține în exces al compusului A și să se numească semnul sarcinii particulei coloidale; c) să se scrie care dintre ionii electroliților prezentați provoacă coagularea acestui sol; d) să se aranjeze pragurile de coagulare cu acești electroliți în ordinea creșterii și să se argumenteze răspunsul.

Varianta	A (exces)	B	C	Electroliții ce provoacă coagularea
1	NaI	AgNO ₃	AgI	NaF, Ca(NO ₃) ₂ , FeCl ₃
2	MgCl ₂	NaOH	Mg(OH) ₂	K ₃ PO ₄ , (CH ₃ COO) ₂ Zn, K ₂ CrO ₄
3	NH ₄ CNS	AgNO ₃	AgCNS	KNO ₃ , AlCl ₃ , Ca(NO ₃) ₂
4	CaCl ₂	H ₂ SO ₄	CaSO ₄	ZnCl ₂ , K ₂ SO ₄ , Na ₃ PO ₄
5	BaCl ₂	K ₂ SO ₄	BaSO ₄	NH ₄ Cl, K ₂ CrO ₄ , K ₃ PO ₄
6	(NH ₄) ₂ S	AgNO ₃	Ag ₂ S	KCl, Ba(NO ₃) ₂ , AlCl ₃
7	AlCl ₃	NaOH	Al(OH) ₃	CaCl ₂ , K ₃ [Fe(CN) ₆], K ₂ SO ₄
8	CrCl ₃	NH ₄ OH	Cr(OH) ₃	NaNO ₃ , K ₃ PO ₄ , Na ₂ SO ₄
9	Na ₂ SiO ₃	HCl	H ₂ SiO ₃	NaI, FeCl ₃ , Ca(NO ₃) ₂
10	ZnCl ₂	Na ₂ S	ZnS	(NH ₄) ₂ SO ₄ , Ca(NO ₃) ₂ , K ₃ [Fe(CN) ₆]

11. În apă se conțin particule ultramicroscopice radioactive. Pentru purificarea apei, a fost propus să se introducă soluțiile de următorii electroliți: AlCl_3 și Na_3PO_4 . În prealabil, a fost stabilit că la electroforeză particulele se deplasează spre catod. Care dintre electroliții numiți este mai eficient de a fi utilizat? Argumentați răspunsul.
12. Să se calculeze concentrațiile electroliților necesare pentru a provoca coagularea a 10,0 mL de sol de As_2S_3 . În Tabel sunt prezentate valorile volumelor soluțiilor de electroliți (V_{el}) și a pragurilor de coagulare corespunzătoare:

Electrolit	KNO_3	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
V_{el} , mL	12,5	0,9	0,8
γ , mol/L	5,000	0,090	0,008

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula miclei acestui sol format în urma reacției dintre H_2S și As_2O_3 .

13. Să se determine valorile pragului de coagulare a solului de hidroxid de aluminiu cu electroliții indicați, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KNO_3	Na_2CrO_4	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
V_{el} , mL	10,0	1,0	0,8
C_{el} , mol/L	2,50	0,50	0,05

Volumul soluției coloidale este egal cu 10,0 mL. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

14. Să se calculeze volumele electroliților necesare pentru a provoca coagularea a 10,0 mL de hidrosol de As_2S_3 , dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	NaCl	BaCl_2	AlCl_3
C_{el} , mL	5,00	0,40	0,01
γ , mol/L	5,200	0,080	0,007

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula miclei acestui sol format în urma reacției dintre H_2S și As_2O_3 .

15. Să se determine valorile pragului de coagulare a solului de AgI cu electroliții indicați, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KNO_3	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
V_{el} , mL	2,0	1,4	13,0
C_{el} , mol/L	5,00	0,10	0,001

Volumul soluției coloidale este egal cu 10,0 mL. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

16. Coagularea hidrosolului de BaSO_4 a avut loc la adăugarea electroliților indicați la 10,0 mL sol. Să se determine valorile pragului de coagulare cu fiecare electrolit, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	NaCl	Na_2SO_4	Na_3PO_4
C_{el} , mol/L	5,00	0,10	0,01
V_{el} , mL	3,6	3,0	2,5

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

17. Să se calculeze concentrațiile soluțiilor de electroliți necesare pentru a provoca coagularea a 10,0 mL de hidrosol de $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KCl	MgCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
V_{el} , mL	20,0	8,0	3,0
γ , mol/L	10,000	0,160	0,015

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

18. Coagularea hidrosolului de $\text{Co}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ a avut loc la adăugarea electroliților indicați la 10,0 mL sol. Să se determine valorile pragului de coagulare cu fiecare electrolit, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KCl	MgCl_2	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$
C_{el} , mol/L	4,00	0,10	0,01
V_{el} , mL	9,0	6,0	5,0

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

19. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a hidrosolului de $\text{Cd}(\text{OH})_2$, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	Na_2SO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Na_3PO_4	NaCl
γ , mol/L	0,011	0,700	0,001	0,700

Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

20. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a hidrosolului de $\text{Zn}(\text{OH})_2$, obținut prin reacția de schimb între ZnCl_2 și NaOH , dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	Na_2SO_4	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	Na_3PO_4	NaCl
γ , mol/L	0,050	3,000	0,004	3,000

Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula miclei solului dat. Să se calculeze volumele fiecărui electrolit necesare pentru coagularea acestui sol, dacă concentrația electroliților este egală cu 0,01 mol/L, volumul soluției coloidale este 10,0 mL.

21. Solul de sulfat de calciu se obține la amestecarea volumelor egale ale soluțiilor de 0,008 mol/L CaCl_2 și 0,01 mol/L H_2SO_4 . Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale și să se scrie formula miclei solului dat. Care dintre ionii electroliților MgSO_2 și $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ vor provoca coagularea acestui sol și pentru care pragul de coagulare va fi mai mare?

Sarcini pentru lucrul individual

- Să se calculeze concentrația numerică totală v din hidrosolul de aur la coagularea acestuia la timpii 2 s, 10 s, 20 s, 30 s și 60 s. Concentrația numerică inițială a solului este $v_0 = 1,93 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-3}$. Timpul la care sedimentează o jumătate din numărul inițial de particule este egal cu 290 s. Să se construiască dependența grafică $v = f(t)$.
- În studiul coagulării solului de aur cu clorură de sodiu au fost obținute următoarele date experimentale:

Timpul coagulării t , s	0	120	240	420	600
Concentrația numerică totală $v \cdot 10^{-14}$, m^{-3}	2,69	2,25	2,02	1,69	1,47

Vâscozitatea mediului de dispersie este egală cu $1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s, temperatura – cu 293 K. Să se calculeze valoarea medie a constantei de viteză a procesului de coagulare conform teoriei Smoluchowski. Valoarea constantei obținută să se compare cu valoarea calculată cu ecuația (8.11) și să se tragă concluzia referitor la valabilitatea teoriei Smoluchowski pentru procesul dat de coagulare.

- Să se calculeze timpul θ la care coagulează o jumătate din numărul inițial de particule ale solului de aur, dacă se cunosc următoarele date experimentale:

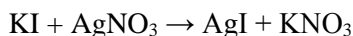
Timpul coagulării t , s	0	30	60	120	240
Concentrația numerică totală $v \cdot 10^{-14}$, m^{-3}	20,20	14,70	10,80	8,25	4,89

Să se tragă concluzia referitor la valabilitatea teoriei Smoluchowski pentru procesul dat de coagulare.

- Să se calculeze concentrația numerică totală v la coagularea particulelor de un ulei mineral în aerosol la timpii 30 s, 60 s, 120 s, 240 s, 480 s și 600 s. Raza medie a particulelor este egală cu 0,2 μm , concentrația masică – $c = 2,5 \cdot 10^{-2}$ g/L, densitatea particulelor – $\rho = 0,97$ g/cm³. Timpul la care sedimentează o jumătate din numărul inițial de particule este egal cu 240 s. Să se construiască dependența grafică $v = f(t)$.
- Să se calculeze concentrația numerică totală v la coagularea particulelor fumului furnalelor marten la timpii 2 s, 6 s și 10 s. Raza medie a particulelor este egală cu

20 nm, concentrația masică – $c = 1,5 \cdot 10^{-3}$ g/L, densitatea particulelor – $\rho = 2,2$ g/cm³. Constanta de viteză a procesului de coagulare conform teoriei Smoluchowski este egală cu $k = 3 \cdot 10^{-16}$ m³/s.

6. Să se calculeze de câte ori se va micșora concentrația numerică totală a particulelor fumului furnalelor marten față de concentrația numerică inițială peste 5 s, 50 s și 500 s de la începutul coagulării. Concentrația masică a fazei disperse este egală cu $1,5 \cdot 10^{-3}$ g/L, raza medie a particulelor – $r = 20$ nm, densitatea fazei disperse – $\rho = 2,2$ g/cm³, constanta de viteză a coagulării este egală cu $3 \cdot 10^{-16}$ m³/s.
7. Solul de iodură de argint a fost obținut în urma reacției



la un exces de KI. Să se scrie formula miclei acestui sol. La adăugarea soluțiilor de K₂SO₄ și (CH₃COO)₂Ca la acest sol a avut loc coagularea. Ce ioni ai electroliților provoacă coagularea acestui sol? Pentru care electrolit forța de coagulare este mai mare? Argumentați răspunsul.

8. Pentru varianta propusă: a) să se scrie ecuația reacției de formare a hidrosolului compusului C din compușii A și B; b) să se scrie formula miclei solului C în condiția că acesta se obține în exces al compusului A și să se numească semnul sarcinii particulei coloidale; c) să se scrie care dintre ionii electroliților prezentați provoacă coagularea acestui sol; d) să se aranjeze pragurile de coagulare cu acești electroliți în ordinea creșterii și să se argumenteze răspunsul:

Varianta	A (exces)	B	C	Electroliții ce provoacă coagularea
1	MnCl ₂	(NH ₄) ₂ S	MnS	K ₂ CrO ₄ , Al(NO ₃) ₃ , Na ₃ PO ₄
2	FeCl ₃	NaOH	Fe(OH) ₃	Na ₂ SO ₄ , KNO ₃ , Na ₃ [Fe(CN) ₆]
3	K ₂ SO ₄	Ba(NO ₃) ₂	BaSO ₄	NH ₄ Cl, Ca(NO ₃) ₂ , AlCl ₃
4	CoCl ₂	Na ₂ S	CoS	NaCl, K ₃ PO ₄ , K ₂ SO ₄
5	NiCl ₂	(NH ₄) ₂ S	NiS	KNO ₃ , Na ₂ CrO ₄ , K ₃ [Fe(CN) ₆],
6	H ₂ S	CdCl ₂	CdS	KBr, Ca(NO ₃) ₂ , Al(NO ₃) ₃
7	AgNO ₃	KI	AgI	CH ₃ COONa, K ₂ SO ₃ , Na ₃ PO ₄
8	K ₄ [Fe(CN) ₆]	FeCl ₃	Fe ₄ [Fe(CN) ₆] ₃	KCl, Al(NO ₃) ₃ , BaCl ₂
9	Zn(NO ₃) ₂	NaOH	Zn(OH) ₂	KI, Na ₂ SO ₄ , K ₃ [Fe(CN) ₆]
10	K ₂ CrO ₄	AgNO ₃	Ag ₂ CrO ₄	NaCl, AlCl ₃ , Ca(NO ₃) ₂

9. Să se calculeze valorile pragului de coagulare a hidrosolului de Fe(OH)₃, obținut prin hidroliza FeCl₃, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄
V _{el} , mL	8,0	1,0	0,6
C _{el} , mol/L	3,00	0,40	0,05

Volumul soluției coloidale este egal cu 10,0 mL. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula miclei acestui sol.

10. Pentru coagularea a 10,0 mL de hidrosol de $Zn(OH)_2$, au fost necesare volumele indicate de soluții de electroliți de concentrație 0,01 mol/L:

Electrolit	NaCl	Na ₂ SO ₄	Na ₃ PO ₄
V_{el} , mL	3600	50	5

Să se calculeze valorile pragului de coagulare a acestui hidrosol cu electroliții dați. Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

11. Să se calculeze volumele electroliților necesare pentru a provoca coagularea a 10,0 mL de hidrosol de $Cu_2[Fe(CN)_6]$, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KNO ₃	Ca(NO ₃) ₂	Al(NO ₃) ₃
C_{el} , mL	25,0	11,0	10,0
γ , mol/L	7,50	0,11	0,01

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

12. Să se calculeze volumele electroliților necesare pentru a provoca coagularea a 10,0 mL de hidrosol de CdS, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KNO ₃	K ₂ Cr ₂ O ₇	K ₃ [Fe(CN) ₆]
C_{el} , mL	3,00	0,50	0,05
γ , mol/L	3,000	0,050	0,004

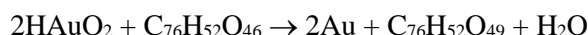
Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

13. Coagularea hidrosolului de $Al(OH)_3$ a avut loc la adăugarea electroliților indicați la 10,0 mL sol. Să se determine valorile pragului de coagulare cu fiecare electrolit, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KNO ₃	Na ₂ CrO ₄	K ₃ [Fe(CN) ₆]
C_{el} , mol/L	1,00	0,10	0,01
V_{el} , mL	15,0	2,0	2,0

Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a solului dat. Să se argumenteze răspunsul. Să se propună o reacție prin care poate fi obținut acest sol. Care dintre reactanți trebuie să fie în exces? Să se scrie formula miclei solului.

14. Hidrosolul de aur este obținut în urma reacției:



Să se determine semnul sarcinii particulei coloidale a acestui sol, dacă se cunosc următoarele date:

Electrolit	KNO_3	BaCl_2	$\text{La}(\text{NO}_3)_3$
γ , mol/L	3,00	0,05	0,004

Să se argumenteze răspunsul. Să se scrie formula miclei solului dat. Să se calculeze volumele fiecărui electrolit necesare pentru coagularea acestui sol. Concentrațiile electroliților sunt egale cu 0,001 mol/L, volumul soluției coloidale – 10,0 mL.

15. Să se scrie formula miclei solului de aur stabilizat de KAuO_2 . Care dintre ionii electroliților NaI , BaCl_2 și $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ vor provoca coagularea acestui sol? Să se aranjeze pragurile de coagulare cu acești electroliți în ordinea creșterii. Să se argumenteze răspunsul.

BIBLIOGRAFIE

1. ISAC, V., ONU, A., TUDOREANU, C., NEMȚOI, Gh. *Chimie fizică. Lucrări practice*. Chișinău: Știința, 1995, pp. 546-672.
2. FLOREA-SPIROIU, M., CINTEZA, O. *Chimia fizică a coloizilor și interfețelor. Aplicații în biotehnologie*. București: Editura Universității București, 2009. 212 p. ISBN: 978-973-737-622-0.
3. ȘPAC, A.F. *Fizico chimia sistemelor disperse eterogene*. Iași: Editura UMF, 2016. 255 p. ISBN: 978-606-544-388-4.
4. ATKINS, P., DE PAULA, J., KEELER, J. *Physical Chemistry*. 11th edition. Oxford: University Press, 2018. pp. 517-524, 2151 – 2173. ISBN 978-0-19-876986-6.
5. *Handbook of Surface and Colloid Chemistry*. 2nd edition. Edited by K. S. BIRDI. CRC Press, 2002. 784 p.
6. МАКАРЕВИЧ, Н. А., БОГДАНОВИЧ, Н. И. *Теоретические основы адсорбции*. Архангельск: САФУ, 2015. 362 с.
7. МИХЕЕВА, Е. В., ПИКУЛА, Н. П., КАРБАЙНОВА, С. Н. *Поверхностные явления и дисперсные системы. Коллоидная химия: Сборник примеров и задач*. Томск: Изд. ТПУ, 2008. 116 с.
8. ШЕЛЬДЕШОВ, Н. В., БАЛАЧЕВСКАЯ, О. В., ХОСРОЕВА, Д. А. *Задачи по физической и коллоидной химиию. Часть 2. Коллоидная химия*. Краснодар, 2009. 138 с.
9. ГАВРИЛОВА, Н. Н., ЖИЛИНА, О. В., КИЕНСКАЯ К. И., НАЗАРОВ, В. В., ЯРОВАЯ, О. В. *Сборник задач по коллоидной химии*. Москва, 2009. 131 с. ISBN: 978-5-7237-0811-2.
10. ЗАМЫШЛЯЕВА, О. Г. *Вопросы и задачи по коллоидной химии*. Нижний Новгород, 2010. 47 с.
11. СТАСЬ, И. Е., ШТОББЕ, И. А. *Задачник по коллоидной химии*. Барнаул: Изд. АГУ, 2015. 64 с.
12. МАРКОВ, В. Ф., АЛЕКСЕЕВА, Т. А., БРУСНИЦЫНА, Л. А., МАСКАЕВА, Л. Н. *Коллоидная химия. Примеры и задачи*. Екатеринбург: Изд. Уральского университета, 2015. 186 с. ISBN: 978-5-7996-1435-5.

Elena TUTOVAN, Tatiana ISAC-GUȚUL

CHIMIE COLOIDALĂ

Culegere de probleme

Redactare: *Antonina Dembițchi*
Machetare computerizată: *Tatiana Capliuc*

Bun de tipar 25.07.2023. Formatul $70 \times 100^{1/12}$
Coli de tipar 14,3. Coli editoriale 7,1.
Comanda 28. Tirajul 50 ex.

Centrul Editorial-Poligrafic al USM
str. Al.Mateevici, 60, Chișinău, MD-2009
e-mail: cep1usm@mail.ru; usmcep@mail.ru