NGUYỄN THỊ THU

HÓA KEO

SP NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

TS. NGUYỄN THỊ THU

HOÁ KEO

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM

MỤC LỤC

Trang

LỜI NÓI ĐẦU 6

Chương I **PHẦN MỞ ĐẦU** 7

I.1. Các khái niệm cơ bản 7

I.2. Điều chế và tinh chế các hệ keo 17

I.3. Tầm quan trọng của các hệ keo trong tự nhiên và trong kỹ thuật 26

Chương II **HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT. HẤP PHỤ** 28

II.1.Những khái niệm cơ bản 28

II.2. Hấp phụ trên bề mặt rắn – khí 30

II.3. Hấp phụ trên ranh giới dung dịch – khí 48

II.4. Hấp phụ trên bề mặt rắn – dung dịch 63

II.5. Vai trò của hấp phụ trong tự nhiên và trong kỹ thuật 69

Chương III **TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỆ KEO** 70

A. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CÁC HỆ KEO 70

III.1. Sự phân tán ánh sáng của hệ keo 70

III.2. Sự hấp thụ ánh sáng 73

III.3. Các phương pháp quang học nghiên cứu hệ keo 76

B. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CỦA CÁC HỆ KEO 83

III.4. Chuyển động Brown (Brao) 83

III.5. Sự khuếch tán trong dung dịch keo 85
III.6. Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo 94
III.7. Sự sa lắng trong các hệ keo 96

C. TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CÁC HỆ KEO 102
III.8. Các hiện tượng điện động học 103
III.9. Cấu tạo lớp điện tích kép 106
III.10. Thế điện động và vận tốc các hiện tượng điện động học 112
III.11. Ý nghĩa thực tiễn của các hiện tượng điện động lực học 114

D. ĐỘ BỀN VÀ SỰ KEO TỤ CỦA CÁC HỆ KEO 114
III.12. Độ bền của hệ keo 115
III.13. Sự keo tụ trong các hệ keo 116

E. TÍNH CHẤT CƠ HỌC CẤU THỂ CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN 124
III.14. Sự xuất hiện và tính chất của các cấu thể trong các hệ keo 125
III.15. Độ nhớt của các hệ phân tán 128

Chương IV **CÁC HỆ PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG KHÍ, LỎNG, RẮN. CÁC HỆ BÁN KEO** 133

A. CÁC HỆ PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG KHÍ, LỎNG, RẮN 133
IV.1. Các hệ với môi trường phân tán khí (sol khí) 133
IV.2. Các hệ với môi trường phân tán lỏng (sol lỏng) 136
IV.3. Các hệ có môi trường phân tán rắn 143

B. CÁC HỆ BÁN KEO 145
IV.4. Xà phòng và các tính chất của chúng 146
IV.5. Tanin và các phẩm màu 155
BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI 156
BÀI TẬP TỰ GIẢI 170
TÀI LIỆU THAM KHẢO 183

LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình "Hóa keo" được trường Đại học sư phạm cho phép biên soạn để dùng giảng dạy theo chương trình Hóa lý nằm trong mục tiêu đào tạo cử nhân sư phạm hóa học. Giáo trình được viết gồm 4 chương và phần bài tập kèm theo. Để nắm chắc được lượng kiến thức này,ngoài giờ nghe giảng trên lớp tương ứng với 2 đơn vị học trình, sinh viên cần phải có giáo trình để tự nghiên cứu thêm và thực hiện đầy đủ các bài toán cũng như các câu hỏi có trong phần bài tập.

Môn học "Hóa keo" dạy cho sinh viên sư phạm hóa học, nằm trong khuôn khổ chương trình chung Hóa lý. Do vậy, trên cơ sở kiến thức thu lượm được, tác giả chỉ đề cập những kiến thức cơ bản nhất về hóa keo nhằm giúp sinh viên có các khái niệm, biết các đối tượng nghiên cứu, các ứng dụng... của hóa keo.

Do tài liệu tham khảo chưa được nhiều, do lần đầu tham gia viết giáo trình thay cho các tập bài giảng, nên chắc chắn giáo trình không tránh khỏi khiếm khuyết. Tác giả rất mong được sự góp ý của các đồng nghiệp khi sử dụng nhằm giúp hoàn thiện giáo trình để phục vụ giảng dạy và học tập tốt hơn.

Xin chân thành cảm ơn

TÁC GIẢ

Chương I
PHẦN MỞ ĐẦU

I.1. CÁC KHÁI NIỆM CƠ BẢN

1. Khái niệm về hệ keo và đối tượng của hóa keo

Hóa keo khảo sát, nghiên cứu các hệ dị thể có độ phân tán cao, các hệ này có tên là các hệ keo.

Hóa keo lúc đầu chỉ là một phần của Hóa lý, nhưng đến nay đã trở thành một môn khoa học độc lập, có hệ phương pháp nghiên cứu đặc trưng riêng như: phương pháp siêu hiển vi, phương pháp hiển vi điện tử, phương pháp siêu li tâm, phương pháp điện di... Hiện tại, chúng ta khó có thể tìm thấy một ngành kinh tế quốc dân nào lại không sử dụng tới kiến thức của Hóa keo. Điều đó cho thấy Hóa keo đã và đang đóng một vai trò to lớn trong nền khoa học và kỹ thuật hiện đại. Tuy nhiên, để có thể hình dung rõ ràng đối tượng khảo sát, nghiên cứu của môn khoa học này thì trước hết cần phải nắm được khái niệm chất keo là gì và hệ keo là gì?

Trong những năm 40 của thế kỷ 19, nhà bác học Ý Francesco Selmi (Fran-sexco Sê-mi) đã chú ý đến những tính chất bất thường của một số dung dịch mà ngày nay chúng ta gọi là các hệ keo điển hình. Các dung dịch này phân tán ánh sáng rất mạnh, chất tan trong dung dịch dễ sa lắng thành kết tủa nếu như cho thêm vào dung dịch dù chỉ một lượng rất ít loại muối không có tương tác hóa học gì

với chất tan. Sự tan hay kết tủa trong các dung dịch này không đi kèm với hiệu ứng nhiệt và sự tăng giảm thể tích như trong quá trình hòa tan chất tinh thể. Selmi đã gọi các dung dịch này là các "dung dịch giả " và sau đó chúng có tên là Sol.

Trong nửa sau của thế kỷ XIX, nhà bác học Anh có tên là Thomas Graham (Tô mat Gra ham) đã nghiên cứu tỉ mỉ tính chất của các dung dịch mà Selmi đã quan tâm. Graham gọi các chất dùng tạo ra các dung dịch này là chất keo, các dung dịch được tạo ra từ các chất keo được gọi là dung dịch keo. Ông cho rằng, keo gọi theo tiếng Hylạp là "Colla ", nghĩa là một chất điển hình của những chất có được các tính chất trên.

• ***Đặc điểm của hệ keo***

Những đặc điểm của dung dịch keo đã được biết từ những năm 60 của thế kỷ 19, đó là:

1. Tất cả các dung dịch keo đều có khả năng phân tán ánh sáng (hiện tượng mờ đục). Điều này chứng tỏ dung dịch keo là hệ không đồng thể.

2. Sự khuếch tán trong các dung dịch keo xảy ra rất chậm do kích thước của hạt lớn.

3. Áp suất thẩm thấu trong dung dịch keo quá nhỏ, thậm chí khó nhận ra. Vì thế, trong một thời gian dài người ta đã nghĩ rằng dung dịch keo không có áp suất thẩm thấu.

4. Dung dịch keo có khả năng thẩm tích (các hạt keo không lọt qua màng bán thấm)(*). Do vậy, có thể chúng được

---

(*) Màng bán thấm(có thể là tự nhiên hay nhân tạo) có tính chất chỉ cho các hạt có kích thước cỡ phân tử đi qua.

làm sạch khỏi các chất tan tinh thể nhờ một màng bán thấm.

5. Sự khác biệt so với dung dịch thực ở chỗ: dung dịch thực thuộc hệ hoàn toàn bền vững, còn dung dịch keo không bền vững tập hợp, nghĩa là chất tan dễ dàng tách khỏi dung dịch (hiện tượng keo tụ) dưới ảnh hưởng dù là rất nhỏ tác dụng của các yếu tố bên ngoài (nhiệt độ, khuấy, lắc, khi thêm một lượng nhỏ chất điện ly...).

6. Với các dung dịch keo thường xảy ra hiện tượng có các hạt keo di chuyển trong điện trường về cực này hay cực khác và được gọi là hiện tượng điện di(nhưng không phải luôn luôn có hiện tượng điện di).

Như vậy, các hạt keo mang điện tích giống như các ion. Tuy nhiên hiện tượng điện di khác với hiện tượng điện phân ở chỗ: trong điện phân thì sản phẩm của phản ứng thoát ra ở các điện cực với các lượng tương đương, còn trong điện di chỉ xảy ra sự di chuyển vật chất theo một chiều nào đó mà thôi. Do vậy, đối với quá trình điện di không áp dụng được định luật Faraday(Fa-ra-đây)

Hệ keo có thể ở dạng khí, lỏng và dạng rắn. Những ví dụ về hệ keo có thể kể ra là: Sương mù, khói, dung dịch keo các kim loại (vàng, bạc, bạch kim,...), dung dịch keo bạc iođua, dung dịch keo các sunfua (asen sunfua , bạc sunfua), dung dịch các chất màu hữu cơ, dung dịch xà phòng, nhũ tương (sữa, mủ cây), đá bọt, thủy tinh màu, gang, thép, hợp kim,...

Các chất của các hệ keo không phải chỉ thể hiện đối với các chất vô cơ mà còn đối với cả các chất hữu cơ, cũng không chỉ thể hiện ở các hệ tự nhiên có sẵn mà cả ở các hệ nhân

tạo. Do đó, các tính chất của hệ keo không phụ thuộc vào trạng thái tập hợp, vào thành phần hóa học và nguồn gốc của nó. Vậy thì, các hệ keo về bản chất khác ở điểm nào so với các hệ khác?.

Graham (Gra-ham) trong thời gian đầu cho rằng sự tồn tại các chất keo về bản chất có sự khác biệt hoàn toàn với các chất thường (chất kết tinh). Tuy nhiên, quan điểm này là không đúng. Sau này I. Borshchov (Boóc-sốp) đã chỉ ra khả năng cấu tạo tinh thể của các phần tử tồn tại trong dung dịch keo. Đầu thế kỷ XX nhà bác học Nga Weimarn (Vei-man) đã chứng minh rằng một chất ở điều kiện này có tính chất của chất kết tinh, nhưng ở điều kiện khác lại có tính chất của chất keo. Ví dụ, natri clorua tan trong nước cho dung dịch thật, tan trong benzen lại cho dung dịch keo. Cho nên, nói một cách chính xác là không có chất keo mà chỉ có trạng thái keo của các chất.

Các nghiên cứu trong nhiều thập kỷ đã cho biết rằng, trạng thái keo của các chất là trạng thái phân tán cao, trong đó các phần tử riêng biệt không phải là các phân tử mà là những tập hợp của vô số các phân tử được mô tả bởi tính chất nhiệt động của các phân tử của môi trường tạo thành một pha, trong đó các phần tử keo phân tán tạo thành một pha khác. Như vậy, bất kỳ một dung dịch keo nào cũng là hệ dị thể. Điều kiện hình thành dung dịch keo là một chất không tan hoặc ít tan trong một chất khác.

Chúng ta cũng cần phải hiểu rằng, không phải bất kỳ một hệ keo nào cũng phải có đầy đủ các tính chất điển hình của dung dịch keo. Chẳng hạn như tất cả các hệ keo rắn đều bền vững trong điều kiện thường, bởi lẽ độ nhớt cao của hệ ngăn cản sự chuyển dịch của các hạt. Khi bị nóng chảy,

hệ keo này thể hiện sự kém bền vững tập hợp. Hợp kim không phân tán ánh sáng là do kim loại không trong suốt. Một số hệ keo rắn có môi trường phân tán trong suốt với sự phân tán ánh sáng mạnh, tạo ra sự lấp lánh (như ngọc ruby) nên được gọi là đá quý.

Từ các vấn đề đã trình bày trên, cho phép định nghĩa Hóa keo là môn khoa học khảo sát, nghiên cứu tính chất của các hệ dị thể có độ phân tán cao và những quá trình diễn ra trong các hệ đó. Thực chất "Hóa keo" được xây dựng trên cơ sở hai lĩnh vực khoa học, đó là Vật lý và Hóa học. Song nó được gọi là "Hóa keo" mà không gọi là Hóa lý các hệ dị thể có độ phân tán cao, chỉ vì theo truyền thống chứ không phải theo bản chất.

Cũng phải nói thêm rằng, có một loại vật chất rất quan trọng chứa các phân tử rất lớn gọi là các hợp chất cao phân tử như: protein, xenlulô, cao su và nhiều sản phẩm tổng hợp khác. Kích thước của các phân tử đó trong một số trường hợp vượt quá kích thước của các hạt keo. Dung dịch của các chất cao phân tử có một số tính chất đặc trưng của dung dịch keo, ví dụ: có khả năng thẩm tích và có tính khuếch tán chậm. Tuy nhiên những nghiên cứu cho thấy rằng, trong dung dịch của các chất này thì chất tan được chia nhỏ đến phân tử nên các dung dịch đó là những hệ đồng thể đơn pha. Do vậy, các dung dịch cao phân tử không thể xếp vào loại các hệ keo điển hình.

2. Độ phân tán

Đặc trưng cho mức độ chia nhỏ của chất phân tán trong môi trường phân tán là độ phân tán (D), đó là đại lượng nghịch đảo của kích thước hạt keo (a). Đối với hạt hình cầu

thì kích thước của hạt được đo bằng đường kính (d), còn đối với các hạt hình lập phương là độ dài cạnh (l). Nếu hạt có hình dạng khác xa hai dạng trên thì kích thước sẽ tùy thuộc vào chiều mà người ta tiến hành đo. Tuy nhiên, trong hóa học chất keo, người ta thường coi các hạt keo có dạng hình cầu. Độ phân tán được tính theo công thức:

$$D = \frac{1}{a} \qquad (I.\ 1)$$

Các hệ phân tán dị thể có bề mặt phân chia pha khá lớn, nên người ta thường biểu diễn độ phân tán bằng đại lượng bề mặt riêng (Sr). Bề mặt riêng được tính theo công thức:

$$Sr = \frac{S_{1,2}}{V} \qquad (I.\ 2)$$

Trong đó: $S_{1,2}$ là bề mặt phân cách giữa hai pha 1 và 2, nó chính là tổng diện tích bề mặt của tất cả các hạt phân tán ứng với thể tích chất phân tán .

V là thể tích của pha phân tán.

Bề mặt riêng có thể tính được một cách dễ dàng nếu biết kích thước và hình dạng hạt.

Đối với hạt hình lập phương có cạnh l, bề mặt riêng được tính như sau:

$$Sr = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{n.6.l^2}{n.l^3} = \frac{6}{l} \qquad (I.3)$$

đối với hạt hình cầu bán kính r:

$$Sr = \frac{S_{1,2}}{V} = \frac{n.4.\pi.r^2}{n.\frac{4}{3}\pi.r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d} \qquad (I.4)$$

Trong đó: n là tổng số hạt chất phân tán có mặt trong hệ.

Đối với hệ mà trong đó kích thước các hạt khác nhau (hệ đa phân tán), độ phân tán là giá trị trung bình. Bề mặt riêng thay đổi rất lớn khi thay đổi kích thước của hạt.

Bảng I.1

Biến thiên bề mặt riêng khi chia nhỏ $1cm^3$ vật chất (với hạt hình lập phương)

Kích thước hạt (m)	*Số hạt n*	*Thể tích hạt (m^3)*	*Bề mặt hạt (m^2)*	*Bề mặt riêng Sr (m^2)*
10^{-2}	1	10^{-6}	6.10^{-4}	6.10^{2}
10^{-3} (1 mm)	10^{3}	10^{-9}	$6.\ 10^{-6}$	$6.\ 10^{3}$
10^{-6} (μ m)	10^{12}	10^{-18}	6.10^{-12}	6.10^{6}
10^{-7} (mμ m)	10^{15}	10^{-21}	$6.\ 10^{-14}$	6.10^{7}

3. Sự phân loại các hệ phân tán

Các hệ keo và các hệ vi dị thể cần được phân loại để vừa giúp nghiên cứu đỡ phức tạp và vừa nghiên cứu được mọi đối tượng. Chúng ta hãy khảo sát ngắn gọn một số cách phân loại được xem là phổ biến nhất.

Hệ phân tán với các hạt phân tán có cùng kích thước gọi là hệ đơn phân tán. Hệ phân tán trong đó các hạt phân tán có kích thước khác nhau gọi là hệ đa phân tán.

a. Phân loại theo kích thước hạt phân tán

Theo kích thước của các hạt của pha phân tán thì các hệ phân tán được chia thành các nhóm sau:

- *Hệ phân tán thô.*

Trong hệ này kích thước hạt phân tán lớn hơn 10^{-5}cm.

Các hệ này được chia thành huyền phù nếu pha phân tán gồm các hạt rắn và các nhũ tương nếu pha phân tán gồm các giọt chất lỏng, còn môi trường phân tán là lỏng. Ví dụ: đất sét (cao lanh) trong nước là một huyền phù, còn sữa trong nước là một nhũ tương.

Do kích thước hạt phân tán lớn nên hệ thô không bền về mặt động học, nghĩa là các hạt phân tán dễ dàng tách ra khỏi môi trường phân tán - hiện tượng sa lắng.

- *Hệ keo - Dung dịch keo.*

Kích thước của các hạt nằm trong giới hạn từ 10^{-7}cm đến 10^{-5}cm. Các hạt này không sa lắng nhưng không lọt qua màng bán thẩm. Vì kích thước hạt keo lớn hơn các phân tử (kích thước phân tử bằng 10^{-8}cm) của môi trường nên chúng tạo ra bề mặt phân chia: hạt keo - môi trường.

Trong hệ phân tán thô (huyền phù) bề mặt phân chia có thể quan sát được bằng mắt thường hoặc bằng kính hiển vi quang học thông thường, trong đó bề mặt phân chia trong hệ keo chỉ phát hiện được bằng thiết bị quang học đặc biệt các hệ này còn được gọi là các hệ vi dị thể.

Trong hệ dị thể, trên ranh giới giữa hai pha xuất hiện một năng lượng bề mặt E_{bm}. Độ lớn của E_{bm} tỉ lệ với diện tích bề mặt phân cách pha S. năng lượng bề mặt được tính theo công thức

$$E_{bm} = \sigma S \qquad (I.5)$$

Trong đó: $\sigma^{(*)}$ là sức căng bề mặt phân cách pha của hạt phân tán.

(*) Sức căng bề mặt là lực tác dụng lên một đơn vị độ dài của ranh giới phân chia giữa hai pha.

Theo nguyên lý II của nhiệt động lực học, năng lượng tự do có khuynh hướng tiến đến cực tiểu. Bởi vậy, trong các hệ keo các quá trình tự diễn biến theo hướng làm giảm năng lượng tự do dễ dàng xảy ra (năng lượng tự do trong trường hợp này là năng lượng bề mặt).

Sự giảm năng lượng tự do có thể là do sự hấp phụ các hạt từ môi trường phân tán hoặc do sự liên kết các hạt phân tán thành các hạt có kích thước như kích thước của các hạt trong hệ phân tán thô. Do đó, dẫn đến các hệ keo kém bền vững nhiệt động học. Để tạo ra các hệ keo bền vững thì phải đưa vào chúng cấu tử thứ ba. Cấu tử thứ ba này có tên là chất làm bền hay chất ổn định.

Chất làm bền có thể là các chất có khả năng tạo ra các điện tích cùng dấu trên bề mặt của hạt phân tán ngăn cản sự kết tụ của chúng, hoặc các chất có khả năng solvat hóa các hạt của hệ keo.

- *Dung dịch thực.*

Đây là các hệ có độ phân tán phân tử. Thuộc hệ này gồm các dung dịch muối, axit, bazơ và các dung dịch khác nữa.

b. Phân loại theo trạng thái tập hợp của chất phân tán và môi trường phân tán

Theo cách này , các hệ phân tán có thể chia ra:

- *Sol khí (aerosol).*

Đó là các hệ phân tán với môi trường phân tán là khí. Khi chất phân tán là khí , ta có hỗn hợp khí. Hệ này là đồng thể, không tồn tại trạng thái keo.Khi hệ là chất lỏng phân tán trong chất khí tạo thành sương mù, mây. Khi hệ là chất rắn phân tán trong chất khí tạo thành khói, bụi.

- *Sol lỏng (lyosol).*

Đó là các hệ phân tán có môi trường phân tán là lỏng. Trong giáo trình hệ này sẽ được nghiên cứu tỷ mỉ trong giáo trình này.

Hệ khí phân tán trong chất lỏng tạo thành bọt. Bọt được tạo thành khi có chất tạo bọt trong hệ. Khi chất lỏng phân tán trong chất lỏng ta được nhũ tương. Hệ phân tán rắn trong lỏng, tùy thuộc vào kích thước của hạt phân tán sẽ tạo thành dung dịch keo hoặc huyền phù.

- *Sol rắn.*

Đó là hệ phân tán có môi trường phân tán là rắn. Khi chất khí phân tán trong chất rắn tạo thành bọt rắn (vật chất dạng xốp). Khi chất lỏng phân tán trong chất rắn tạo thành nhũ tương rắn (thủy ngân trong đất đá). Khi chất rắn phân tán trong chất rắn tạo thành sol rắn như hợp kim, thủy tinh màu...

c. Phân loại theo tương tác giữa chất phân tán và môi trường phân tán

Đối với môi trường lỏng có thể đưa ra keo ưa lưu (ưa lỏng) và keo ghét lưu (kị lỏng).

Keo ưa lưu đặc trưng bởi tương tác mạnh giữa chất phân tán và môi trường phân tán. Các chất phân tán sau khi tách ra khỏi dung môi và nếu như cho tiếp xúc lại với dung môi thì nó có khả năng phân tán trở lại. Chính vì thế mà người ta gọi loại keo này là keo thuận nghịch. Điển hình cho loại này là keo gelatin ,tinh bột, gôm arabic.

Ngược với keo ưa lưu là keo ghét lưu. Điển hình cho loại này là keo bạc sunfua, asen sunfua, bạc iođua... Chúng là những keo bất thuận nghịch. Do tương tác yếu nên chất

phân tán sau khi kết tủa không có khả năng phân tán lại.

Nằm ở vị trí trung gian giữa keo ưa lưu và keo ghét lưu là loại keo lưỡng tính như các hiđroxyt kim loại.

Căn cứ vào tương tác giữa các hạt phân tán, người ta có thể phân các hệ phân tán ra hai loại :

- Hệ phân tán tự do như các loại keo loãng, huyền phù, nhũ tương loãng. Trong hệ này, do tương tác yếu nên các hạt chuyển động độc lập với nhau.

- Hệ phân tán liên kết như các huyền phù đặc, nhũ tương đặc, gel (thạch)... Đó là hệ mà ở vào điều kiện đặc biệt các hạt phân tán liên kết với nhau để tạo thành mạng không gian.

Bên cạnh các dung dịch keo còn có các dung dịch đa keo và dung dịch bán keo như: dung dịch xà phòng, các chất thuộc da, các phẩm màu và một số chất khác. Một phần của các chất này ở trạng thái keo, còn phần khác ở trạng thái phân tử hoặc ion.

I.2. ĐIỀU CHẾ VÀ TINH CHẾ CÁC HỆ KEO

1. Điều chế

Các hệ keo là các hệ có độ phân tán trung gian giữa hệ thô và dung dịch thực. Vì vậy, chúng có thể được điều chế bằng các con đường sau:

- Chia nhỏ hoặc phân tán các hạt lớn - gọi là phương pháp phân tán.

- Tập hợp các phân tử hoặc ion thành các hạt có kích thước của hạt keo - gọi là phương pháp ngưng tụ.

Gần với phương pháp phân tán còn có phương pháp pepti hóa (keo tán). Nội dung của phương pháp là chuyển

các kết tủa (do sự kết dính của các hạt keo tạo thành) về trạng thái hạt keo.

Hai điều kiện cơ bản để điều chế các dung dịch keo đối với cả hai phương pháp trên là:

1) Độ tan của pha phân tán phải rất nhỏ.

2) Phải có mặt trong hệ, trong đó các hạt keo được hình thành, một chất có khả năng ổn định các hạt. Chất này còn gọi là chất làm bền hay chất ổn định. Các chất này giữ cho hạt keo không liên kết lại thành các hạt lớn hơn. Những chất này có thể là các tác nhân tạo thành hệ keo, cũng có thể là các chất bẩn, các ion hoặc phân tử có sẵn trong môi trường phân tán. Các chất ổn định được hấp phụ trên bề mặt của hạt keo làm phát sinh điện tích trên bề mặt của chúng. Do tất cả các hạt keo đều có điện tích cùng dấu nên chúng không thể kết tụ lại thành tập hợp lớn.

• ***Phương pháp phân tán***

Phương pháp phân tán là phương pháp chia nhỏ vật chất. Để thu được các dung dịch keo (sol) bằng cách phân tán, người ta dùng nhiều phương pháp khác nhau. Các phương pháp phổ biến là nghiền cơ học các chất rắn nhờ các thiết bị cối giã, cối xay, phân tán bằng hồ quang điện hoặc bằng siêu âm. Tiếp theo cho chất phân tán đã được nghiền nhỏ tiếp xúc với môi trường phân tán có chứa chất ổn định.

Phân tán bằng nghiền cơ học được dùng với các nguyên liệu sản xuất đồ gốm, bột mầu, các thực phẩm và một số dược liệu.

Phương pháp phân tán bằng hồ quang điện được dùng điều chế các sol kim loại có nhiệt độ hóa hơi cao như Au, Ag, Pt. Trong trường hợp môi trường phân tán của hệ keo là

chất hữu cơ thì phải dùng dòng điện xoay chiều có tần số cao để tránh sự cháy của dung môi hữu cơ, gây nhiễm bẩn sol tạo thành.

Phương pháp phân tán bằng siêu âm có thể dùng điều chế các dung dịch keo từ các loại nhựa, lưu huỳnh, grafit và một số kim loại.

• ***Phương pháp ngưng tụ***

Trong sự tạo thành các hệ keo thì sự ngưng tụ thực chất là một quá trình kết tinh, còn các hạt keo tạo thành là các tinh thể vô cùng nhỏ. Trong quá trình ngưng tụ, bề mặt riêng và năng lượng tự do của hệ giảm. Điều chế các dung dịch keo bằng phương pháp ngưng tụ có thể dưới nhiều dạng khác nhau.

- *Ngưng tụ từ dung dịch thực.*

Điều kiện để có thể thu được dung dịch keo từ dung dịch thực là dung dịch thực phải đạt mức độ quá bão hoà. Dung dịch keo được tạo thành có thể là đơn phân tán hoặc đa phân tán. Điều này phụ thuộc vào mối tương quan giữa tốc độ phát sinh mầm tinh thể và tốc độ lớn lên của các mầm đó. Tốc độ phát sinh mầm tinh thể phụ thuộc vào mức độ quá bão hòa của dung dịch thực, còn tốc độ phát triển mầm tinh thể thì ngoài sự phụ thuộc vào mức độ quá bão hòa còn phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán của các ion hoặc các phân tử chất kết tủa và bề mặt của tinh thể được hình thành. Khi tốc độ tạo mầm tinh thể lớn hơn tốc độ phát triển của mầm thì hệ thu được có các hạt đồng đều và đây chính là hệ đơn phân tán, còn ngược lại ta có hệ đa phân tán.

Xét một số phương pháp ngưng tụ cụ thể: Ta có thể tạo

sự quá bão hòa bằng cách làm bay hơi bớt dung môi hoặc có thể tạo dung dịch keo từ dung dịch thực nhờ thay thế dung môi. Ví dụ, từ dung dịch thực lưu huỳnh trong rượu, sau đó thay rượu bằng nước, trong nước lưu huỳnh gần như không tan. Do đó, khi cho nước vào dung dịch rượu nói trên thì các phân tử của lưu huỳnh sẽ ngưng tụ thành các hạt lớn hơn và ta được dung dịch keo lưu huỳnh trong nước.

Dung dịch keo có thể được tạo thành do kết quả của các phản ứng hóa học khác nhau (phản ứng oxi hóa - khử, phản ứng trao đổi, phản ứng thủy phân) tạo ra chất ít tan hoặc không tan. Tuy nhiên, không phải lúc nào cũng thu được các hệ keo từ các phản ứng hóa học có khả năng tạo ra sol, mà chúng chỉ hình thành hệ keo ở một nồng độ nhất định của các chất đầu và theo trình tự pha trộn nhất định. Chẳng hạn, nếu trộn lượng tương đương $AgNO_3$ và KI thì chỉ thu được kết tuả AgI chứ không thu được sol AgI, mà phải dư một trong hai chất đầu.

- Ví dụ điều chế sol bằng các phản ứng hóa học

Sol đỏ của Au có thể thu được từ phản ứng khử $KAuO_2$ bằng HCHO.

$$2KAuO_2 + 3HCHO + K_2CO_3 \rightarrow 2Au + 3HCOOK + \\ + KHCO_3 + H_2O$$

Chất làm bền cho sol Au mầu đỏ là $KAuO_2$. Cấu trúc của mixen của sol vàng màu đỏ như sau:

$$\{m[Au]\ nAuO_2^-\ (n - x)\ K^+\}\ x.K^+$$

Keo S trong nước có thể thu được từ phản ứng hóa học giữa H_2S và O_2 không khí:

$$2H_2S + O_2 \rightarrow 2S\downarrow + 2H_2O$$

Hay từ H_2S và SO_2 :

$$2H_2S + SO_2 \rightarrow 3S\downarrow + 2H_2O$$

Mixen của sol này có công thức:

$$\{m[S]\ nH.S^-\ (n - x)\ H^+\}\ x.H^+$$

Có thể dùng phản ứng trao đổi để thu được sol. Chẳng hạn:

$$AgNO_3 + KI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3.$$

Chất làm bền ở đây là một trong hai chất đầu dư.

Sol của một số hiđroxit kim loại có thể điều chế bằng cách thủy phân các muối tương ứng. Ví dụ sol $Fe(OH)_3$.

$$FeCl_3 + 3H_2O \rightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3HCl$$

Sol này chế tạo bằng cách cho muối $FeCl_3$ vào nước cất đun sôi. Chất làm bền cho hệ keo này được chấp nhận là FeOCl là sản phẩm của sự thủy phân không hoàn toàn $FeCl_3$ theo phương trình phản ứng:

$$FeCl_3 + H_2O \rightarrow FeOCl + 2HCl$$

Trong trường hợp này, mixen của sol có công thức:

$$\{m[Fe(OH)_3]\ nFeO^+\ (n - x)\ Cl^-\}\ x.Cl^-$$

Tuy nhiên, cũng còn những quan điểm khác nhau về chất làm bền đối với hệ này. Một số người cho rằng chất làm bền là $FeCl_3$ dư, một số khác thì cho rằng HCl cũng có thể đóng vai trò chất làm bền.

• ***Phương pháp pepti hóa (keo tán)***

Pepti hóa là sự tạo thành dung dịch keo từ những kết tủa mà các phân tử ban đầu của chúng có kích thước hạt keo. Tên của quá trình này do Graham (Gra- ham)đặt, vì về hình thức nó giống quá trình hòa tan prôtit dưới tác dụng của pepsin.

Khác với các phương pháp khác, phương pháp pepti hóa không làm thay đổi độ phân tán của các hạt. Chất có khả năng phân tán kết tủa sang dạng keo gọi là chất pepi hóa (chất keo tán). Các chất này rất dễ hấp phụ trên bề mặt của các hạt keo của chất kết tủa, nên chúng có khả năng chuyển các hạt keo từ kết tủa vào sol.

Sự pepti hóa có thể thực hiện trực tiếp hoặc gián tiếp. Nếu chất pepti hóa bị hấp phụ trực tiếp lên bề mặt của hạt của pha phân tán trước khi chúng bị tách ra khỏi kết tủa thì đó là pepti hóa trực tiếp. Còn pepti hóa gián tiếp là quá trình hấp phụ xảy ra sau khi các hạt của pha phân tán tách ra khỏi pha kết tủa. Ví dụ:

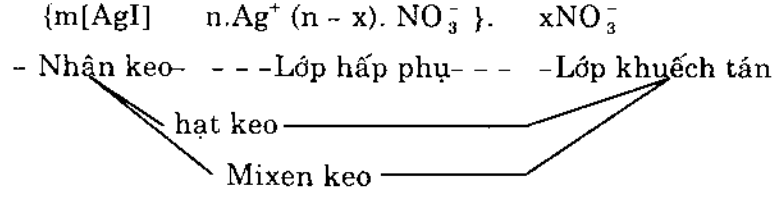
- Pepti hóa trực tiếp như trường hợp phân tán $Fe(OH)_3$ bằng dung dịch $FeCl_3$. Trong trường hợp này các ion Fe^{3+} được hấp phụ lên bề mặt của hạt keo làm cho các hạt này mang điện tích dương. Các hạt tích điện cùng dấu đẩy nhau và tự chuyển từ kết tủa vào dung dịch.

- Pepti hóa gián tiếp như trường hợp quá trình dùng dung dịch HCl làm chất keo tán. Trong trường hợp này một phần các phân tử $Fe(OH)_3$ tương tác với HCl cho hợp chất FeOCl. Chất này phân li cho ion FeO^+ được hấp phụ lên bề mặt của hạt keo trong kết tủa và chuyển chúng sang trạng thái keo.

2. Cấu tạo của mixen keo

Từ các kết quả nghiên cứu kỹ lưỡng trên hệ keo AgI được điều chế từ $AgNO_3$ và KI cho thấy mixen keo bao gồm nhân keo, đó là tập hợp gồm nhiều phân tử có cấu trúc tinh thể và các lớp hấp phụ, lớp khuếch tán. Để biểu diễn cấu tạo của mixen keo, chúng ta có thể dùng công thức định

lượng tương tự như công thức hóa học của các chất. Ví dụ, keo AgI trong dung dịch $AgNO_3$ được biểu diễn với công thức sau:



Trong đó: m là số phân tử hợp chất ít tan.

n là số ion quyết định thế hiệu.

(n - x) là số ion đối trong lớp hấp phụ của hạt keo, n > x.

x là số ion đối trong lớp khuếch tán .

Biến số x trong công thức trên phụ thuộc vào nồng độ dung dịch. Khi dung dịch loãng thì có x khá lớn, các hạt keo tích điện cùng dấu với trị số điện tích là x sẽ đẩy nhau làm cho hệ keo có tính bền vững động học. Khi nồng độ dung dịch tăng lên thì x giảm, số ion đối trong lớp khuếch tán giảm, điện tích hạt keo giảm và như vậy độ bền của hệ keo giảm.

3. Các phương pháp tinh chế các keo

Nghiên cứu các quá trình điều chế các dung dịch keo cho thấy rằng bên cạnh các chất có độ phân tán keo còn có một số chất khác có độ phân tán phân tử hoặc ion. Các tạp chất này thường là các yếu tố làm cho hệ keo kém bền vững, nên các hệ keo thu được cần phải tinh chế (làm sạch).

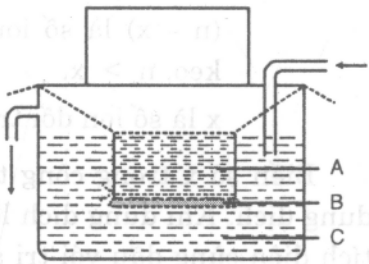
Việc tách các chất bẩn có kích thước nhỏ ra khỏi sol

lỏng có thể thực hiện bằng thẩm tích, điện thẩm tích hoặc siêu lọc.

• ***Thẩm tích***

Thẩm tích là quá trình làm sạch dung dịch keo khỏi tạp chất (có kích thước nhỏ) dựa trên tính chất của màng bán thấm. Màng bán thấm hay được dùng là bong bóng lợn hoặc colođion điều chế từ natri xenlulô. Thiết bị dùng trong phương pháp này được gọi là thẩm tích kế (hình I.1).

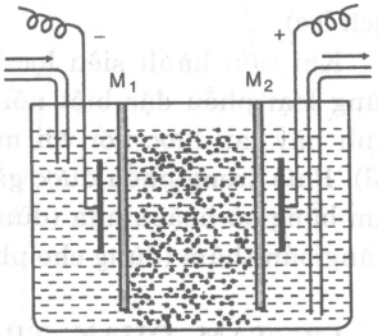
Cấu tạo của thẩm tích kế bao gồm một bình A có đáy dưới mở, có gắn màng bán thấm B. Đổ dung dịch keo vào bình A rồi nhúng vào bình C chứa dung môi nguyên chất.



Hình I.1. Thẩm tích kế
A - Dung dịch keo
B - Màng bán thấm.
C - Dung môi.

Dùng thẩm tích kế thông thường sẽ kéo dài một thời gian tinh chế (hàng tuần, có khi hàng tháng). Có thể rút ngắn thời gian tinh chế bằng nhiều cách khác nhau: tăng bề mặt của màng bán thấm, tạo một gradien lớn giữa hai bề mặt của màng (bằng cách thay dung môi liên tục), tăng nhiệt độ để xúc tiến sự khuếch tán và cuối cùng là dùng dòng điện. Để việc tinh chế được nhanh và triệt để, trong sản xuất người ta đã dùng thiết bị điện thẩm tích kế (hình I.2)

Điện thẩm tích kế bao gồm một bình được chia làm 3 ngăn bằng hai vách bán thấm M_1 và M_2. Ở ngăn giữa chứa dung dịch keo, hai ngăn bên đặt điện cực và liên tục cho dung môi sạch chảy qua.

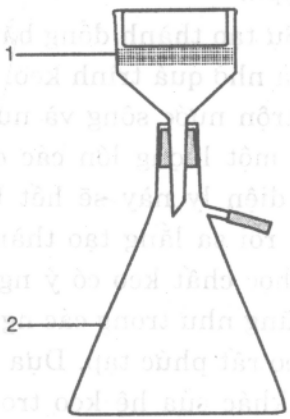


Hình I.2. Điện thẩm tích kế
M_1, M_2 – Các vách bán thấm

Khi đặt thiết bị điện thẩm tích vào điện trường các ion chất điện ly chuyển qua màng, còn các hạt keo bị giữ lại ở ngăn giữa. Thiết bị này thường được dùng để tinh chế gelatin, các hợp chất xenlulô, các chất dùng trong kỹ nghệ thuộc da (Tanin).

• ***Sự siêu lọc***

Siêu lọc là quá trình tách pha phân tán ra khỏi môi trường phân tán bằng cách lọc dung dịch keo qua màng bán thấm. Các hạt keo được giữ lại trên mặt màng dặt trong phễu lọc, còn dung môi cùng các tạp chất chuyển qua màng.



Hình I.3. Thiết bị siêu lọc chân không
1- Phễu siêu lọc.
2- Bình Bunsen

Để cho quá trình siêu lọc xảy ra nhanh, người ta thường tiến hành lọc dưới áp suất. Siêu lọc dưới áp suất có thể tiến hành dưới

dạng chân không hoặc áp suất cao (nén lên bề mặt dung dịch lọc).

Khi tiến hành siêu lọc bằng chân không, thường phải dùng loại phễu đặc biệt nối với bình lọc (bình Bunsen) và bình này lại được nối với máy bơm hút chân không (hình I.3). Phía trong phễu được gắn với một rây có cỡ lỗ xác định làm bằng sứ hoặc nhựa (dùng cho phễu thường), hoặc bằng màng bán thấm (dùng cho phễu siêu lọc).

I.3. TẦM QUAN TRỌNG CỦA CÁC HỆ KEO TRONG TỰ NHIÊN VÀ TRONG KỸ THUẬT

Các hệ keo rất phổ biến trong tự nhiên và có ý nghĩa vô cùng to lớn trong kỹ thuật hiện đại. Những hiểu biết về các hệ keo có tầm quan trọng trong nghiên cứu thiên văn, khí tượng, trong quá trình tạo đất và khoáng chất nông nghiệp...

Sự tạo thành đồng bằng do sông ngòi đổ ra biển thì chủ yếu là nhờ quá trình keo. Khi sông ngòi đổ ra biển, do có sự pha trộn nước sông và nước biển mà như ta biết nước biển chứa một lượng lớn các chất điện ly, các hạt keo gặp các chất điện ly này sẽ hết bền vững, chúng kết dính lại với nhau rồi sa lắng tạo thành các dải đất cát lớn ở cửa sông. Hóa học chất keo có ý nghĩa to lớn trong nghiên cứu canh tác cũng như trong các ngành kinh tế quốc dân khác. Đất là hệ keo rất phức tạp. Dựa vào độ phân tán cùng với các tính chất khác của hệ keo trong đất làm cơ sở định hướng cho việc thực hiện canh tác.

Các hệ keo và các dung dịch cao phân tử phổ biến trong tự nhiên là anbumin, máu bạch huyết trong cơ thể động vật, mủ cây, cacbonhydrat của thực vật đều ở trạng thái keo.

Các dung dịch keo có vai trò lớn trong công nghiệp. Nhiều ngành công nghiệp quan trọng có liên quan đến hệ keo: công nghiệp thực phẩm, dệt, thuộc da, sơn, đồ gốm, kỹ nghệ sản xuất tơ nhân tạo, chất dẻo... Công nghệ sản xuất các vật liệu xây dựng (xi măng, bê tông, vôi vữa...) đều dựa trên tính chất của hệ keo. Công nghệ khai thác than, quặng, dầu mỏ, than bùn đều gắn với hệ keo (tuyển nổi, dung dịch khoan). Xử lý nhiệt, cơ học kim loại và thép đều có liên quan đến các quá trình hấp phụ keo. Hóa học chất keo còn có ý nghĩa to lớn trong kỹ nghệ ảnh - keo AgBr trong gelatin.

Chương II
HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT. HẤP PHỤ

II.1.NHỮNG KHÁI NIỆM CƠ BẢN

Bất kỳ một quá trình dị thể nào như sự tạo thành hoặc phân hủy chất rắn, sự hòa tan, sự chuyển pha, quá trình xúc tác dị thể, quá trình điện hóa... đều xảy ra trên bề mặt phân cách các pha. Trạng thái của chất trên bề mặt phân chia pha hoàn toàn khác trạng thái của nó khi ở trong lòng của pha do có sự khác nhau của trường phân tử. Sự khác nhau này gây ra những hiện tượng bề mặt trên ranh giới phân cách các pha đó.

Trong các hệ có độ phân tán cao, khi bề mặt phân chia pha lớn, sự khác biệt tính chất của chất ở trên bề mặt phân chia không thể bỏ qua. Cùng với độ tăng của độ phân tán, sự khác biệt này có thể đóng vai trò quyết định.

Hấp phụ là hiện tượng bề mặt, đó là sự chất chứa các chất khí hoặc các chất tan trên bề mặt phân cách 2 pha, trên bề mặt vật rắn hay lỏng.Ví dụ: sự hấp phụ khí hoặc axit trên bề mặt của than hoạt tính.

Sự hấp phụ có ý nghĩa lớn đối với các hệ keo, là các hệ có bề mặt phân chia rất lớn. Sự keo tụ các lyosol, sự pepti hóa các kết tủa, sự thay đổi dấu điện tích của các hạt keo và những hiện tượng khác, gắn liền với sự hấp phụ chất làm bền hoặc với sự khử hấp phụ (giải hấp phụ) chúng ra khỏi bề mặt của chất phân tán. Hiện tượng hấp phụ được giải

thích như sau:

Trong lòng của chất rắn cũng như chất lỏng, tương tác giữa các tiểu phân cân bằng từ mọi hướng. Trên bề mặt, các tiểu phân chịu tương tác không cân bằng, cho nên bề mặt rắn có khả năng thu hút các phân tử từ pha khí hoặc lỏng. Kết quả là nồng độ của khí (lỏng) ở trên bề mặt chất rắn trở nên lớn hơn nồng độ ở trong thể tích khí (lỏng). Ta nói rằng chất rắn hấp phụ chất khí (lỏng) hay nói cách khác chất khí (lỏng) bị hấp phụ trên bề mặt chất rắn. Chất rắn là chất hấp phụ , còn chất khí là chất bị hấp phụ. Ví dụ: khi than hoạt tính hấp phụ khí CO, thì than hoạt tính là chất hấp phụ, còn khí CO là chất bị hấp phụ.

Chất hấp phụ, hấp phụ các chất khác càng mạnh khi bề mặt của nó càng phát triển. Diện tích bề mặt tương ứng với 1 gam chất hấp phụ được gọi là bề mặt riêng. Các chất rắn xốp có cấu trúc lỗ rỗng, có bề mặt riêng rất lớn, thậm chí có thể đạt hàng nghìn m^2/g như đối với than hoạt tính, silicagel...

Trong lĩnh vực hấp phụ, phải kể đến các công trình lớn của Gibbs (Gip-xơ), Langmuir (Lăng-mua), Polanyi (Po-lani), Brunauer (Brun-noe), Shilov (Si-lốp), Dubinin (Đu-bi-nin), Kiselev (Ki-sê-lép) và nhiều người khác nữa.

Người ta phân biệt hai loại hấp phụ: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Hấp phụ vật lý xảy ra do lực hút giữa các phân tử - lực hút Van der Waals (Van-đéc-van). Hấp phụ vật lý là quá trình hai chiều (thuận nghịch). Chiều ngược của sự hấp phụ là sự khử hấp phụ. Hấp phụ vật lý kèm theo hiệu ứng nhiệt nhỏ (từ 4 đến 25 kJ/mol). Các chất đã bị hấp phụ sẽ dễ bị khử hấp phụ.

Trong hấp phụ hóa học, các phân tử của chất bị hấp

phụ liên kết với chất hấp phụ bởi các lực hóa học bền vững, tạo thành những hợp chất hóa học bề mặt mới, ví du như sự hấp phụ oxi trên bề mặt kim loại. Hấp phụ hóa học là bất thuận nghịch và kèm theo một hiệu ứng nhiệt lớn (khoảng 40 - 400 kJ/mol). Đây là tiêu chuẩn để phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học. Sau đây chúng ta sẽ xét tới những quy luật định tính và định lượng của những quá trình hấp phụ khác nhau, đó là:

- Hấp phụ trên bề mặt rắn - khí.
- Hấp phụ trên bề mặt dung dịch - khí
- Hấp phụ trên bề mặt rắn - dung dịch.

II.2. HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT RẮN - KHÍ

Thông thường , bề mặt các chất hấp phụ không đồng nhất do những đặc thù của cấu tạo và do phương pháp điều chế. Sự không đồng nhất của bề mặt làm cho việc xây dựng các lý thuyết trở nên phức tạp. Để thu được những quy luật định lượng đơn giản nhất, chúng ta chỉ xét các bề mặt đồng nhất.

1. Thuyết hấp phụ đơn phân tử của Langmuir (Lăng-mua)

Những luận điểm cơ bản được dùng để xây dựng lý thuyết là:

– Sự hấp phụ xảy ra trên những trung tâm hoạt động của bề mặt chất hấp phụ. Những trung tâm này có thể là những điểm nhô lên của bề mặt, nơi tồn tại sự chưa bão hòa của trường lực, có khả năng giữ các phân tử khí bay qua. Lực hấp phụ ở đây là lực có bản chất tương tự như lực hóa học.

- Bán kính tác dụng của lực hấp phụ nhỏ, mỗi trung tâm hấp phụ một phân tử khí và như vậy trên bề mặt tạo thành một lớp hấp phụ đơn phân tử.

- Các phân tử khí đã bị hấp phụ không cản trở sự hấp phụ của các phân tử khác ở trên bề mặt còn trống.

- Giữa các phân tử tự do trong pha khí và các phân tử đã bị hấp phụ tồn tại một trạng thái cân bằng như trong một phản ứng hóa học thuận nghịch:

Phân tử khí + Trung tâm hoạt động

$\rightleftarrows$ Phức chất hấp phụ.

Trong đó quá trình thuận là sự hấp phụ và quá trình nghịch là sự khử hấp phụ (giải hấp phụ).

Theo Langmuir (Lăng- mua), số phân tử khí bị hấp phụ tỷ lệ với số va chạm của phân tử lên bề mặt chất hấp phụ và với áp suất chất khí. Nếu coi bề mặt chất hấp phụ là đơn vị, θ là phần bề mặt bị chiếm bởi các phân tử khí bị hấp phụ thì $(1 - \theta)$ là phần bề mặt còn tự do. Vậy tốc độ hấp phụ bằng:

$$v_h = \frac{d\theta}{dt} = h.P.(1 - \theta) \qquad (II.1)$$

còn tốc độ khử hấp phụ tỉ lệ với phần bề mặt bị chiếm θ, nên:

$$v_k = -\frac{d\theta}{dt} = k.\theta \qquad (II.2)$$

Khi hấp phụ đạt cân bằng, các tốc độ này bằng nhau, nên ta có:

$$h.P(1 - \theta) = k.\theta$$

Từ đó: $$\theta = \frac{h.P}{k + h.P} \qquad (II.3)$$

Trạng thái cân bằng được đặc trưng bằng hằng số cân bằng:

$$K = \frac{h}{k},$$

như vậy $$\theta = \frac{K.P}{1 + K.P} \qquad (II.4)$$

Hằng số cân bằng K phụ thuộc vào bản chất của chất hấp phụ và của chất bị hấp phụ, nó là một hàm của nhiệt độ.

Đối với hệ gồm hai chất khí A và B cùng bị hấp phụ thì phương trình Langmuir có dạng:

- Đối với khí A:

$$\theta_A = \frac{K_A.P_A}{1 + K_A.P_A + K_B.P_B} \qquad (II.5)$$

- Đối với khí B:

$$\theta_B = \frac{K_B.P_B}{1 + K_A.P_A + K_B.P_B} \qquad (II.5)'$$

Trong đó: K_A và K_B là các hằng số cân bằng hấp phụ của các khí A và B,

P_A và P_B là áp suất riêng phần của khí A và khí B tương ứng.

Trong trường hợp khi có i chất khí cùng hấp phụ thì phương trình Langmuir (Lăng-mua) có dạng tổng quát:

$$\theta_i = \frac{K_i.P_i}{1 + \sum K_i.P_i}$$

Khi toàn bộ bề mặt hoạt động của chất hấp phụ bị che phủ, nghĩa là khi $\theta = 1$, thì độ hấp phụ đạt giá trị cực đại a_{max}. Như vậy, độ hấp phụ ứng với độ che phủ θ nào đó sẽ là:

$$a = a_{max}.\theta \qquad (II.6)$$

Kết hợp (II.4) với (II.6) ta có:

$$a = \frac{a_{max}.K.P}{1 + K.P} \qquad (II.7)$$

Đây là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir (Lăng-mua). Khi chất bị hấp phụ có nồng độ nhỏ, $K.P \ll 1$ (vùng áp suất thấp) thì:

$$a = a_{max}.K.P$$

nghĩa là, độ hấp phụ tỉ lệ thuận với áp suất khí.

Khi chất bị hấp phụ có nồng độ lớn, $K.P \gg 1$ (vùng áp suất cao) thì:

$$a \rightarrow a_{max}$$

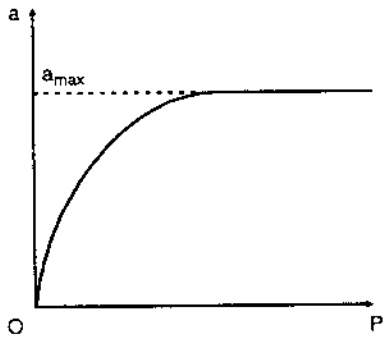
Như vậy, lúc đầu sự hấp phụ tăng tỉ lệ với nồng độ và áp suất khí, sau đó dần dần chậm lại và ở những áp suất lớn có sự bão hòa bề mặt bởi lớp đơn phân tử của chất bị hấp phụ. Có thể thấy rõ điều này trên những đường hấp phụ đẳng nhiệt ở hình II.1.

Phương trình Langmuir (Lăng-mua) có thể đưa về dạng tuyến tính:

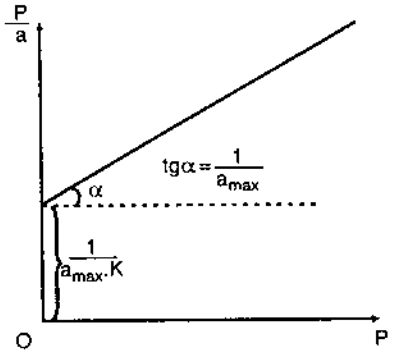
$$\frac{1}{a} = \frac{1}{a_{max}} \cdot \frac{1}{K.P} + \frac{1}{a_{max}} \qquad (II.8)$$

hoặc

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



Hình II.1
Đường hấp phụ đẳng nhiệt



Hình II.2
Dạng tuyến tính của phương trình Langmuir

Dựa vào đồ thị trên hình (II.2) ta có thể xác định được:

$$a_{max} = \cot g\ \alpha$$

và từ đó xác định được hằng số cân bằng hấp phụ K.

Hằng số cân bằng hấp phụ K liên hệ với nhiệt hấp phụ bởi phương trình:

$$K = K_0.e^{-\frac{\Delta H_0}{R.T}} \qquad (II.9)$$

Đây là phương trình Van't Hoff (Van-hốp). Ở đây K_0 là hằng số, ΔH_0 là nhiệt độ hấp phụ.

Hấp phụ là một quá trình tự diễn biến, vì vậy quá trình hấp phụ luôn luôn kèm theo sự giảm năng lượng tự do của hệ, $\Delta G(\Delta F) < 0$. Do kết quả của sự định cư trên bề mặt của các phân tử chất bị hấp phụ nên số bậc tự do của chúng giảm và do đó entropi của hệ giảm (hệ chuyển từ vô trật tự

sang trật tự).

Theo nhiệt động lực học thì: $\Delta F = \Delta U - T.\Delta S$ (quá trình đẳng tích) và $\Delta G = \Delta H - T.\Delta S$ (quá trình đẳng áp). Hai hàm F và S đều giảm, do đó U cũng phải giảm. Do vậy, quá trình hấp phụ luôn toả nhiệt. Từ đây dễ dàng hiểu được vì sao sự hấp phụ các chất khí ở nhiệt độ cao tương ứng với áp suất không lớn thì không đáng kể và trong những điều kiện như vậy sự hấp phụ không thể đạt tới giới hạn.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (Lăng-mua) cho kết quả tốt khi hấp phụ gây ra bởi các lực gắn với lực hóa học và nếu như hấp phụ không bị ảnh hưởng bởi các hiện tượng phụ, ví dụ như sự phân ly các phân tử khí trên bề mặt chất hấp phụ.

Tuy vậy, một số trường hợp hấp phụ vật lý không giải thích được theo thuyết hấp phụ đơn phân tử của Langmuir (Lăng-mua). Trong các trường hợp này đòi hỏi một cách nhìn nhận khác về sự hấp phụ - đó là sự hấp phụ đa phân tử.

2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich (Fren-lích)

Trong trường hợp chất hấp phụ có cấu trúc lỗ rỗng (xốp) nhỏ, ta không thể áp dụng những quy luật hấp phụ trên bề mặt đồng nhất. Đối với sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt không đồng nhất, người ta sử dụng phương trình kinh nghiệm của Freundlich(Fren-lích):

$$a = \beta . P^{\frac{1}{n}} \qquad (II.10)$$

Trong đó: a là độ hấp phụ.

P là áp suất khí ở trạng thái cân bằng.

β và $\frac{1}{n}$ là những hằng số thực nghiệm.

Về trị số β bằng độ hấp phụ khi áp suất hoặc nồng độ khí bằng đơn vị. Đối với sự hấp phụ khí hoặc hơi thì 1/n nằm trong khoảng 0,2 đến 1, còn đối với hấp phụ từ dung dịch, phương trình Freundlich (Fren-lích) có dạng:

$$a = \beta . C^{\frac{1}{n}} \qquad (II.11)$$

Ở đây, C là nồng độ của chất tan trong dung dịch ở trạng thái cân bằng.

Trong trường hợp, đại lượng 1/n nằm trong khoảng từ 0,1 đến 0,5 thì phương trình Freundlich áp dụng tốt cho vùng áp suất và nồng độ trung bình.

Từ phương trình (II.9) có thể xác định được các hằng số β và $\frac{1}{n}$ bằng phương pháp đồ thị nhờ logarit hoá:

$$\lg a = \lg\beta + \frac{1}{n}\lg P \qquad (II.12)$$

hoặc
$$\lg a = \lg\beta + \frac{1}{n}\lg C \qquad (II.13)$$

rồi xây dựng đồ thị đường thẳng

$$\lg a = f(\lg P)$$

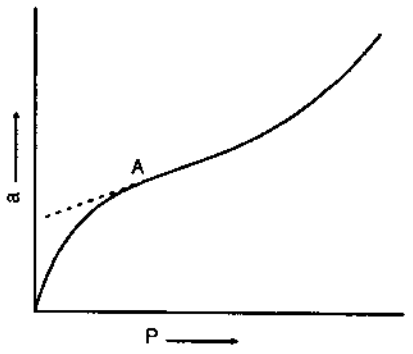
hoặc
$$\lg a = f(\lg C).$$

Cũng cần lưu ý rằng, khi logarit hóa phương trình (II.11) thì a được biểu thị ra mmol/g, còn C được biểu thị ra mol/*l*.

3. Thuyết ấp phụ đa phân tử của Polanyi (Pô-lani)

Trên thực tế, trong nhiều trường hợp các đường đẳng

nhiệt hấp phụ lại có dạng như trong hình II.3, không có phần tương ứng với sự bão hòa bề mặt. Rõ ràng là trong những trường hợp này, sau khi lớp hấp phụ đơn phân tử đã được hình thành, sự hấp phụ tiếp tục diễn ra.



Hình II.3. Hấp phụ đa phân tử

Để giải thích đường cong hấp phụ dạng này, Polanyi (1915) đã đưa ra thuyết hấp phụ đa phân tử còn gọi là thuyết thế năng hấp phụ. Những luận điểm cơ bản của thuyết là:

- Lực hấp phụ do các lực thuần túy vật lý gây ra.

- Trên bề mặt chất hấp phụ tồn tại một trường lực liên tục, không có các trung tâm hoạt động.

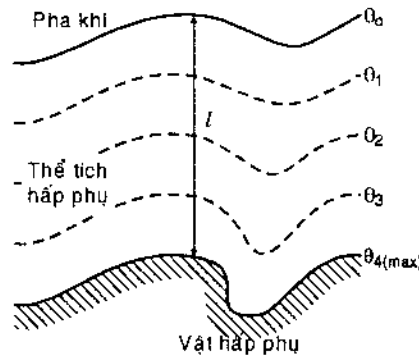
- Lực hấp phụ tác dụng cả ở những khoảng cách lớn hơn nhiều so với kích thước phân tử chất bị hấp phụ. Lực này giảm dần hoặc bằng 0 ở một khoảng cách l nào đó kể từ bề mặt chất hấp phụ.

- Sự hấp phụ không phụ thuộc vào sự có mặt của các phân tử khác đã bị hấp phụ . Do đó có sự hấp phụ đa phân tử - hấp phụ theo nhiều lớp.

Ở nhiệt độ tương đối thấp, sự hấp phụ có thể gây ra sự ngưng tụ hơi thành lỏng. Hình II.4 mô tả sự hấp phụ đa phân tử theo thuyết Polanyi (Pô-lani).

Ở nhiệt độ cao hơn nhiều so với nhiệt độ tới hạn, không có sự ngưng tụ. Còn ở những nhiệt độ gần tới hạn thì một phần chất đã bị hấp phụ ở trạng thái lỏng, còn phần khác ở trạng thái khí.

Thuyết Polanyi (Pô-lani) giải thích tốt sự hấp phụ hơi các chất lỏng trên bề mặt rắn có cấu trúc xốp với các mao quản có kích thước nhỏ.



Hình II.4. Sơ đồ hấp phụ đa phân tử ε là thế hấp phụ

4. Thuyết hấp phụ của Brunauer (Brun-noe), Emmett (Em-met) và Teller(Te-lơ) (BET)

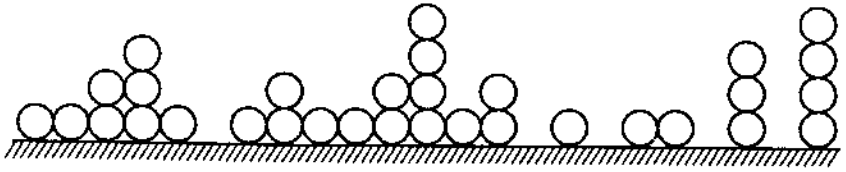
Thuyết hấp phụ đa phân tử BET là sự kết hợp giữa thuyết hấp phụ của Langmuir (Lăng–mua)và thuyết Polanyi (Pô–lani). Theo thuyết này, lớp đầu tiên được coi là lớp hấp phụ, còn các lớp tiếp theo là các lớp ngưng tụ (hình II.5).

Khi xây dựng phương trình hấp phụ, các tác giả coi sự hấp phụ đa phân tử của hơi trên bề mặt đồng nhất như các phản ứng giả hóa học với sự tạo thành các phức đơn và phức bội:

Hơi + Bề mặt tự do $\rightleftharpoons$ Phức đơn

Hơi + Phức đơn $\rightleftharpoons$ Phức đôi

Hơi + Phức đôi $\rightleftharpoons$ Phức ba, v.v...



Hình II.5. Sơ đồ sự hấp phụ đa phân tử theo thuyết BET.

Gọi θ_0 là phần bề mặt tự do, còn θ_1, θ_2, θ_3,...là các phần bề mặt bị chiếm bởi phức đơn, phức đôi, phức ba,...Theo thuyết hấp phụ Langmuir đối với lớp thứ nhất ta có:

$$\theta_1 = K_1 . \theta_0 . P \qquad (II.14)$$

Tương tự đối với các lớp tiếp theo:

$$\theta_2 = K_2 . \theta_1 . P,$$

$$\theta_3 = K_3 . \theta_2 . P, \text{ v.v..}$$

Trong đó K_1, K_2, K_3,...là các hằng số cân bằng hấp phụ ở lớp thứ nhất, thứ hai, thứ ba,... Các hằng số cân bằng K_1, K_2, K_3,...khác nhau không nhiều, nên có thể coi chúng bằng nhau và bằng hằng số ngưng tụ (cân bằng hơi bão hòa - lỏng).

$$K_1 = \frac{1}{P_S} \qquad (II.15)$$

(P_S là áp suất hơi bão hòa của chất lỏng)(*)

Như vậy, những biểu thức (II.14), (II.15) có thể viết lại

(*) Khi có cân bằng: Hơi $\rightleftarrows$ Lỏng thì áp suất hơi bằng áp suất hơi bão hoà, còn hoạt độ của chất lỏng nguyên chất bằng đơn vị.

như sau:

$$\theta_2 = \frac{1}{P_S}.\theta_1.P = \frac{P}{P_S}.\theta_1$$

$$\theta_3 = \frac{1}{P_S}.\theta_2.P = \frac{P}{P_S}.\theta_2$$

. . . . . .

Độ hấp phụ chung trên cơ sở độ hấp phụ xét theo mỗi lớp là:

$$a = a_m.(\theta_1 + 2\theta_2 + 3\theta_3 + ...) \qquad (II.16)$$

(a_m là dung tích một lớp kín)

Thay các giá trị θ_1, θ_2, θ_3,...vào (II.16) ta có:

$$a = a_m.K_1.P.\theta_0.\left[1 + 2\frac{P}{P_S} + 3.\left(\frac{P}{P_S}\right)^2 + ...\right] \qquad (II.17)$$

Mặt khác, tổng các phần bề mặt bằng 1, cho nên:

$$\theta_0 + \theta_1 + \theta_2 + \theta_3 + \cdots =$$

$$= \theta_0.\left\{1 + K_1.P\left[1 + \frac{P}{P_S} + \left(\frac{P}{P_S}\right)^2 + ...\right]\right\} = 1 \qquad (II.18)$$

Chuỗi ở trong ngoặc vuông của biểu thức này chính là tổng của một cấp số nhân lùi vô hạn với công bội $\frac{P}{P_S} \ll 1$:

$$1 + \frac{P}{P_S} + \left(\frac{P}{P_S}\right)^2 + \cdots = \frac{1}{1 - \frac{P}{P_S}} \qquad (II.19)$$

còn chuỗi trong dấu ngoặc vuông của biểu thức (II.17) chính

là đạo hàm bậc nhất của chuỗi (II.18) theo P/P_s, do đó:

$$1 + 2\frac{P}{P_S} + 3.\left(\frac{P}{P_S}\right)^2 + \cdots = \left(\frac{1}{1-\frac{P}{P_S}}\right)' = \frac{1}{\left(1-\frac{P}{P_S}\right)^2}$$

Thay giá trị vừa tìm được vào (II.17) ta được:

$$a = a_m.\frac{K_1.P.\theta_0}{\left(1-\frac{P}{P_S}\right)^2} \qquad \text{(II.20)}$$

Từ các phương trình (II.17) và (II.19) ta có:

$$\theta_0 = \frac{1}{1 + K_1.P.\frac{1}{1-\frac{P}{P_S}}}$$

$$\theta_0 = \frac{1-\frac{P}{P_S}}{1 + K_1.P - \frac{P}{P_S}} \qquad \text{(II.21)}$$

Từ (II.20) và (II.21) độ hấp phụ a sẽ được biểu diễn theo phương trình:

$$a = \frac{a_m.K_1.P}{\left(1-\frac{P}{P_S}\right).\left(1 + K_1.P - \frac{P}{P_S}\right)} \qquad \text{(II. 22)}$$

Đây là phương trình hấp phụ đa phân tử BET.

Nếu đặt $C = \frac{k_1}{k_i}$ và thay $K_i = \frac{1}{P_S}$ thì ta có:

$$K_1.P = C.\frac{1}{P_S}.P = C.\frac{P}{P_S} \qquad (II.23)$$

Phương trình BET bây giờ có dạng:

$$a = \frac{a_m.C.\dfrac{P}{P_S}}{\left(1-\dfrac{P}{P_S}\right).\left[1+(C-1).\dfrac{P}{P_S}\right]} \qquad (II.24)$$

Để xác định các hằng số a_m và C trong phương trình BET, chúng ta có thể chuyển phương trình (II.24) thành dạng tuyến tính:

$$\frac{\dfrac{P}{P_S}}{a\left(1-\dfrac{P}{P_S}\right)} = \frac{1}{a_m.C}+\frac{C-1}{a_m.C}.\frac{P}{P_S} \qquad (II.25)$$

Theo những dữ kiện thực nghiệm xây dựng đồ thị của hàm số $\dfrac{\dfrac{P}{P_S}}{a\left(1-\dfrac{P}{P_S}\right)}$ với biến số là $\dfrac{P}{P_S}$ và dựa vào góc nghiêng của đường biểu diễn, xác định đại lượng $C-\dfrac{1}{a_m.C}$ tung độ giao điểm của đồ thị với trục tung xác định giá trị $\dfrac{1}{a_m.C}$. Từ đó, ta tìm được các hằng số a_m và C.

Với những giá trị $\dfrac{P}{P_S}$ nhỏ, thì ta có thể bỏ qua số hạng $\dfrac{P}{P_S}$ trong phương trình BET. Khi đó phương trình (II.22)

trở về dạng:

$$a = \frac{a_m.K_1.P}{1 + K_1.P} \qquad (II.26).$$

đây chính là phương trình Langmuir (Lăng-mua) về sự hấp phụ đơn lớp.

Tại những vùng giá trị $\frac{P}{P_S} > 0,3$ thì phương trình BET không còn chính xác , vì các giá trị của các hằng số cân bằng hấp phụ ở các lớp ngoài K_2, K_3,... không còn gần nhau nữa.

Phương trình BET còn có thể được viết dưới dạng:

$$\frac{P}{V(P_S - P)} = \frac{1}{V_m.C} + \frac{C-1}{V_m.C} \cdot \frac{P}{P_S} \qquad (II.27)$$

Trong đó: V là thể tích chất bị hấp phụ ở các áp suất khác nhau(cm^3/g),

V_m là thể tích chất bị hấp phụ tương ứng với một lớp hấp phụ đơn phân tử đặc khít trên bề mặt vật rắn (cm^3/g).

5. Xác định bề mặt riêng theo phương trình BET

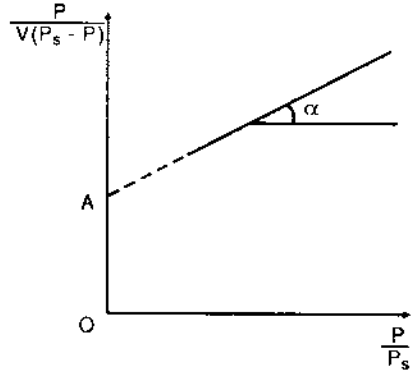
Hiện nay phương pháp BET được ứng dụng rất phổ biến để xác định bề mặt riêng của các chất hấp phụ rắn. Nguyên tắc của phương pháp là: Sử dụng phương trình BET dạng (II.25) ở T = const. Bằng thực nghiệm đo các giá trị thể tích chất bị hấp phụ V ứng với áp suất cân bằng tương đối $\frac{P}{P_S}$. Dựng đồ thị $\frac{P}{V(P_S - P)}$ là hàm bậc nhất của

$\frac{P}{P_S}$ (hình II.6)

Từ đồ thị ta có:

$$tg\,\alpha = \frac{C-1}{V_m.C} \qquad (II.28a)$$

$$\overline{OA} = \frac{1}{V_m.C} \qquad (II.28b)$$



Hình II.6

Từ (II.28a) và (II.28b) xác định được $V_m.C$. Biết V_m là thể tích khí bị hấp phụ tạo ra đơn lớp phân tử trên bề mặt có thể tính được số phân tử đó. Bề mặt riêng của chất hấp phụ bằng tích số phân tử bị hấp phụ (tính cho 1g chất hấp phụ) và tiết diện ngang của phân tử.

Trường hợp hay gặp trong kỹ thuật đo bề mặt hiện nay là hấp phụ nitơ ở 77K (nhiệt độ của nitơ lỏng). Nếu V_m biểu diễn bằng cm^3/g và bề mặt S_{BET} bằng m^2/g , đồng thời thừa nhận tiết diện ngang của phân tử nitơ bằng: $S_N = 0{,}162n.m^2$, thì:

$$S_{BET} = \frac{V_m}{22410}.N_A.S_N.10^{-18}$$

$$S_{BET} = 4{,}35.V_m \qquad (II.29)$$

Bảng II.1 cho biết tiết diện ngang của một số phân tử khí ở 4 trạng thái hấp phụ.

Bảng II.1

Chất bị hấp phụ	*Nhiệt độ hấp phụ, K*	*Tiết diện ngang, $\sigma(n.m^2)$*
N_2	77	0,162
O_2	90	0,141
A_r	77	0,138
	90	0,144
K_r	77	0,202
	90	0,185
	195	0,217
CO	90	0,168
CO_2	195	0,207
C_6H_6	273	0,430

6. Sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp

Chất hấp phụ xốp là những vật liệu chứa nhiều lỗ hoặc mao quản nhỏ, vì thế vật liệu này có bề mặt trong khá phát triển. Những chất hấp phụ có lỗ xốp bé là than (than gỗ, than xương, than sọ dừa), silicagel, alumogel, silicat tự nhiên... Bề mặt riêng của than dao động trong khoảng 300 - 1000m^2/g còn đường kính lỗ từ 30 - 90Å. Silicagel có bề mặt riêng 400 - 500m^2/g. Mao quản trong silicagel rộng hơn và đồng nhất hơn. Chúng hấp phụ mạnh hơi nước nên được dùng làm chất sấy khô.

Trong số các vật liệu xốp có mao quản nhỏ có nhiều ứng dụng phải kể đến zeolit đó là các aluminosilicat ở trạng thái tinh thể ngậm nước có công thức chung

$M_{x/n}[(Al_2O_3)_x (SiO_2)_y]H_2O$, trong đó M là cation kim loại hóa

trị n. Tùy theo tỉ lệ Si/Al zeolit tồn tại ở nhiều dạng tinh thể khác nhau, trong đó các loại zeolit A , X và Y được dùng phổ biến hơn cả.

Đặc điểm của zeolit là chúng có hệ mao quản nhỏ đồng nhất và có đường kính của "cửa sổ" đi vào cỡ kích thước phân tử, nhờ đó zeolit có khả năng hấp phụ chọn lọc những phân tử có kích thước nhỏ hơn kích thước cửa sổ. Từ tính chất này mà người ta gọi zeolit là rây phân tử. Chúng được ứng dụng nhiều trong việc tách các hỗn hợp phức tạp, ngoài ra chúng được ứng dụng rộng rãi làm chất xúc tác trong công nghiệp hóa dầu.

- *Sự ngưng tụ mao quản*

Đối với sự hấp phụ trên bề mặt không xốp thì khi tăng áp suất của chất bị hấp phụ, sự hấp phụ tiến đến một lớp rồi nhiều lớp. Số lớp càng nhiều khi áp suất càng tăng.

Tuy nhiên nếu sự hấp phụ xảy ra trên vật liệu xốp thì sự hấp phụ không chỉ xảy ra trên bề mặt mà còn cả trong các mao quản. Khi đó sự tăng áp suất của chất bị hấp phụ số lớp không thể tăng mãi mà đến một áp suất nhất định, tùy thuộc vào bán kính mao quản, các lớp hấp phụ sẽ chuyển thành chất lỏng có mặt khum trong mao quản. Ta gọi đó là sự ngưng tụ mao quản. Rõ ràng sự ngưng tụ mao quản chỉ xảy ra nếu chất lỏng thấm ướt bề mặt. Trong trường hợp này mặt khum bao giờ cũng lõm và vì áp suất hơi bão hòa trên mặt lõm bao giờ cũng bé hơn trên mặt phẳng, cho nên chất lỏng bị hút vào mao quản. Mối liên hệ giữa áp suất hơi của chất lỏng, sức căng bề mặt và độ cong của mặt khum được biểu diễn bằng phương trình:

$$\frac{P}{P_o} = e^{\frac{-2\sigma M}{RT.\rho.r_k}}$$

Ở đây: P, P_0 là áp suất hơi chất lỏng trên mặt khum và mặt phẳng tương ứng,

σ là sức căng bề mặt,

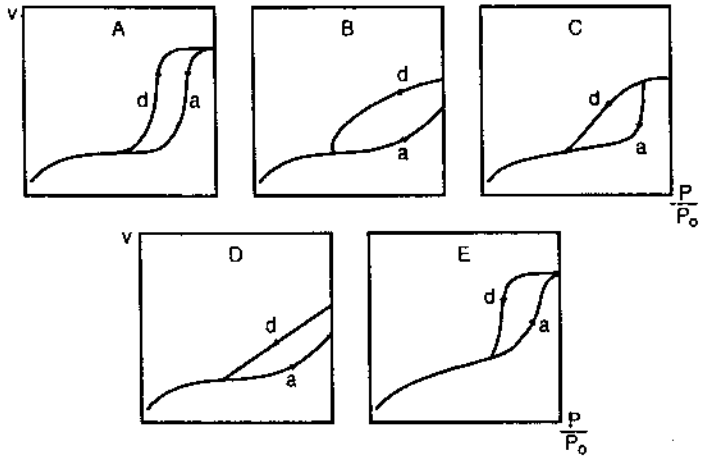
M là khối lượng mol của hơi,

ρ là khối lượng riêng,

r_k là bán kính mặt khum.

Dựa vào phương trình có thể giải thích hiện tượng trễ trong ngưng tụ mao quản.

- *Hiện tượng trễ trong ngưng tụ mao quản*



Hình II.7. Các dạng vòng trễ ngưng tụ mao quản

Trong thực tế các mao quản trong chất hấp phụ không đồng nhất về hình dạng và kích thước vì vậy chúng được lấp

đầy hoặc được giải phóng tại các áp suất khác nhau, khiến cho đường đẳng nhiệt ở giai đoạn lấp đầy và giải phóng mao quản không trùng nhau gọi là sự trễ, còn sự không trùng nhau tạo ra một vòng đặc trưng gọi là vòng trễ ngưng tụ mao quản .

Tùy thuộc vào hình dạng mao quản mà vòng trễ có các hình dạng khác nhau. Theo De Boer (Đơ Bôi) các vòng trễ ngưng tụ mao quản có thể phân thành 5 kiểu điển hình như mô tả trên hình II.7.

II.3. HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI DUNG ĐỊCH - KHÍ

1. Tính chất bề mặt của chất lỏng nguyên chất

Do tính đồng nhất và phẳng của bề mặt chất lỏng, đồng thời có sự chuyển động nhiệt của các phân tử của chúng, nên việc nghiên cứu hiện tượng hấp phụ chất tan trên ranh giới dung dịch - khí sẽ dựa trên quan điểm nhiệt động học và gắn sự hấp phụ chất tan với biến thiên năng lượng tự do trên bề mặt.

• ***Sức căng bề mặt***

Sức căng bề mặt là kết quả của sự tồn tại một nội áp suất - đó là lực kéo các phân tử vào trong lòng chất lỏng theo hướng vuông góc với bề mặt. Nội áp suất có xu hướng làm giảm bề mặt tới giá trị tối thiểu trong những điều kiện đã cho. Lực tác dụng lên một độ dài ngoại vi bề mặt phân chia pha, gây ra sự giảm bề mặt chất lỏng được gọi là sức căng bề mặt và ký hiệu là σ .

Mặt khác để tăng diện tích bề mặt chất lỏng, cần phải tiêu tốn một công để chống lại nội áp suất của chất lỏng.

Công phải tiêu tốn trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt để tạo ra một đơn vị bề mặt bằng năng lượng tự do bề mặt riêng(năng lượng tự do tính cho một đơn vị bề mặt). Về trị số thì một năng lượng tự do bề mặt riêng bằng sức căng bề mặt. Đơn vị đo tương ứng của các đại lượng là J/m^2 và N/m.

Sức căng bề mặt tỷ lệ thuận với lực tương tác giữa các phân tử. Do đó, các chất lỏng khác nhau có sức căng bề mặt khác nhau. Bảng II.2 là một số giá trị sức căng bề mặt của một số chất lỏng trên ranh giới với chất khí hoặc với chính hơi của chất đó.

Bảng II.2

Sức căng bề mặt của một số chất lỏng

Chất lỏng	*Nhiệt độ (°C)*	$\sigma.10^3$ (J/m^2)	*Chất lỏng*	*Nhiệt độ (°C)*	$\sigma.10^3$ (J/m^2)
Nước	20	72,75	Hiđro	- 252	2,00
Etanol	20	21,60	oxi	- 198	17,00
Benzen	20	28,90	Hêli	- 270	0,24
Glyxerin	20	66,00	Thiếc	900	510,00
Thủy ngân	20	485,00	Vàng	1200	1120,00

Dùng hiện tượng sức căng bề mặt của chất lỏng ta có thể giải thích một số hiện tượng trong thiên nhiên.

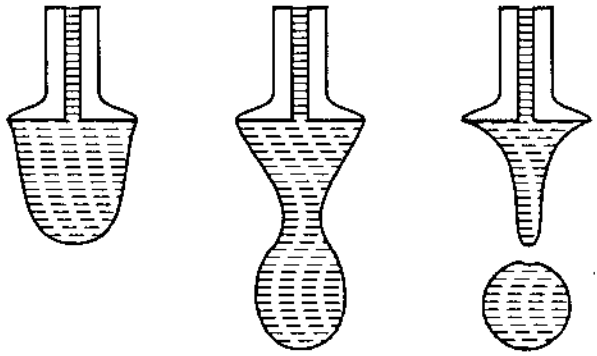
• Hiện tượng bọt khí nổi lên mặt chất lỏng

Một bọt khí do có tỉ trọng nhỏ hơn chất lỏng, nó bay lên mặt thoáng. Tới bề mặt thoáng nó đội một lớp chất lỏng có dạng hình vòm. Nếu bọt khí là rất nhỏ, lực đẩy Archimede (Ac-si-met) vào nó nhỏ, nó không thể phá vỡ màng nước vì thế bọt khí nằm yên ở dưới lớp chất lỏng. Tập hợp của một

số lớn các bọt nhỏ như vậy tạo thành một lớp bọt nổi trên mặt nước. Nếu bọt khí là lớn, lực đẩy Archimede (Ac- si-met) lớn làm bọt khí vỡ ra.

- Sự tạo thành giọt khi chất lỏng chảy ra khỏi một ống nhỏ

Trong những ống nhỏ, thường chất lỏng không chảy ngay thành dòng ra khỏi ống mà chảy từ từ thành từng giọt một. Hiện tượng này được giải thích như sau: Chất lỏng chảy đến miệng ngoài của ống bị màng chất lỏng ở mặt thoáng giữ lại (hình II.8). Giọt chất lỏng lớn dần làm cho màng mặt ngoài thất dần lại (hình II.8b) tới lúc mà trọng lượng giọt chất lỏng đủ lớn, có thể thắng được sức căng bề mặt thì chỗ thắt bị đứt, giọt chất lỏng sẽ rơi xuống (hình II.8c).

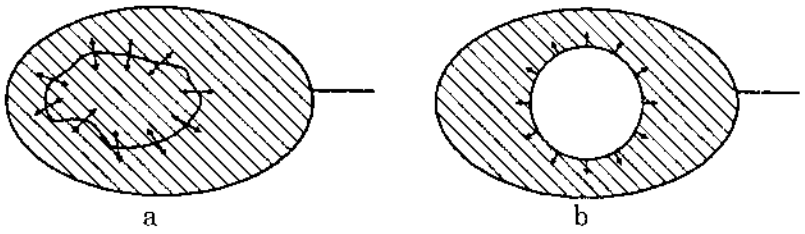


Hình II.8. Sự tạo giọt chất lỏng qua ống mao quản

• ***Màng xà phòng***

Ta có thể dễ dàng tạo được những màng xà phòng (lớp

nước xà phòng mỏng) mặc dầu sức căng bề mặt của xà phòng nhỏ hơn của nước nhiều (45 j/m^2). Sở dĩ như vậy là vì nước xà phòng có độ nhớt lớn, dưới tác dụng của trọng lực, nó chảy chậm hơn nhiều so với nước nguyên chất. Hiện tượng sức căng mặt ngoài quan sát được rất rõ ở các màng mỏng chất lỏng có diện tích mặt ngoài lớn. Để quan sát hiện tượng này, chúng ta tạo một màng xà phòng bằng cách nhúng một khung dây thép vào trong nước xà phòng. Nếu ta đặt một vòng dây chỉ vào màng thì nó giữ nguyên dạng tự nhiên của nó (hình II.9a). Chọc thủng màng ở phần trong vòng chỉ, khi đó vòng chỉ sẽ căng thành vòng tròn (hình II.9b)



Hình II.9

Hiện tượng xảy ra giữa màng xà phòng và sợi chỉ có thể được giải thích như sau: Khi đặt vòng dây chỉ vào màng xà phòng, trên mỗi đoạn của sợi dây chỉ có những lực trực đối tác dụng, còn khi phần màng xà phòng phía trong vòng chỉ bị chọc thủng, sợi dây chỉ còn chịu tác dụng của lực kéo phía ngoài. Màng phía ngoài chất lỏng luôn có xu thế co lại đến diện tích nhỏ nhất (do lực nội phân tử). Như vậy phần

trong của vòng chỉ có diện tích lớn nhất. Đối với cùng một chu vi thì vòng tròn cho diện tích lớn nhất. Chính vì vậy vòng dây chỉ bị căng thành vòng tròn.

• ***Hiện tượng thấm ướt***

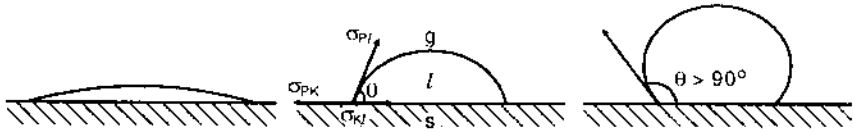
Khi thả một giọt thủy ngân lên bề mặt một tấm kính, ta thấy nó lăn đi giống như một viên bi. Ngược lại, nếu nhỏ một giọt nước lên mặt kính thì giọt nước không những không lăn đi mà còn lan rộng trên bề mặt tấm kính. Tại sao vậy? Đó là vì khi chất lỏng tiếp xúc với chất rắn, lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử chất lỏng và các phân tử chất rắn khác với lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử chất lỏng. Có các trường hợp sau:

- Lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng (f_{l-l}) lớn hơn lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng và chất rắn (f_{l-r}). Trường hợp này ta nói chất lỏng không thấm ướt vật rắn.

- Lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng (f_{l-l}) nhỏ hơn lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng và chất rắn (f_{l-r}). Trường hợp này ta nói chất lỏng thấm ướt vật rắn.

- Còn trường hợp thứ ba là lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng (f_{l-l}) tương đương lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử của chất lỏng và chất rắn (f_{l-r}). Trường hợp này là trường hợp trung gian của hai trường hợp trên.

Dạng của mặt ngoài của chất lỏng tại chỗ tiếp xúc với bề mặt vật rắn phụ thuộc vào mối quan hệ f_{l-l} và f_{l-r}. Hình II.10 biểu diễn các hình dạng đó.



Hình II.10. Sự thấm ướt các bề mặt rắn

- *Trường hợp* $f_{l-l} > f_{l-r}$

Khi lớp chất lỏng tiếp xúc với vật rắn không làm ướt nó thì tổng hợp lực của f_{l-l} và f_{l-r} là lực hướng vào trong chất lỏng. Góc θ giữa tiếp tuyến với mặt ngoài của chất lỏng và vật ngoài của vật rắn gọi là góc tiếp xúc hay góc thấm ướt. Trong trường hợp này góc tiếp xúc $\theta \geq 90°$ (hìnhII.10c). Trường hợp $\theta = 90°$ ta nói chất lỏng hoàn toàn không thấm ướt vật rắn. Giọt chất lỏng dễ dàng di chuyển trên bề mặt rắn (trường hợp của thủy ngân)

- *Trường hợp* $f_{l-l} < f_{l-r}$

Trong trường hợp này tổng hợp lực hướng vào vật rắn, bề mặt ngoài của chất lỏng có dạng như hình II.10a và hình II.10b. Góc tiếp xúc $\theta < 90°$ khi $\theta = 0$, ta nói chất lỏng làm ướt hoàn toàn vật rắn, giọt chất lỏng sẽ lan ra khắp bề mặt vật ấy (hình II.10a)

Cũng cần lưu ý rằng cùng một chất lỏng có thể thấm ướt vật rắn này nhưng không thấm ướt vật rắn khác. Ví dụ: nước làm ướt hoàn toàn bề mặt thủy tinh sạch nhưng không

làm ướt parafin, thủy ngân không làm ướt mặt thủy tinh nhưng làm ướt mặt kim loại sạch.

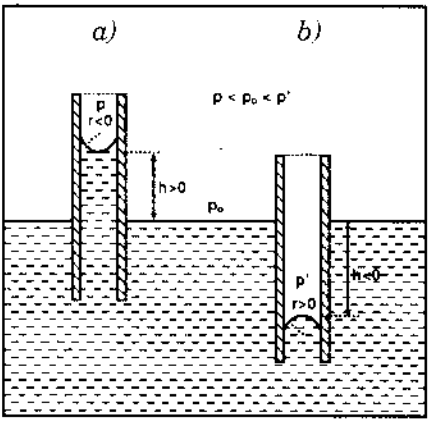
• ***Dạng bề mặt thoáng của chất lỏng trong ống nhỏ***

Trong ống hình trụ nhỏ, mặt thoáng của chất lỏng thấm ướt có dạng lõm, của chất lỏng không thấm ướt có dạng lồi những mặt này gọi chung là mặt khum.

• ***Hiện tượng mao dẫn***

Nhúng một đầu ống thủy tinh nhỏ vào một chậu nước ta thấy nước ở trong ống dâng cao hơn mặt nước trong chậu một độ cao nào đó. Ngược lại, nếu thay nước bằng thủy ngân thì mực thủy ngân trong ống lại thấp hơn mực thủy ngân trong chậu. Sự chênh lệch giữa hai mực chất lỏng càng cao khi ống càng nhỏ. Hiện tượng này gọi là hiện tượng mao dẫn, những ống nhỏ được gọi là ống mao quản.

Sở dĩ có hiện tượng này là vì mặt thoáng của chất lỏng trong các ống nhỏ có dạng hình khum (lõm khi chất lỏng thấm ướt, lồi khi chất lỏng không thấm ướt). Do mặt thoáng không phẳng nên làm xuất hiện một áp suất phụ kéo cột chất lỏng lên (trong trường hợp thấm ướt) (hình II.11a) hay nén cột chất lỏng xuống (trong trường hợp không thấm ướt) (hình II.11b).



Hình II.11. Hiện tượng mao dẫn

• ***Tính khoảng cách chênh lệch giữa hai mực chất lỏng***

- Chất lỏng thấm ướt: Trong ống mao quản chất lỏng thấm ướt có mặt khum lõm. Nếu ống có tiết diện tròn thì mặt khum gần với dạng một chỏm cầu. Áp suất phụ tại mặt lõm của chất lỏng được xác định bởi công thức:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r_k} \quad (*) \qquad \text{(II.30)}$$

Trong đó: σ là sức căng bề mặt của chất lỏng,

r_k là bán kính của mặt cầu

Khi cột chất lỏng đã đứng yên, áp suất phụ (áp suất mao quản) bằng áp suất của cột chất lỏng (áp suất thủy tĩnh). Khi đó ta có:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r_k} = \rho.g.h \qquad \text{(II.31)}$$

ở đây: ρ là khối lượng riêng của chất lỏng,

g là gia tốc trọng trường,

h là khoảng cách chênh lệch giữa hai mực chất lỏng.

Từ (II.31) suy ra:

$$h = \frac{2\sigma}{r_k.\rho.g} \qquad \text{(II.32)}$$

Gọi r là bán kính của ống mao quản, giữa bán kính của ống mao quản r và bán kính của mặt khum r_k có mối quan hệ sau:

(*) Công thức (II.30) được chứng minh ở phần sau.

$$r_k = \frac{r}{\cos\theta} \qquad (II.33)$$

(θ là góc hợp bởi bán kính mao quản và bán kính mặt khum)

Thay giá trị của r_k vào (II.32) ta được

$$h = \frac{2\sigma\cos\theta}{p.g.r} \qquad (.II.34)$$

Từ biểu thức (II.34) ta thấy rõ ràng độ dâng cao của chất lỏng trong ống mao quản càng lớn nếu ống mao quản càng nhỏ. Với một ống mao quản cho trước, độ dâng cao càng lớn nếu sức căng mặt ngoài càng lớn và khối lượng riêng của chất lỏng càng nhỏ.

Khi chất lỏng hoàn toàn thấm ướt ống mao quản, $\theta = 0$, $\cos\theta = 1$, độ dâng cao của cột chất lỏng được tính theo công thức đơn giản:

$$h = \frac{2\sigma}{p.g.r} \qquad (II.35)$$

• ***Áp suất mao quản***

Khi một bọt khí nằm trong lòng một chất lỏng, sức căng bề mặt của chất lỏng gây ra một áp suất phụ lên chất khí. áp suất phụ đó được gọi là áp suất mao quản. Giá trị của nó có thể tính dược dễ dàng. Cách tính như sau: Để tăng thể tích bọt khí có bán kính r_k ở nhiệt độ không đổi,một đại lượng $dv = 4\pi r_k^2 dr_k$, ta phải tiêu tốn một công để thắng áp suất mao quản P_σ, công đó bằng $P_\sigma.dv$. Đồng thời với sự

tăng thể tích dv, bề mặt bọt khí cũng tăng một đại lượng $dS = 8\pi r_k dr_k$. Để tăng bề mặt bọt khí lên một đại lượng trên thì phải tiêu tốn một công bằng $\sigma.dS$, để thắng sức căng bề mặt của chất lỏng. Công dùng để tăng thể tích của bọt khí bằng công dùng tăng diện tích tương ứng của bọt khí đó, nghĩa là:

$$P_\sigma.dv = \sigma.dS \qquad (II.36)$$

Thay các giá trị của dv và dS tương ứng vào (II.36) và biến đổi ta được:

$$P_\sigma = \frac{2\sigma}{r_k} \qquad (II.37)$$

• ***Áp suất hơi chất lỏng trên bề mặt khum***

Người ta nhận thấy rằng áp suất hơi của chất lỏng trên bề mặt khum khác với áp suất hơi của nó trên bề mặt phẳng và là hàm của độ cong của bề mặt. Mối quan hệ giữa áp suất hơi P, bán kính mặt khum r_k và sức căng bề mặt của chất lỏng được mô tả bởi phương trình:

$$\ln\frac{P}{P_o} = -\frac{2.\sigma.M}{R.T.\rho.r} \qquad (II.38)$$

Trong đó: P_o là áp suất hơi của chất lỏng trên bề mặt phẳng,

M là khối lượng mol của hơi.

Khi mặt khum tạo với thành mao quản một góc θ (góc thấm ướt) thì giữa r và r_k có mối quan hệ:

$$r_k = \frac{r}{\cos\theta}$$

khi đó (II.38) trở thành:

$$\ln\frac{P}{P_o} = -\frac{2\sigma M\cos\theta}{R.T.\rho.r} \qquad (II.39)$$

Từ biểu thức (II.39) cho thấy áp suất hơi trên bề mặt khum lõm nhỏ hơn áp suất hơi trên bề mặt khum lồi.

• ***Ứng dụng của hiện tượng thấm ướt***

Hiện tượng mao dẫn có vai trò quan trọng trong thiên nhiên cũng như trong đời sống thực tế. đó là:

- Sự thấm ướt các chất liệu xốp: trong các vật liệu xốp có rất nhiều ống mao quản. Các chất lỏng ngấm vào vật liệu do đi vào các ống mao quản. Ví dụ: Sự ngấm nước vào trong đất, sự hút dầu vào bấc đèn v.v...

- Sự lưu thông nhựa (mủ) trong thân cây.

- Sự lọc bẩn quặng trong quá trình tuyển nổi quặng. Quá trình được thực hiện như sau: quặng cùng tạp chất được nghiền nhỏ đến kích thước xác định, sau đó được trộn với một chất lỏng. Chất lỏng được chọn sao cho chỉ làm ướt quặng . Người ta sục không khí vào hỗn hợp rắn thu được. Các bọt khí bám vào các hạt bẩn quặng và kéo chúng lên bề mặt chất lỏng. Làm như vậy người ta sẽ thu được quặng sạch.

- Phương pháp thực nghiệm xác định sức căng bề mặt chất lỏng

Có nhiều phương pháp thực nghiệm xác định sức căng bề mặt. Sau đây là một số phương pháp thường được sử dụng.

- Phương pháp đo độ cao cột chất lỏng trong ống mao quản

Đây là phương pháp cổ điển xác định sức căng bề mặt

chất lỏng. Cơ sở của phương pháp là biểu thức (II.34) và biểu thức (II.35):

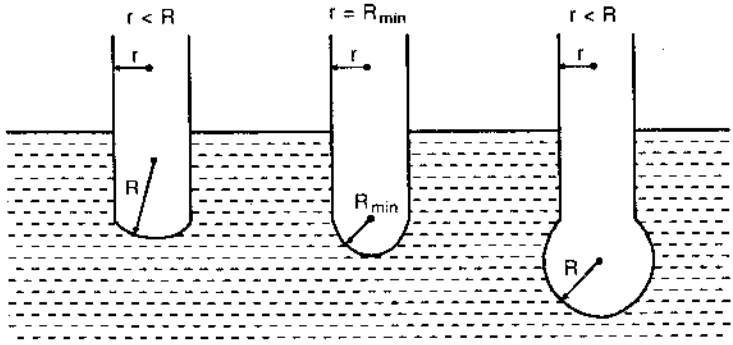
$$h = \frac{2\sigma}{r_k.\rho.g}, \qquad h = \frac{2\sigma}{\rho.g.r}$$

Để xác định σ cần phải xác định chiều cao h và góc thấm ướt θ. Trong thực tế người ta dùng ống mao quản được chế tạo từ nguyên liệu bị thấm ướt hoàn toàn bởi chất lỏng khi đó θ = 0, cosθ = 1. Chiều cao h của cột chất lỏng trong ống mao quản đo được nhờ một tung độ kế.

• ***Phương pháp áp suất bọt khí***

Cơ sở của phương pháp là dựa trên sự đo áp suất cực đại cần để đẩy bọt khí thoát ra khỏi ống mao quản đi vào chất lỏng. Áp lực của không khí tác dụng lên chất lỏng đến thời điểm đó bằng tổng áp suất mao quản P_σ và áp suất thủy tĩnh h.ρ.g:

$$P_{max} = \frac{2\sigma}{r} + h.\rho.g$$



Hình II.12, Sự hình thành bọt khí ở đầu ống mao quản nhúng trong chất lỏng

Áp suất cực đại được đo bằng áp kế cột nước. Quá trình hình thành bọt khí ở đầu ống mao quản được biểu diễn trên hình II.12.

2. Khái niệm về chất hoạt động bề mặt (chất HĐBM)

Tất cả các chất hòa tan, theo khả năng bị hấp phụ của chúng trên ranh giới lỏng - không khí, có thể chia ra làm hai loại: chất hoạt động bề mặt và chất không hoạt động bề mặt.

• ***Chất hoạt động bề mặt***

Chất hoạt động bề mặt có khả năng tích tụ lại trong lớp bề mặt, ta nói rằng có sự hấp phụ dương. Sở dĩ có khả năng trên là vì chất HĐBM có sức căng bề mặt nhỏ hơn sức căng bề mặt của dung môi và có độ tan tương đối nhỏ. Tương tác giữa các phân tử chất tan và các phân tử dung môi yếu hơn tương tác giữa các phân tử dung môi với nhau. Vì vậy, các phân tử chất tan bị đẩy từ trong thể tích dung dịch lên bề mặt. Kết quả là sức căng bề mặt của dung dịch giảm đi so với dung môi.

Những chất hoạt động bề mặt đối với nước là: những axit béo với gốc hiđrocacbon, các muối của chúng (các xà phòng), các sunfoaxit và các muối của chúng, các rượu, các amin. Các phân tử của các chất này gồm hai phần: nhóm phân cực và phần không phân cực. Nhóm phân cực gây ra ái lực đối với nước. Phần không phân cực (gốc hiđrocacbon) kỵ nước là nguyên nhân làm tan kém của các chất này. Giá trị cực tiểu của sức căng bề mặt dung dịch nước của các chất HĐBM có thể đạt tới $2,5.10^{-2} J/m^2$, nghĩa là xấp xỉ sức căng bề mặt của chính các hiđrocacbon.

• ***Các chất không hoạt động bề mặt***

Các chất không hoạt động bề mặt có xu hướng rời bề mặt và đi sâu vào thể tích dung dịch. Ở đây, ta có sự hấp phụ âm. Các chất không HĐBM có sức căng bề mặt lớn hơn của dung môi và có độ tan lớn. Các chất điện ly vô cơ là ví dụ điển hình cho các chất không HĐBM đối với nước.

Ngoài ra, còn có những chất không làm ảnh hưởng đến sức căng bề mặt của nước khi chúng tan vào, chẳng hạn như đường Sacarô.

3. Phương trình Gibbs (Gíp-xơ)

Trên cơ sở nhiệt động lực học Gibbs đã thiết lập được phương trình liên hệ giữa sức căng bề mặt trên ranh giới dung dịch - khí với lượng dư chất hấp phụ ở lớp bề mặt và hóa thế của chất đó:

$$-d\sigma = \sum_i g_i d\mu_i \qquad \text{(II. 40)}$$

Trong đó: g_i là lượng dư chất i ở lớp bề mặt.

μ_i là hóa thế của chất i.

Khi chỉ có một chất tan thì (II.40) có dạng:

$$-d\sigma = g.d\mu$$

Ở đây: g là lượng dư chất tan ở lớp bề mặt,

μ là hóa thế của chất tan

với $d\mu = R.T.d\ln C,$

$T = \text{const},$

nên: $$-d\sigma = g.R.T.d\ln C = g.R.T.\frac{dC}{C}$$

Từ đó giá trị hấp phụ (lượng dư chất tan) được biểu thị

bằng một dạng riêng của phương trình Gibbs:

$$g = -\frac{C}{R.T}.\frac{d\sigma}{dC} \qquad (II.41)$$

Đại lượng $\frac{d\sigma}{dC}$ trong (II.41) được dùng để đánh giá mức độ làm thay đổi sức căng bề mặt và được gọi là hoạt tính bề mặt.

Từ phương trình Gibbs (II.41) cho thấy rằng, khi $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, nghĩa là sức căng bề mặt tăng theo nồng độ thì g<0 và ta có hấp phụ âm hay nói cách khácla nồng độ chất tan trong lớp bề mặt nhỏ hơn trong thể tích dung dịch. Ngược lại, nếu $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ thì g > 0 và nồng độ chất tan trong lớp bề mặt lớn hơn trong thể tích dung dịch (sự hấp phụ dương). Cuối cùng, nếu σ không phụ thuộc vào C ($\frac{d\sigma}{dC} = 0$) thì nồng độ chất tan trong lớp bề mặt và trong thể tích dung dịch bằng nhau (sự hấp phụ không xảy ra).

4. Ảnh hưởng của cấu tạo và kích thước phân tử chất HĐBM tới sự hấp phụ trên ranh giới dung dịch - khí

Khi phân tử chất HĐBM hấp phụ lên bề mặt phân chia pha thì phần phân cực (các nhóm -COOH, $-SO_3H$, -OH, $-NH_2$,...) hướng vào trong môi trường phân cực (môi trường nước), còn phần không phân cực (gốc hiđrocacbon) thì phân bố vào trong môi trường không phân cực (pha khí). Trên cơ sở những kết quả nghiên cứu về hoạt tính bề mặt trong nước của các axit béo với mạch các bon có độ dài khác nhau, Duclaux (Đúc-lô) và Traube (Trô-be) thấy rằng, khi gốc

hiđrocacbon tăng thêm một nhóm CH_2 thì hoạt tính bề mặt của axit tăng lên trung bình 3,2 lần.

Quy tắc Duclaux - Traube có thể trình bày dưới dạng tổng quát hơn: Khi độ dài mạch các bon tăng theo cấp số cộng, thì hoạt tính bề mặt tăng theo cấp số nhân. Quy tắc này đúng cho cả dãy đồng đẳng của rượu và amin.

Nguyên nhân của sự phụ thuộc này là khi độ dài mạch các bon tăng thì độ tan của chất HĐBM giảm, làm cho độ hấp phụ tăng lên. Ví dụ: axit n-butyric (C_3H_7COOH) tan vô hạn trong nước, trong khi đó nồng độ dung dịch bão hòa của axit n-valeric (C_4H_9COOH) là 4%, các axit khác có mạch các bon dài hơn thì tan càng kém hơn.

Trong các dung môi không phân cực thì quy tắc trên bị đảo lại. Ở nhiệt độ khác nhiệt độ phòng quy tắc Duclaux - Traube cũng không còn đúng nữa.

II.4. HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT RẮN-DUNG DỊCH

Sự hấp phụ trên bề mặt rắn - chất tan từ dung dịch rất quan trọng trong hóa học chất keo, vì nó là cơ sở của các hiện tượng như sự tạo thành, sự bền vững và sự phá hủy các hệ keo lỏng.

Nhìn chung sự hấp phụ trên bề mặt rắn - dung dịch giống sự hấp phụ trên bề mặt rắn - khí. Tuy nhiên, hiện tượng ở đây có phức tạp hơn do sự có mặt của các phân tử dung môi làm ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ .

Khi khảo sát sự hấp phụ chất tan từ dung dịch trên bề mặt vật rắn, cần phải phân biệt hai trường hợp: sự hấp phụ các chất không điện ly và sự hấp phụ chất điện ly (khi có sự hấp phụ chọn lọc của một trong các ion từ dung dịch).

1. Sự hấp phụ phân tử từ dung dịch

Khi có sự hấp phụ phân tử từ dung dịch, lượng chất bị hấp phụ(độ hấp phụ) bởi 1 gam chất hấp phụ rắn được tính theo công thức:

$$a = \frac{(C_0 - C).V}{m} \cdot 1000 \qquad \text{(II.42)}$$

Trong đó: a là lượng chất bị hấp phụ (mmol/g),

C_0, C là nồng độ ban đầu và nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ (mol/l),

V là thể tích dung dịch (l),

m là khối lượng chất hấp phụ (g).

Sự phụ thuộc của hấp phụ phân tử từ dung dịch loãng vào nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ được mô tả bằng đường đẳng nhiệt hấp phụ của Freundlich (Fren-lích) và Langmuir (Lăng-mua):

$$a = \beta.C^{\frac{1}{n}}$$

và

$$a = \frac{a_{max}.K.C}{1 + K.C} \qquad \text{(II.43)}$$

Trong đó: C là nồng độ cân bằng của dung dịch.

Sau đây chúng ta sẽ xét các yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ phân tử từ dung dịch.

• ***Ảnh hưởng của dung môi***

Các phân tử dung môi là đối thủ cạnh tranh với các phân tử chất tan trong quá trình hấp phụ . Nếu dung môi bị hấp phụ kém hơn trên chất hấp phụ đã cho thì chất tan sẽ bị hấp phụ tốt hơn. Những chất HĐBM có sức căng bề

mặt nhỏ hơn sức căng bề mặt của dung môi thì sẽ bị hấp phụ mạnh hơn trên bề mặt rắn. Chính vì vậy sự hấp phụ từ dung dịch nước thường mạnh hơn nhiều so với sự hấp phụ từ các dung dịch với các dung môi là hiđrocacbon, rượu và các chất lỏng hữu cơ khác có sức căng bề mặt nhỏ hơn so với nước. Cũng có thể nói rằng, nếu chất tan hòa tan tốt trong môi trường nào thì sự hấp phụ chất tan trong môi trường đó sẽ yếu và ngược lại. Trên cơ sở đó cũng có thể rút ra được sự liên hệ giữa khả năng hấp phụ với hằng số điện môi cũng như sức căng bề mặt của môi trường mà ở đó xảy ra sự hấp phụ .

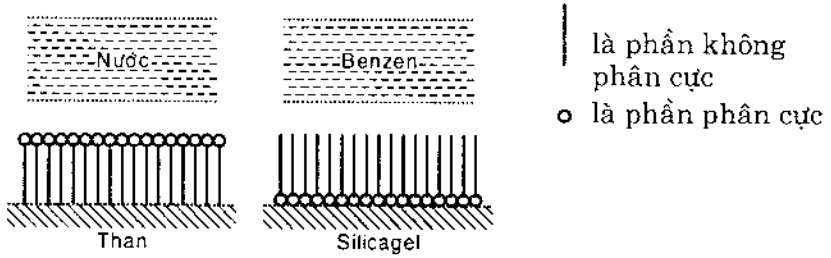
• ***Ảnh hưởng tính chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ***

Những chất hấp phụ phân cực (Silicagel, đất sét,...) hấp phụ tốt các chất phân cực, những chất hấp phụ không phân cực (than) hấp phụ tốt các chất không phân cực. Rehbinder (Rô-bin-đơ) đã đưa ra quy tắc về sự phụ thuộc của độ hấp phụ vào độ phân cực của các chất trong hệ. Theo quy tắc này, một chất C nào đó có thể bị hấp phụ trên bề mặt chia hai pha A và B khi hằng số điện môi của nó có giá trị trung gian giữa hằng số điện môi của A và của B, nghĩa là:

$$\varepsilon_A > \varepsilon_C > \varepsilon_B$$

hay là $\varepsilon_A < \varepsilon_C < \varepsilon_B$.

Đối với những chất hoạt động bề mặt mà phân tử có hai phần (phần phân cực và phần không phân cực) thì khi bị hấp phụ, trên bề mặt phân chia pha sẽ có sự định hướng phân tử như sau: phần phân cực hướng về pha phân cực, phần không phân cực hướng về phía pha không phân cực (xem hình II.13).



Hình II.13. Sơ đồ định hướng các phân tử chất HĐBM trên bề mặt phân chia pha có bản chất khác nhau.

Cấu trúc xốp với các mao quản của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng tới sự hấp phụ, bởi vì sự hấp phụ xảy ra chủ yếu là trên bề mặt các mao quản. Đối với các phân tử nhỏ có thể đi sâu vào các mao quản thì khi độ xốp của chất hấp phụ tăng có độ hấp phụ tăng. Đối với chất hấp phụ có mao quản hẹp, khi kích thước phân tử chất bị hấp phụ tăng thì độ hấp phụ giảm.

2. Sự hấp phụ các chất điện ly

Ở đây chúng ta chỉ xét sự hấp phụ các chất điện ly trong dung dịch nước. Các ion của chất điện ly bị hấp phụ trên những bề mặt cấu tạo từ những phân tử phân cực hoặc từ những ion. Vì vậy, sự hấp phụ ion còn được gọi là sự hấp phụ phân cực.

Những phần bề mặt với diện tích nhất định hấp phụ từ dung dịch những ion có điện tích trái dấu. Lúc đó những ion trái dấu với ioṇ đã bị hấp phụ dưới tác dụng của lực hút tĩnh điện tạo ra một lớp điện tích kép.

Đối với các ion có cùng điện tích, khả năng bị hấp phụ

tăng theo bán kính ion. Điều này được giải thích bởi sự tăng độ phân cực của ion và bởi sự giảm hiđrat hóa (lớp vỏ hiđrat hóa càng mỏng thì tương tác điện càng tăng). Theo chiều tăng khả năng bị hấp phụ, các ion được xếp theo các dãy sau:

$$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$$

$$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$$

$$Cl^- < Br^- < NO_3^- < I^- < NCS^-$$

Điện tích ion càng lớn thì tương tác tĩnh điện càng mạnh và khả năng bị hấp phụ càng lớn. Ví dụ:

$$K^+ \ll Ca^{2+} \ll Al^{3+} \ll Th^{4+}$$

Bản chất bề mặt chất hấp phụ có ảnh hưởng đặc biệt đến sự hấp phụ chọn lọc từ dung dịch. Bề mặt rắn thường hấp phụ chọn lọc từ dung dịch những ion có trong thành phần của nó hoặc những ion có khả năng tạo thành với những ion có trong thành phần của nó những hợp chất ít tan. Ví dụ: tinh thể AgI hấp phụ ion I từ dung dịch KI hoặc ion Cl từ dung dịch NaCl. Điều này được giải thích như sau: Sự hấp phụ được coi như là sự kết tinh. Sự xây dựng cấu trúc tinh thể được thực hiện bằng những liên kết bền vững với bề mặt chất rắn. Chẳng hạn ,than có khả năng giữ chặt các gốc hiđrocacbon của các chất hữu cơ, còn oxit và hiđroxit của nhôm và sắt thì có khả năng liên kết chặt những nhóm có chứa oxi.

3. Sự hấp phụ trao đổi

Nếu như một chất điện ly đã bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ thì khi chất hấp phụ tiếp xúc với một chất

điện ly khác sẽ xảy ra sự trao đổi ion giữa lớp điện tích kép của nó với môi trường. Chất hấp phụ lấy từ dung dịch một lượng xác định những ion nào đó và đồng thời trao đổi vào trong dung dịch một lượng tương đương các ion tích điện cùng dấu. Đó là sự hấp phụ trao đổi.

Sự trao đổi ion không những xảy ra trên bề mặt chất hấp phụ mà còn có thể xảy ra ở những lớp nằm sâu bên trong nó khi dung dịch có thể tiếp xúc tới những lớp đó. Chất hấp phụ có thể có bản chất axit hoặc bản chất bazơ. Chất hấp phụ axit có khả năng hấp phụ trao đổi các cation, nó có tên là cationit. Chất hấp phụ bazơ có khả năng hấp phụ anion, nó có tên là anionit. Sự trao đổi được mô tả theo sơ đồ sau:

$$Cationit^- H^+ + Na^+ + Cl^- \longrightarrow Cationit^- Na^+ + H^+ + Cl^-$$

$$Anionit^+ OH^- + Na^+ + Cl^- \longrightarrow Anionit^+ Cl^- + Na^+ + OH^-$$

Trong thực tế tồn tại cả những chất hấp phụ lưỡng tính, nghĩa là những chất có khả năng trao đổi cation trong những điều kiện nhất định và trao đổi anion trong những điều kiện khác.

Những chất trao đổi ion được gọi chung là ionit. Chúng có thể là alumosilicat (như pecmutit: $Na_2O.Al_2O_3.3SiO_2.2H_2O$), than được hoạt hóa bằng hiđro hoặc oxi , các chất nhựa tổng hợp đặc biệt (như các polime).

Hấp phụ trao đổi ion được ứng dụng rộng rãi trong việc làm mềm nước, tách các nguyên tố, đặc biệt là các nguyên tố hiếm và các nguyên tố phóng xạ, trong việc điều chế các hóa chất tinh khiết

II.5. VAI TRÒ CỦA HẤP PHỤ TRONG TỰ NHIÊN VÀ TRONG KỸ THUẬT

Sự hấp phụ có một ý nghĩa to lớn trong các quá trình hóa lý trong tự nhiên và trong kỹ thuật. Các quá trình biến đổi hóa học trong cơ thể động, thực vật đều bắt đầu bằng sự hấp phụ trên bề mặt chất xúc tác (các men), sự chuyển chất qua màng tế bào cũng được bắt đầu bằng hiện tượng hấp phụ trên bề mặt màng phân cách.

Trong kỹ thuật, hiện tượng hấp phụ được ứng dụng rộng rãi như: tách các chất bẩn, tách các nguyên tố hiếm, là cơ sở của phương pháp sắc ký.

Chương III
TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỆ KEO

A. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CÁC HỆ KEO

Khi chiếu ánh sáng vào hệ phân tán thì có thể xảy ra các hiện tượng quang học khác nhau tùy thuộc vào kích thước của các hạt phân tán.

Khi ánh sáng truyền qua hệ có độ phân tán phân tử hoặc ion, ta thấy dung dịch trong suốt (các khí, đa số chất lỏng nguyên chất, các dung dịch thực, thủy tinh, các tinh thể). Đối với các hệ phân tán mịn và thô (các huyền phù, nhũ tương , khói...), ta quan sát thấy màu đục do tính khúc xạ và phản xạ ánh sángcủa các hạt có trong pha phân tán. Đối với các hệ keo, hai tính chất đặc trưng nhất là tính phân tán ánh sáng và tính hấp thụ ánh sáng.

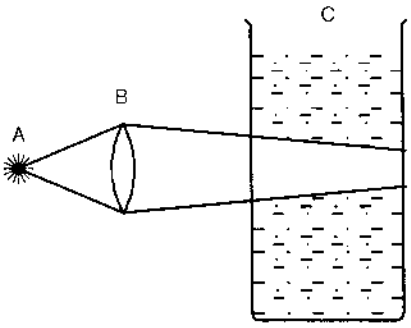
III.1. SỰ PHÂN TÁN ÁNH SÁNG CỦA HỆ KEO

1. Hiệu ứng Tyndall (Tyn-đan)

Khi chiếu một chùm ánh sáng vào một dung dịch keo trong suốt để trong bóng tối thì thấy một dải sáng mờ đục dạng hình nón xuất hiện ở phần dung dịch có ánh sáng đi qua (hình III.1). Hiện tượng đó được gọi là hiệu ứng Tyndall

hay hình nón Tyndall(*).

Ta có thể quan sát hiện tượng tương tự khi có một chùm ánh sáng hẹp chiếu vào đêm tối (trong rạp chiếu phim) hoặc khi đèn pha chiếu lên bầu trời vào ban đêm. Hiện tượng này quan sát đặc biệt rõ khi trong không khí có hơi nước hoặc chứa bụi.



Hình III.1. Hiệu ứng Tyndall

2. Sự phân tán ánh sáng

Như ta thấy trên thực tế, tính chất quang học của hệ phân tán phụ thuộc vào kích thước hạt. Ánh sáng nhìn thấy có bước sóng khoảng 4000Å đến 7000 Å (4.10^{-5}cm đến 7.10^{-5}cm). Hệ phân tán có kích thước hạt lớn hơn bước sóng phản xạ ánh sáng làm cho hệ có màu đục. Hệ keo có kích thước hạt nhỏ hơn bước sóng, nên có khả năng phân tán ánh sáng. Do có sự nhiễu xạ ánh sáng bởi các hạt làm cho mỗi hạt trở thành một điểm phát sáng về mọi hướng. Đối với hệ keo có các hạt phân tán kích thước nhỏ hơn nhiều so với bước sóng ánh sáng thì cường độ ánh sáng phân tán theo phương tới là lớn nhất và theo phương vuông góc với phương tới là nhỏ nhất.

(*) Hiện tượng phân tán ánh sáng được quan sát lần đầu tiên do bác học M.V.Lômonoxov và sau đó là Faraday cùng học trò của ông là Tyndall vào năm 1869.

Đặc điểm của ánh sáng phân tán bởi hệ keo là nó bị phân cực. Theo phương tới ánh sáng phân tán hầu như không bị phân cực, trong khi đó, theo phương vuông góc với phương tới thì ánh sáng phân tán hầu như bị phân cực hoàn toàn.

3. Phương trình Rayleigh (Ray-lây) về sự phân tán ánh sáng

Năm 1871 Rayleigh đã thiết lập phương trình về sự phân tán ánh sáng cho các hệ phân tán gồm các hạt hình cầu, không dẫn điện và có bán kính $r \leq 0,1\lambda$ với nồng độ hạt nhỏ (với số hạt trong một đơn vị thể tích là nhỏ).

$$I_{pt} = 24.\pi^3 \left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2} \right)^2 \frac{\gamma . v^2}{\lambda^4} I_0 \qquad \text{(III.1)}.$$

Trong đó: I_{pt} là cường độ ánh sáng phân tán bởi một đơn vị thể tích của hệ.

n_1, n_2 là chiết suất của pha phân tán và môi trường phân tán.

γ là nồng độ hạt của hệ

v là thể tích của hạt

λ là bước sóng ánh sáng.

I_0 là cường độ ánh sáng tới.

Từ phương trình Rayleigh cho thấy:

a. Sự phân tán ánh sáng phụ thuộc vào chiết suất

Nếu chiết suất của pha phân tán và môi trường phân tán xấp xỉ nhau thì $n_1^2 - n_0^2 \approx 0$, nên $I_{pt} = 0$, coi như không có sự phân tán. Ví dụ: keo glyxerin trong CCl_4 có xà phòng

làm bền, trong suốt. Các keo sunfua kim loại, do pha phân tán và môi trường phân tán có chiết suất khác nhau nhiều, nên sự phân tán ánh sáng trong các hệ này mạnh, ta thấy chúng rất đục.

b. Sự phân tán tỷ lệ với nồng độ hạt.

c. Sự phân tán tỷ lệ thuận với $\gamma.v^2$.

Đối với các dung dịch keo có nồng độ khối lượng không đổi ($\gamma.v$ = const) thì sự phân tán chỉ tỷ lệ với thể tích v của hạt. Đối với các dung dịch thực v quá nhỏ nên $I_{pt} \approx 0$. Dung dịch thực không phân tán ánh sáng.

d. Cường độ ánh sáng phụ thuộc mạnh vào bước sóng ánh sáng.

Ánh sáng có bước sóng nhỏ như các ánh sáng xanh bị phân tán mạnh hơn nhiều so với ánh sáng có bước sóng lớn như ánh sáng vàng, da cam, đỏ. Chính vì thế mà bầu trời và nước biển có màu xanh lơ - đó là màu xanh của các tia sáng có bước sóng ngắn bị phân tán trong khí quyển và nước biển. Bầu trời lúc bình minh và hoàng hôn có màu hồng là do ở thời gian này chúng ta chỉ nhìn thấy ánh sáng mặt trời có bước sóng dài chiếu ngang qua bầu trời.

Dựa vào các tính chất trên của hệ phân tán, trong giao thông vận tải người ta sử dụng các đèn báo nguy hiểm thường là đèn đỏ để tránh sự phân tán ánh sáng.

III.2. SỰ HẤP THỤ ÁNH SÁNG

1. Định luật Lambert - Beer (Lambe - Bia)

Năm 1760 Lambert nghiên cứu sự phụ thuộc của cường

độ ánh sáng sau khi đi qua một môi trường nào đó và đã thiết lập được định luật theo công thức sau:

$$I = I_0 . e^{-k.l} \qquad (III.2)$$

Trong đó: I_0, I là cường độ của ánh sáng tới và ánh sáng ló,

k là hệ số hấp thụ dung dịch,

l là độ dày của môi trường nghiên cứu.

Sau đó, Beer đã xác định được rằng , hệ số hấp thụ đối với dung dịch có dung môi trong suốt không màu tỷ lệ thuận với nồng độ mol của dung dịch, tức là k =K.C. Cho nên:

$$I = I_0 . e^{-K.C.l} \qquad (III.3)$$

Trong đó: K là hệ số hấp thụ mol,

C là nồng độ mol của dung dịch.

Biểu thức (III.3) là biểu thức của định luật Lambert - Beer. Nó có thể được viết dưới dạng logarit:

$$\ln \frac{I_0}{I} = K.C.l \qquad (III.4)$$

Đại lượng $\ln \frac{I_0}{I}$ được gọi là mật độ quang học của dung dịch và kí hiệu là E. Khi đó ta có:

$$E = K.C .l \qquad (III.5)$$

Từ biểu thức (III.5) ta thấy, khi C = 1, l = 1 thì E = K. Vậy hệ số hấp thụ mol bằng mật độ quang học của dung dịch khi nồng độ mol và bề dày của lớp dung dịch bằng đơn vị. Hệ số hấp thụ mol phụ thuộc vào bản chất của hệ phân tán, vào nhiệt độ và bước sóng của ánh sáng.

Định luật Lambert - Beer được áp dụng cho dung dịch

thực và các dung dịch keo có nồng độ C và bề dày l của lớp dung dịch nhỏ.

Độ lớn của hạt pha phân tán không được biểu thị trong phương trình Lambert - Beer, nên mới trông qua ta thấy hình như độ phân tán của sol không ảnh hưởng đến khả năng hấp thụ ánh sáng của hệ. Thực ra, ảnh hưởng độ lớn của hạt keo đến khả năng hấp thụ ánh sáng là gián tiếp qua sự phân tán ánh sáng. Ánh sáng trắng qua hệ mất đi một phần các bức xạ (các bức xạ có bước sóng ngắn) do hiện tượng phân tán ánh sáng, khiến cho người quan sát tưởng đó là hấp thụ. Trường hợp này được gọi là sự hấp thụ giả. Trong trường hợp này biểu thức của định luật Lambert - Beer cần được bổ chính bằng một hàm của kích thước hạt f(r). Biểu thức (III.3) bây giờ có dạng:

$$I = I_0.\exp.\{-[K + f(r)].C.l\} \qquad (III.6)$$

2. Màu sắc của dung dịch keo

Màu sắc của dung dịch keo phụ thuộc vào nhiều yếu tố: bản chất của chất phân tán và môi trường phân tán, nồng độ, hình dạng hạt, bước sóng ánh sáng, góc nhìn... Ánh sáng trắng là tập hợp của nhiều ánh sáng đơn sắc với bước sóng khác nhau. Do sự phân tán và hấp thụ ánh sáng của hệ keo mà ánh sáng tới mắt chúng ta sẽ có sự trội hơn của ánh sáng nào đó, nghĩa là hệ keo có màu sắc. Thí dụ: hồng ngọc có màu đỏ, bích ngọc có màu xanh.

Dung dịch keo asen sunfua với bề dày 1 cm, thậm chí với nồng độ rất nhỏ (một phần As_2S_3 trong 8.10^5 phần nước) có màu vàng, còn dung dịch keo vàng kim loại với nồng độ nhỏ (một phần Au trong 10^8 phần nước) có màu đỏ. Nhìn chung, màu sắc của sol kim loại là phức tạp. Nguyên nhân

là do sol kim loại vừa hấp thụ mạnh ánh sáng lại vừa phân tán mạnh ánh sáng.

III.3. CÁC PHƯƠNG PHÁP QUANG HỌC NGHIÊN CỨU HỆ KEO

Bằng phương pháp hiển vi thường,người ta chỉ phân biệt được một khoảng cách tối thiểu giữa hai điểm vào khoảng một nửa bước sóng của bức xạ sử dụng. Nếu là ánh sáng nhìn thấy thì khoảng cách đó là khoảng 2000Å trở lên. Do đó ta không thể quan sát được hạt keo có kích thước từ 10Å đến 1000Å.

Nếu dùng tia Roentgen (Rơn ghen) hoặc phương pháp hiển vi điện tử với bước sóng ngắn từ 1000Å đến vài Å thì ngoài việc nhìn thấy nó ta còn có thể nghiên cứu được cấu trúc của hạt keo.

Dựa vào tính chất quang học của hệ keo, đặc biệt là sự phân tán ánh sáng người ta đã thiết lập được các phương trình nghiên cứu hệ keo.

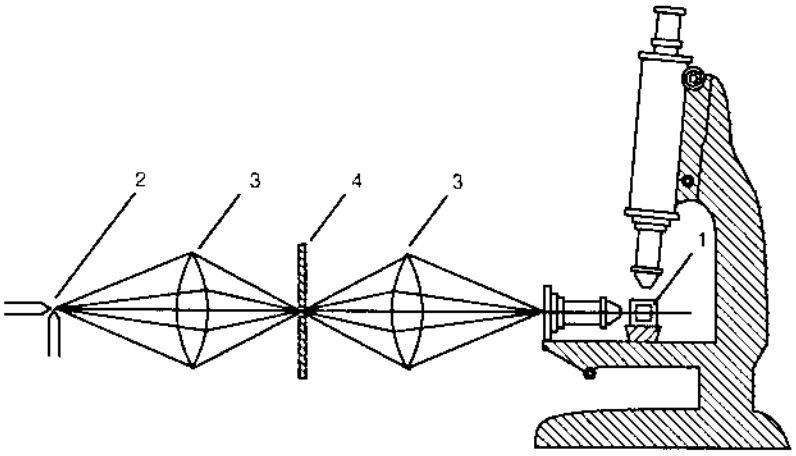
1. Phương pháp siêu hiển vi

Phương pháp siêu hiển vi thường là quan sát vật thể bằng cách thu vào thị kính ánh sáng tới sau khi bị hấp thụ và phản xạ một phần bởi vật thể quan sát. Trong thị trường ta thấy hiện lên vật thể tối trên nền sáng.

Vào năm 1903, Zicdentoff (Dic đen tốp)và Zigmondi (Dic môn đi) đã phát minh ra phương pháp kính siêu hiển vi. Hình III.2 là sơ đồ kính siêu hiển vi.

Trong phương pháp siêu hiển vi, người ta chiếu ánh sáng vào vật thể (hạt keo) và thu vào thị kính ánh sáng phân tán theo phương vuông góc với phương tới. Như vậy,

ta thấy vật thể trong thị trường là vật sáng trên nền tối.



Hình III.2. Sơ đồ kính siêu hiển vi

Do sự tương phản sáng tối mà ta có thể thấy được các hạt keo là những chấm sáng. Bằng phương pháp này, chúng ta không thể biết gì về kích thước, hình dạng cũng như màu sắc của hạt mà chỉ có thể đếm được số hạt trung bình trong một thể tích xác định của dung dịch keo.

Khi biết khối lượng của pha phân tán trong một lít dung dịch, có thể tính được khối lượng của các hạt trong đơn vị thể tích nghiên cứu:

$$m = n. v. \rho \qquad \text{(III.7)}$$

Trong đó: m là khối lượng của pha phân tán có trong thể tích dung dịch nghiên cứu.

n là số hạt đếm được trong thể tích đó.

v là thể tích của một hạt.

ρ là khối lượng riêng của pha phân tán.

Từ (III .7), ta dễ dàng tính được thể tích của một hạt:

$$v = \frac{m}{n.\rho} \qquad \text{(III.8)}$$

Nếu hạt keo có dạng hình cầu, khi biết thể tích có thể xác định được bán kính r của hạt.

$$v = \frac{4}{3}\pi r^3 = \frac{m}{n.\rho}$$

Từ đây ta có:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3m}{4\pi n\rho}} \qquad \text{(III.9)}$$

Nếu hạt có dạng hình lập phương thì có thể tìm được cạnh l của nó:

$$l = \sqrt[3]{v} = \sqrt[3]{\frac{m}{n.\rho}} \qquad \text{(III.10)}$$

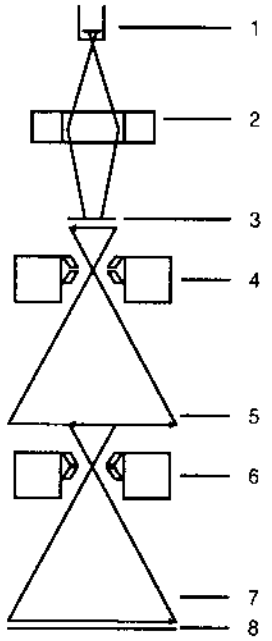
Trong những năm gần đây, người ta đã thiết kế ra kính siêu hiển vi dòng thay cho kính siêu hiển vi thông thường. Kính siêu hiển vi dòng đã giúp cho đếm hạt chính xác và nhanh hơn (thay cuvet đựng dung dịch keo bằng một cuvet có rãnh và cho dung dịch chảy qua rãnh với tốc độ nhất định).

2. Phương pháp hiển vi electron

Ngày nay, kính hiển vi electron được sử dụng rộng rãi như một công cụ hữu hiệu để nghiên cứu cấu trúc bề mặt của vật. Trong phương pháp này người ta thay thế ánh sáng thường bằng một chùm electron nhanh có bước sóng 0,02Å - 0,05Å, xấp xỉ kích thước của nguyên tử. Do đó, khả năng

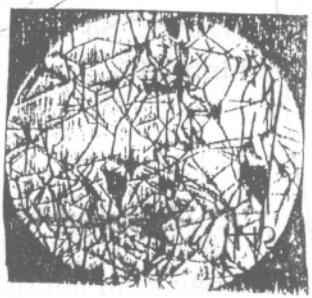
phân chiết của máy có thể đạt từ 5 đến 10Å. Hình ảnh của vật thu được trên màn huỳnh quang có thể chụp ảnh và phóng lên được. Sơ đồ đường đi của chùm electron được mô tả trên hình III.3.

1. Nguồn tia electron nhanh.
2. Thấu kính hội tụ
3. Vật quan sát
4. Vật kính
5. Kính ảnh trung gian
6. Thị kính
7. Hình ảnh
8. Kính ảnh



Hình III.3. Sơ đồ đường đi của chùm electron trong kính hiển vi electron

Nhờ kính hiển vi electron mà ta có thể nhìn thấy những hạt cực kỳ nhỏ với mọi đặc điểm về hình dạng, kích thước. Tuy vậy, ứng dụng của phương pháp có phần nào còn hạn chế bởi những yêu cầu nghiêm ngặt về kỹ thuật như: trong ống kính quan sát phải giữ có độ chân không cao, vật quan sát phải sấy thật kỹ, các mẫu phải thật mỏng để tránh sự tương tác của chùm electron với mẫu vật. Trên hình III.4 là một số hình ảnh được chụp bằng kính hiển vi electron.



Bề mặt lá nhôm đánh bóng Bề mặt kẽm oxit

Hình III.4. Ảnh chụp bằng kính hiển vi electron

3. Phương pháp đo độ đục

Phương pháp đo độ đục dựa trên sự phân tán ánh sáng của các dung dịch keo. Xác định cường độ của ánh sáng phân tán bởi hệ keo, từ đó xác định kích thước hạt và nồng độ của hệ. Bằng phương pháp này cũng có thể nghiên cứu được hiện tượng keo tụ của dung dịch keo.

Cơ sở định lượng của phương pháp là biểu thức của định luật phân tán ánh sáng của Rayleigh:

$$I_{pt} = k.\gamma.v^2.I_0 = k.\gamma.v.v.I_0 = k.v.C.I_0 \qquad (III.11)$$

Trong đó: $C = \gamma.v$ là nồng độ thể tích của pha phân tán.

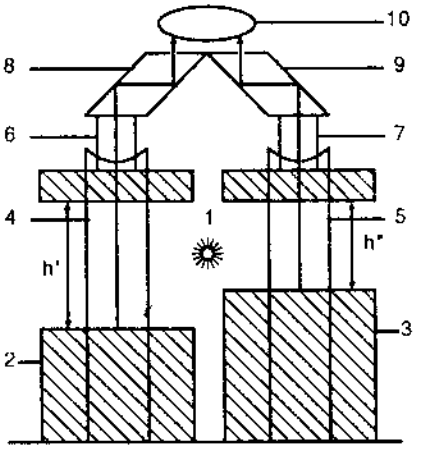
Việc xác định giá trị tuyệt đối cường độ ánh sáng tới I_0 và ánh sáng phân tán I_{pt} đòi hỏi thiết bị phức tạp và ánh sáng đơn sắc. Do đó, người ta thường sử dụng phương pháp tương đối. Theo phương pháp này, người ta so sánh sự phân tán ánh sáng của dung dịch keo nghiên cứu với sự phân tán

ánh sáng của dung dịch chuẩn có kích thước hạt đã biết. Điều kiện để áp dụng phương pháp này là nồng độ thể tích của hai dung dịch phải bằng nhau, nghĩa là:

$$\gamma_1 . v_1 = \gamma_2 . v_2 = C$$

Dụng cụ đo lường theo phương pháp này được gọi là đục kế. Hình III.5 là sơ đồ đục kế bằng mắt Kleinmann (Clêi man).

1. Nguồn sáng.
2, 3. Khe hở
4, 5. Ống hình trụ bằng thủy tinh đựng dung dịch.
6, 7. Các ống hình trụ
8, 9. Các lăng kính
10. Thị kính



Hình III.5. Sơ đồ đục kế Kleinmann

Đục kế gồm có 2 ống thủy tinh hình trụ giống hệt nhau, một ống đựng dung dịch keo nghiên cứu, còn ống kia đựng dung dịch chuẩn. Cho một chùm ánh sáng mạnh chiếu ngang vào 2 ống, khi đó ta quan sát thấy hiện tượng Tyndall. Chiều cao của cột dung dịch bị chiếu sáng được điều chỉnh bằng các màn chắn A. Ở một chiều cao nào đó của các màn, hai dung dịch phân tán một lượng ánh sáng như nhau. Khi đó trên thị kính B quan sát thấy 2 phần ánh sáng đều nhau. Với điều kiện như vậy, ta có:

$$k.v_1.C.I_0.h_1 = k.\ v_2.C.I_0.h_2 \qquad \text{(III.12)}$$

Trong đó, h_1, h_2 là chiều cao của cột dung dịch trong các ống hình trụ tương ứng.

Từ (III.12) ta có

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{h_2}{h_1} \qquad \text{(III.13)}$$

Từ đây, ta có thể tìm được thể tích của hạt trong dung dịch nghiên cứu khi biết được thể tích của hạt trong dung dịch chuẩn:

$$v_1 = v_2 \frac{h_2}{h_1} \qquad \text{(III. 14)}$$

Cuối cùng ta dễ dàng thấy rằng, có thể sử dụng đục kế để xác định nồng độ của pha phân tán trong hệ với điều kiện là các hạt của pha phân tán trong hai dung dịch phải có cùng kích thước và có cùng bản chất. Khi đó việc tính toán dựa vào công thức:

$$C_1 = C_2.\ \frac{h_2}{h_1} \qquad \text{(III.15)}$$

Cần lưu ý rằng, các phương pháp xác định kích thước và hình dạng hạt keo dựa trên sự phân tán ánh sáng chỉ được áp dụng cho sol không màu và hệ là đơn phân tán.

Ngoài đục kế dùng mắt thường, gần đây người ta còn dùng rộng rãi đục kế bằng tế bào quang điện, dựa trên cơ sở cường độ ánh sáng phân tán từ dung dịch chuẩn và dung dịch nghiên cứu tỉ lệ thuận với cường độ i của các dòng quang điện:

$$\frac{I_{pt(1)}}{I_{pt(2)}} = \frac{i_1}{i_2}$$

từ đó ta có: $$\frac{v_1}{v_2} = \frac{i_1}{i_2} \quad \text{(III.16)}$$

và $$\frac{C_1}{C_2} = \frac{i_1}{i_2} \quad \text{(III.17)}$$

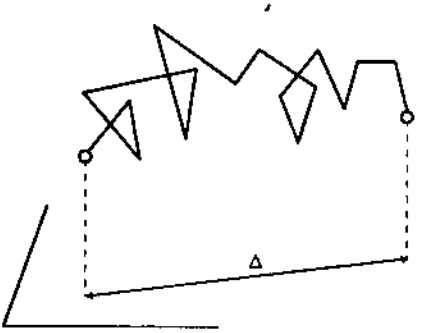
B. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CỦA CÁC HỆ KEO

III.4. CHUYỂN ĐỘNG BROWN (BRAO)

Chuyển động nhiệt của các hạt pha phân tán trong hệ keo cũng như các hệ vi dị thể gọi là chuyển động Brown. Chuyển động Brown diễn ra không ngừng, không phụ thuộc vào các nguồn năng lượng bên ngoài và chuyển động càng mạnh khi nhiệt độ càng cao.

Chuyển động Brown được phát hiện năm 1827 do nhà sinh vật học người Anh Robert Brown nhưng lúc đó chưa có sự giải thích thoả đáng. Mãi đến năm 1888 - 1900 Gouy (Guy) và Exner (Exnơ) mới đưa ra được lời giải đáp trên cơ sở giả thuyết chuyển động Brown là kết quả chuyển động nhiệt. Các phân tử của môi trường phân tán trong chuyển động nhiệt va chạm với các hạt keo một cách hỗn độn làm cho các hạt keo chuyển động. Nếu hạt keo có kích thước đủ nhỏ thì các va chạm không đồng đều từ các hướng khác nhau của các phân tử môi trường, làm cho hạt nhận được các xung lực khác nhau và chuyển động theo một quỹ đạo xác định. Khi kích thước và khối lượng hạt lớn làm tăng quán tính, xác suất triệt tiêu các va chạm tăng dẫn đến làm cho các hạt chỉ dao động quanh vị trí cân bằng hoặc đứng

yên (không có chuyển động Brown). Các hạt keo nhận được một số va chạm cực lớn từ các phân tử môi trường nên nó thay đổi hướng và tốc độ liên tục tới 10^{20} lần trong một giây. Vì vậy ta không thể xác định được đường đi thực của hạt keo, nhưng dễ dàng xác định được khoảng cách trung bình mà hạt dịch chuyển trong một đơn vị thời gian. Dưới kính hiển vi hoặc siêu hiển vi ta có thể đánh dấu được vị trí của hạt sau những khoảng thời gian bằng nhau. Sự chuyển động của các hạt từ vị trí này sang vị trí khác có thể biểu thị bằng các đoạn thẳng là hình chiếu của quỹ đạo chuyển động dích dắc của hạt trên mặt phẳng (Hình III.6)



Hình III.6. Sơ đồ chuyển động Brown của hạt keo

Trên thực tế chúng ta quan tâm đến sự chuyển dịch của hạt theo một hướng xác định nào đó (hướng x chẳng hạn), đó là sự chuyển động trung bình của hạt theo hướng nghiên cứu. Tuy nhiên, xác suất chuyển dịch của hạt theo các hướng khác nhau là như nhau, nên độ chuyển dịch trung bình cộng bằng 0. Vì vậy, thay cho đại lượng độ dịch chuyển trung bình chúng ta phải lấy độ dịch chuyển bình phương trung bình. Các hình chiếu của độ dịch chuyển theo phương x được xác định sau mỗi khoảng thời gian như nhau và độ dịch chuyển bình phương trung bình được tính theo biểu thức:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + ... + \Delta_n^2}{n}} \qquad \text{(III.18)}$$

Trong đó: $\bar{\Delta}$: độ dịch chuyển bình phương trung bình.

Δ_1 , Δ_2 , Δ_3... hình chiếu độ dịch chuyển theo phương x.

n: là số hình chiếu

Lý thuyết của chuyển động Brown đã được Einstein (Anh stanh) và Smoluchowski (Smô lu khốp ski) nghiên cứu và kết quả thực nghiệm của Perrin (Pơ ranh) và Svedberg (Svét be) khẳng định là đúng. Phương trình cơ bản do Einstein và Smoluchowski (1906) đưa ra là:

Trong đó: $$\bar{\Delta}x = \sqrt{\frac{R.T}{N} \cdot \frac{2t}{6.\pi.\eta.r}} = \sqrt{\frac{k.T.t}{3.\pi.\eta.r}} \qquad \text{(III.19)}$$

Trong đó: $\bar{\Delta}x$: độ dịch chuyển trung bình của hạt theo hướng x (m).

t: khoảng thời gian giữa hai lần đo (giây).

r: bán kính của hạt. (m).

η: độ nhớt của chất lỏng. (N.giây/m^2).

N: số Avogadro.

R: hằng số khí.

T: nhiệt độ tuyệt đối.

k: hằng số Boltzmann.

III.5. SỰ KHUẾCH TÁN TRONG DUNG DỊCH KEO

Khuếch tán là quá trình tự diễn biến trong hệ dưới tác dụng của chuyển động nhiệt để san bằng nồng độ của các phân tử, ion hoặc các hạt keo. Sự khuếch tán là bất thuận nghịch nó diễn ra cho tới khi nồng độ được san bằng hoàn

toàn. Nghĩa là khi entropi của hệ đạt giá trị cực đại.

Khi có sự chênh lệch nồng độ theo một phương x nào đó, ta nói tồn tại một gradien nồng độ theo phương đó. Nó chính là biến thiên nồng độ trên một đơn vị khoảng cách, nó quyết định tốc độ và hướng của quá trình khuếch tán.

1. Định luật khuếch tán thứ nhất của Fick

Sự vận chuyển vật chất do sự khuếch tán về hình thức nó giống như truyền nhiệt hoặc truyền điện. Xuất phát từ sự tương đồng đó, năm 1855 Fick đã đưa ra định luật thứ nhất của sự khuếch tán. Định luật này áp dụng cho trường hợp khuếch tán ổn định, nghĩa là ứng với gradien nồng độ không đổi.

Theo định luật này thì lượng chất khuếch tán qua tiết diện thẳng tỉ lệ với gradien nồng độ, với tiết diện thẳng các hạt đi qua và thời gian khuếch tán:

$$dm = - D\frac{dC}{dx}.S.dt \qquad \text{(III.20)}$$

Trong đó: dm: là lượng chất khuếch tán qua diện tích S sau khoảng thời gian dt.

D: hệ số khuếch tán.

$\frac{dC}{dx}$: là gradien nồng độ theo phương x.

Hệ số khuếch tán D phụ thuộc vào tính chất của hạt khuếch tán và môi trường.

Dấu trừ được đặt ở vế phải của phương trình (III.20) là do sự khuếch tán xảy ra về phía nồng độ giảm, nghĩa là $\frac{dC}{dx}$ có giá trị âm, để dm luôn dương.

Định luật Fick thứ nhất có thể được trình bày dưới dạng mật độ dòng khuếch tán i_k, đó là lượng chất chuyển qua một đơn vị diện tích trong một đơn vị thời gian:

$$i_k = \frac{dm}{Sdt} = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{(III.21)}$$

Nếu tạo điều kiện để gradien nồng độ không phụ thuộc vào thời gian, trong hệ sẽ thiết lập trạng thái dừng, khi đó ta có:

$$m = -D\frac{dC}{dx}St \qquad \text{(III.22)}$$

Nếu lấy $\frac{dC}{dx} = -1$, $S = 1$, $t = 1$

ta có $$m = D \qquad \text{(III.23)}$$

Như vậy, hệ số khuếch tán bằng lượng chất khuếch tán qua một đơn vị bề mặt ($1cm^2$) trong một đơn vị thời gian (1giây) khi gradien nồng độ bằng đơn vị. Thứ nguyên của hệ số khuếch tán được xác định theo (III.22) như sau:

$$D = -\frac{mdx}{S.t.dC} = \frac{mol.m^3.m}{m^2.s.mol} = m^2.s^{-1}.$$

Chú ý: đối với hệ phân tán keo hoặc hệ vi dị thể, người ta thường lấy một ngày đêm (24giờ) làm đơn vị thời gian thay cho giây, vì tốc độ khuếch tán của những hệ này rất nhỏ.

Hệ số khuếch tán D phụ thuộc vào tính chất các hạt của pha phân tán, môi trường phân tán và nhiệt độ.

Bây giờ chúng ta hãy thiết lập biểu thức của định luật Fick thứ nhất.

Xét một ống với diện tích tiết diện S (hình III.7) chứa

dung dịch có nồng độ giảm đều từ trái qua phải. Lấy một lớp của ống với chiều dày dx được giới hạn bởi 2 tiết diện song song S_1 và S_2. C_1 và C_2 là nồng độ dung dịch. π_1 và π_2 là áp suất thẩm thấu tại x_1 và x_2. Rõ ràng là $C_1 > C_2$ và $\pi_1 > \pi_2$. Sự khuếch tán gây ra bởi chuyển động nhiệt nên các hạt chuyển độngvới vận tốc khác nhau và theo hướng khác nhau. Tuy nhiên, về tổng thể khuếch tán là một dòng có hướng với vận tốc hiệu dụng u nào đó, các hạt chuyển động với vận tốc không đổi khi lực f tác dụng lên mỗi hạt cân bằng với lực ma sát ngược hướng f_{ms}.

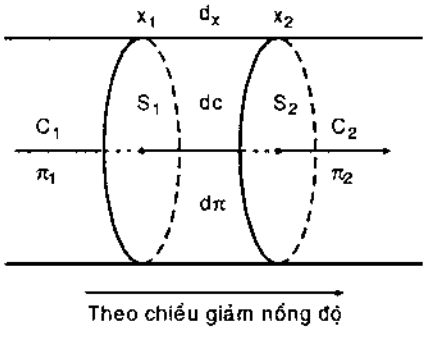
Lực tác dụng lên các hạt trong lớp mỏng dx dung dịch là:

$$F = - S.d\pi \qquad (III.24)$$

Ở đây:

$d\pi$ là biến thiên vô cùng nhỏ của áp suất thẩm thấu gây ra trên bề mặt diện tích S.

Dấu (-) đặt ở vế phải là do lực tác dụng theo hướng giảm áp suất thẩm thấu.



Hình III.7. Sơ đồ khuếch tán

Từ (III.24) cho thấy lực tác dụng lên mỗi hạt sẽ là:

$$f = \frac{F}{n}$$

Trong đó: n: là số hạt trong lớp dung dịch có thể tích S.dx, nghĩa là: $n = C.S.dx.N$

Ở đây: C là nồng độ dung dịch, N là số Avogadro.

Như vậy ta có:

$$f = -\frac{d\pi}{C.N.dx} \qquad (III.25)$$

Lực ma sát mà hạt phải chịu khi chuyển động với vận tốc u là:

$$f_{ms} = B.\ u \qquad (III.26)$$

Trong đó: B là hệ số ma sát mà đối với các hạt hình cầu, bán kính r, chuyển động trong môi trường có độ nhớt η sẽ được tính bằng công thức của Stokes (Stúc):

$$B = 6.\eta.\pi.r. \qquad (III.27)$$

Khi có sự cân bằng lực thì:

$$B.u = -\frac{d\pi}{C.N.dx}$$

Mặt khác, theo định luật VantHoff về áp suất thẩm thấu thì $d\pi = -RTdC$, nên :

$$B.u = \frac{R.T.dC}{C.N.dx}$$

hay

$$u.C = \frac{R.T}{N.B}.\frac{dC}{dx} = \frac{k.T}{B}.\frac{dC}{dx}$$

Ở đây: $k = \frac{R}{N}$ là hằng số Boltzmann

Vận tốc của hạt: $u = \frac{dx}{dt}$, còn nồng độ: $C = \frac{dm}{dV} = \frac{dm}{S.dx}$

cho nên tích $u.C = \frac{dm}{S.dt}$ chính là mật độ dòng khuếch tán i_k như chúng ta đã nói ở trên. Vì vậy, ta có:

$$i_k = -\frac{k.T}{B}\cdot\frac{dC}{dx} = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{(III.28)}$$

Ở đây: $\frac{k.T}{B} = D$ chính là phương trình Einstein về hệ số khuếch tán. Như vậy, chúng ta đã đi tới biểu thức của định luật Fick thứ nhất:

$$i_k = -D\frac{dC}{dx} \qquad \text{(III.29)}$$

Từ đây, chúng ta cũng có thể tìm thấy biểu thức (III.19) liên hệ giữa độ dịch chuyển $\bar{\Delta}$ với bán kính r của hạt và độ nhớt của môi trường η.

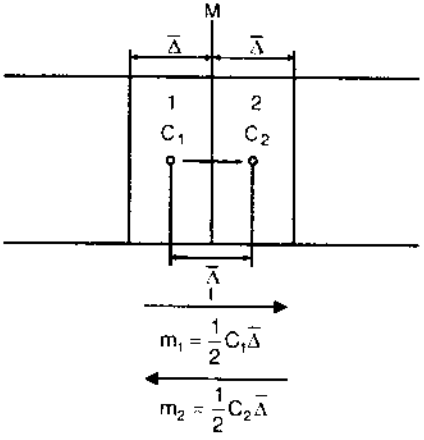
Trở lại với ống dung dịch và lấy 2 lớp mỏng dung dịch, trong đó nồng độ tương ứng ở mỗi lớp là C_1 và C_2 (hình III.8).

Gọi thời gian ứng với $\bar{\Delta}$ là Δt.Sự dịch chuyển các hạt theo phương x về hai phía phải và trái có xác suất như nhau. Lượng chất đi qua mặt phẳng AB từ trái sang phải là:

$$m_1 = \frac{C_1.\bar{\Delta}.S}{2}$$

và từ phải qua trái:

$$m_2 = \frac{C_2.\bar{\Delta}.S}{2}$$



Hình III.8. Quan hệ giữa $\bar{\Delta}$ là D

Hướng khuếch tán là từ trái sang phải theo chiều giảm nồng độ, cho nên lượng chất khuếch tán qua mặt phẳng AB là:

$$m = m_1 - m_2 = \frac{(C_1 - C_2).\bar{\Delta}.S}{2}$$

Mặt khác $$\frac{C_1 - C_2}{\bar{\Delta}} = -\frac{dC}{dx},$$

cho nên $$m = -\frac{\bar{\Delta}^2.S}{2}.\frac{dC}{dx} \qquad \text{(III.30)}$$

Theo định luật Fick thứ nhất:

$$m = -D.S.t.\frac{dC}{dx} \qquad \text{(III.31)}$$

Từ (III.30) và (III.31) rút ra:

$$\frac{\bar{\Delta}^2}{2} = D.t.$$

Suy ra: $$\bar{\Delta} = \sqrt{2D.t}$$

với các hạt khuếch tán có dạng hình cầu $D = \frac{k.T}{6.\pi.\eta.r}$, ta có:

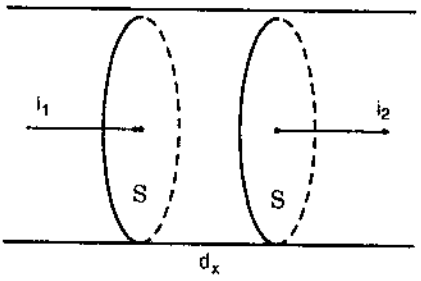
$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{k.T.t}{3.\pi.\eta.r}} \qquad \text{(III.32)}$$

Phương trình (III. 32) chính là phương trình Einstein - Smoluchowski

2. Định luật khuếch tán thứ 2 của Fick

Khi gradien nồng độ biến đổi thì ta có trường hợp

khuếch tán không ổn định. Nồng độ dung dịch là hàm số của tọa độ và thời gian. Mật độ dòng khuếch tán i_k vì thế cũng thay đổi. Trên hình III.9 cho biết lượng chất đi vào thể tích lớp dung dịch trong thời gian dt là: i_1.S.dt và lượng chất đi ra khỏi thể tích lớp dung dịch đó trong thời gian dt là: i_2.S.dt.



Hình III.9. Khuếch tán không ổn định

Lượng chất biến thiên trong lớp dung dịch đó là:

$$dm = (i_1 - i_2).S.dt = - di.S.dt$$

Mặt khác, biến thiên lượng chất trong thể tích S.dx ứng với biến thiên nồng độ dC là:

$$dm = S.\ dx.dC$$

Từ đây suy ra:

$$- di.S.dt = S.dx.dC$$

Rút ra:
$$\frac{di}{dx} = - \frac{dC}{dt} \qquad \text{(III.33)}$$

Từ định luật Fick thứ nhất ta có:

$$\frac{di}{dx} = -D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad \text{(III.34)}$$

Từ (III.33) và (III.34) ta được:

$$\frac{dC}{dt} = D\frac{d^2C}{dx^2} \qquad \text{(III.35)}$$

Điều kiện của sự khuếch tán ổn định là:

$$\frac{dC}{dt} = 0$$

hay $$\frac{dC}{dx} = \text{const.}$$

Nếu xét sự khuếch tán theo cả 3 hướng x, y, z ta có:

$$\frac{dC}{dt} = D\left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}\right) \qquad \text{(III.36)}$$

(III.36) là biểu thức toán học biểu diễn định luật thứ 2 về sự khuếch tán của Fick. Biểu thức này có thể viết dưới dạng khác:

$$\frac{dC}{dt} = D.\nabla^2.C \qquad \text{(III.37)}$$

$$\nabla^2 = \left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$$

gọi là toán tử Laplace (La pờ las).

3. Phương pháp thực nghiệm xác định hệ số khuếch tán

Các phương pháp xác định hệ số khuếch tán D đều dựa trên nguyên tắc chung là cho dung dịch tiếp xúc với dung môi sao cho giữa chúng có một ranh giới ngăn cách rõ rệt. Để tiến hành phép đo, đặt hệ đứng yên ở nhiệt độ không đổi và trong điều kiện hoàn toàn không có rung động và đối lưu. Sau khoảng thời gian xác định, đo lại nồng độ dung dịch tại các lớp tính từ ranh giới phân cách và xa dần vào dung dịch. Khi xác định nồng độ được áp dụng bằng một trong các phương pháp: so màu, đo độ hấp thụ ánh sáng hoặc chiết suất... Từ đó tính ra D.

Khi xác định được hệ số khuếch tán D và độ nhớt η của dung dịch từ phương trình Einstein:

$$D = \frac{kT}{6\pi.\eta.r} \qquad \text{(III.38)}$$

có thể tính được bán kính r của hạt:

$$r = \frac{kT}{6\pi.\eta.D} \qquad \text{(III. 39)}$$

và khối lượng mol hạt của pha phân tán:

$$M = \frac{4}{3}\pi\rho.r^3.N \qquad \text{(III. 40)}$$

Trong đó: ρ là khối lượng riêng của pha phân tán.

Từ phương trình (III. 38) ta thấy hệ số khuếch tán D tỉ lệ thuận với nhiệt độ T, tỉ lệ nghịch với độ nhớt η và bán kính r của hạt. Vì kích thước của hạt keo lớn hơn kích thước phân tử rất nhiều, nên các dung dịch keo có hệ số khuếch tán rất nhỏ. Điều này khiến Graham đã tưởng lầm rằng trong hệ keo không có sự khuếch tán.

III.6. ÁP SUẤT THẨM THẤU CỦA DUNG DỊCH KEO

Như chúng ta đã biết, khi nghiên cứu về dung dịch thì thẩm thấu là sự khuếch tán một chiều của các phần tử dung môi qua màng bán thấm theo chiều hướng làm giảm nồng độ dung dịch. Nói một cách rộng hơn thì sự thẩm thấu chính là sự khuếch tán chất tan và dung môi đưa đến sự san bằng nồng độ trong toàn thể tích của hệ. Các dung dịch thực có áp suất thẩm thấu tuân theo định luật Van' tHoff:

$$\pi = C.R.T \qquad \text{(III.41)}$$

Trong đó: π là áp suất thẩm thấu.

C là nồng độ tính bằng mol/*l*.

R là hằng số khí lý tưởng.

T là nhiệt độ Kelvin (Ken vanh).

Định luật VantHoff về áp suất thẩm thấu hoàn toàn có thể áp dụng cho các dung dịch keo có nồng độ thấp (loãng). Trong trường hợp này nồng độ C được hiểu là số mol hạt keo trong 1 lít dung dịch keo:

$$C = \frac{\gamma}{N}$$

Trong đó: γ là nồng độ hạt (số hạt trong 1 lít dung dịch)

N là số Avogadro.

Như vậy áp suất thẩm thấu của dung dịch keo là:

$$\pi = \frac{\gamma}{N}.R.T$$

hay
$$\pi = k.T.\gamma \qquad \text{(III. 42)}$$

Từ phương trình (III.42) cho biết áp suất thẩm thấu của dung dịch keo chỉ phụ thuộc vào số hạt chứ không phụ thuộc vào bản chất và kích thước của hạt keo. Điều này cũng giải thích vì sao áp suất thẩm thấu của dung dịch keo lại nhỏ hơn nhiều so với áp suất thẩm thấu của dung dịch thực có cùng nồng độ khối lượng.

Ví dụ: áp suất thẩm thấu của sol vàng kim loại 1% với hạt có kích thước 0,01 μm, nhỏ hơn 20 lần so với áp suất thẩm thấu của dung dịch đường mía 1% ở cùng điều kiện.

Khác với dung dịch thực, dung dịch keo lỏng kém bền, kích thước của hạt luôn thay đổi. Đặc biệt khi chịu ảnh hưởng tác dụng của các yếu tố bên ngoài, các hạt keo có thể

kết lại thành hạt lớn hơn hoặc tách ra thành các hạt nhỏ hơn. Điều đó làm cho nồng độ hạt của dung dịch keo thay đổi và do đó áp suất thẩm thấu cũng thay đổi.

Do những nguyên nhân trên mà phương pháp đo áp suất thẩm thấu không áp dụng được để xác định kích thước và khối lượng hạt keo. Mặt khác sự có mặt của chất điện ly (chất ổn định) trong dung dịch keo cũng được thể hiện trong giá trị đo được của áp suất thẩm thấu và vì vậy giá trị đó không phải là giá trị thực cuả dung dịch keo.

III.7. SỰ SA LẮNG TRONG CÁC HỆ KEO

1. Cân bằng sa lắng

Trong khi xét về khuếch tán, chúng ta chưa để ý đến lực trọng trường. Các hệ keo có các hạt tương đối lớn, dưới tác dụng của lực hút trái đất làm chúng bị sa lắng (kết tủa). Nếu như các hạt chất phân tán đủ lớn, đủ nặng thì sau một thời gian tất cả chúng bị kết tủa hết (đối với các hệ phân tán thô). Đối với các hệ có độ phân tán cao hơn (có hạt nhỏ hơn) sẽ tồn tại sự phân bố cân bằng theo độ cao.

Xét một hệ phân tán, trong đó các hạt phân tán có khối lượng hiệu dụng m. Khối lượng của hạt trong môi trường được hiểu là khối lượng tương đối của hạt khi có lực đẩy Archimede (Ác si mét):

$$m = v(\rho - \rho_0) \qquad \text{(III. 43)}$$

Trong đó: v là thể tích của hạt.

ρ, ρ_0 là khối lượng riêng của hạt và của môi trường.

Trong dung dịch mỗi hạt chịu một lực hút của trọng trường sẽ sa lắng với vận tốc u không đổi. Khi trọng lực và lực ma sát giữa các hạt bằng nhau, thì::

$$m.g = B.u \qquad \text{(III.44)}$$

Ở đây: g là gia tốc trọng trường.

B là hệ số ma sát.

u là vận tốc sa lắng.

Từ đây rút ra:

$$u = \frac{m.g}{B} \qquad \text{(III.45)}$$

gọi i_S là mật độ dòng sa lắng:

$$i_S = u.C$$

Trong đó: C là nồng độ dung dịch ứng với độ cao nào đó của cột dung dịch.

Vì thế:
$$i_S = \frac{m.g}{B}.C$$

Sự sa lắng gây ra sự chênh lệch nồng độ theo độ cao. Sự khuếch tán có xu hướng san bằng nồng độ. Như vậy, cân bằng sa lắng sẽ được thiết lập khi mật độ dòng sa lắng i_s bằng mật độ dòng khuếch tán i_k theo phương thẳng đứng:

$$i_k = -\frac{kT}{B}.\frac{dC}{dh} \qquad \text{(III. 46)}$$

Trong đó: $\frac{dC}{dh}$ là gradien nồng độ theo độ cao h.

Khi $i_s \gg i_k$, sự sa lắng chiếm ưu thế, các hạt phân tán lắng xuống. Trường hợp ngược lại, sự khuếch tán chiếm ưu

thế và hệ bền vững động học.

Khi $i_s = i_k$, trạng thái cân bằng được thiết lập và gọi là cân bằng sa lắng. Lúc đó trong hệ có một sự phân bố các hạt phân tán theo độ cao. Khi có cân bằng sa lắng, biểu thức toán học của nó được thiết lập như sau:

$$\frac{mg}{B}.C = -\frac{kT}{B}.\frac{dC}{dh}$$

$$\frac{dC}{C} = -\frac{mg}{kT}.dh$$

$$\int_{C_0}^{C_h}\frac{dC}{C} = \int_0^h\left(-\frac{mg}{kT}\right)dh$$

$$\ln\frac{C_h}{C_0} = -\frac{mgh}{kT}$$

$$C_h = C_0.e^{-\frac{mgh}{kT}} \qquad \text{(III.47)}$$

Trong đó: C_0 và C_h là nồng độ tương ứng ở độ cao bằng 0 và độ cao h.

Nếu thay đổi nồng độ C bằng đại lượng tỷ lệ với nó là áp suất P thì (III.47) có dạng:

$$P = P_0.e^{-\frac{mgh}{kT}} \qquad \text{(III.48)}$$

Đây là định luật phân bố các phân tử khí theo độ cao (còn gọi là định luật áp kế) của Laplace.

Vì nồng độ C tỷ lệ với nồng độ hạt γ nên ta còn có thể viết:

$$\gamma_h = \gamma_0.e^{-\frac{mgh}{kT}} \qquad \text{(III.49)}$$

Đây là phương trình cân bằng sa lắng áp dụng cho các

hệ phân tán. Ở đây sự khuếch tán và sự sa lắng là tương đương nhau.

Chú ý: Sự phân bố hạt theo độ cao tuân theo định luật áp kế chỉ đúng với hệ đơn phân tán. Đối với hệ đa phân tán thì sự phân bố phức tạp hơn, do mỗi loại hạt có sự phân bố khác nhau và tác dụng của lực khuếch tán cũng như trọng lực lên mỗi loại hạt cũng khác nhau.

2. Phương pháp phân tích sa lắng

Đối với các hệ huyền phù kém bền vững động học, chúng ta dễ dàng có thể xác định được kích thước hạt phân tán dựa vào kết quả theo dõi vận tốc sa lắng. Ta có vận tốc sa lắng như đã thiết lập ở trên:

$$u = -\frac{v.(\rho - \rho_0).g}{B} \qquad \text{(III. 50)}$$

Nếu coi các hạt dạng hình cầu bán kính r, phân bố trong môi trường có độ nhớt η thì:

$$v = \frac{4}{3}\pi.r^3$$

và $$B = 6\pi.\eta.r$$

cho nên: $$u = \frac{2.r^2(\rho - \rho_0).g}{9.\eta} \qquad \text{(III.51)}$$

Như vậy, vận tốc sa lắng tỉ lệ thuận với bình phương bán kính hạt, với sự chênh lệch khối lượng riêng giữa chất phân tán và môi trường phân tán, tỷ lệ nghịch với độ nhớt của môi trường. Khi biết vận tốc sa lắng trong một hệ phân tán cho trước, có thể xác định được kích thước hạt phân tán:

$$r = \sqrt{\frac{9.\eta.u}{2(\rho - \rho_0).g}} \qquad \text{(III.52)}$$

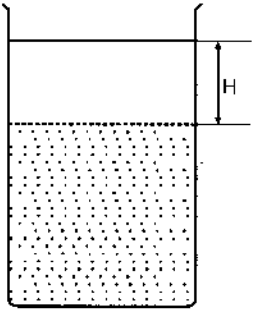
Biểu thức (III.52) được áp dụng cho các huyền phù trong nước, với kích thước hạt nằm trong khoảng từ 0,1 đến 100 μm. Trong trường hợp này , thời gian đạt vận tốc sa lắng không đổi và rất nhỏ, không ảnh hưởng đến phép phân tích sa lắng. Đối với các hệ có hạt lớn hơn 100μm, các hạt sa lắng với gia tốc, còn với các hệ có kích thước hạt nhỏ hơn 0,1μm thì bền vững động học. Đối với các hệ này phép phân tích sa lắng bình thường không áp dụng được.

Trong các hệ đơn phân tán, vận tốc sa lắng như nhau, nên sự lắng trong hệ xảy ra đồng đều. Có thể xác định vận tốc sa lắng theo bề mặt phân chia lớp huyền phù đục ở phía dưới và lớp dung môi trong suốt ở phía trên (hình III.10).

$$u = \frac{H}{t} \qquad \text{(III.53)}$$

Với hệ đơn phân tán, vận tốc sa lắng có thể được xác định bằng cách theo dõi sự sa lắng của một hạt nào đó có trong hệ bằng kính hiển vi.

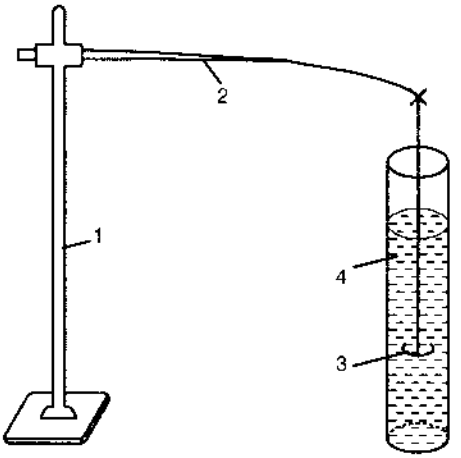
Đối với các hệ đa phân tán, khi lắng trông thấy trên bề mặt lớp sa lắng bị nhoè (không rõ nét) vì các hạt không cùng kích thước, trong cùng một thời gian sa lắng, có những đoạn đường khác nhau. Trong trường hợp này, phân tích sa lắng chuyển sang xác định tốc độ tích tụ của kết tủa.



Hình III.10. Sa lắng trong hệ đơn phân tán

Một trong những thiết bị được dùng để phân tích sa lắng là cân sa lắng (hình III.11) của Figurowski (Phi gu rốp ski).

1- Giá đỡ
2- Cần thạch anh
3- Đĩa cân
4- Ống đựng huyền phù.

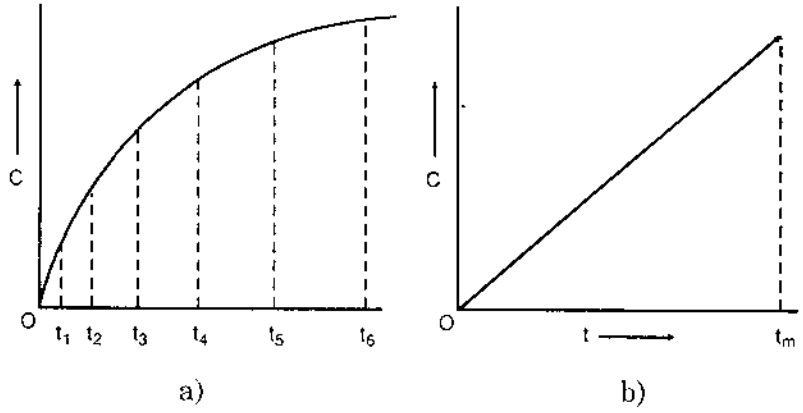


Hình III.11. Cân Figurowski

Nó gồm một cần thạch anh được kẹp chặt vào giá đỡ theo phương nằm ngang, ở đầu mút của cần có treo một đĩa thủy tinh mỏng. Khi nhúng đĩa cân vào ống thủy tinh dạng hình trụ chứa huyền phù cần nghiên cứu, thì thấy kết tủa dần dần được tích tụ trên đĩa và làm cho cần thạch anh bị uốn cong dần. Người ta theo dõi độ uốn cong của cần thạch anh theo thời gian nhờ một kính hiển vi có thang chia độ.

Theo định luật về biến dạng đàn hồi của Hooke (Húc), độ cong của cần thạch anh tỷ lệ thuận với khối lượng hạt huyền phù sa lắng. Từ các số liệu thực nghiệm thu được ta có thể xây dựng đường cong sa lắng theo hàm $m = f(t)$.

Trong trường hợp chung, đường biểu diễn sự sa lắng của huyền phù đa phân tán có dạng như trên hình III.12.a



Hình III.12. Đường biểu diễn sa lắng của huyền phù đa phân tán (a) và đơn phân tán (b).

Mỗi đoạn trên đường cong ứng với sự sa lắng của các hạt có bán kính thay đổi từ r_1 đến r_n.

Khi hệ là đơn phân tán, tốc độ sa lắng của các hạt đều nhau, sự phân lớp sẽ tỷ lệ với thời gian, đường sa lắng là một đường thẳng (hình III.12.b.)

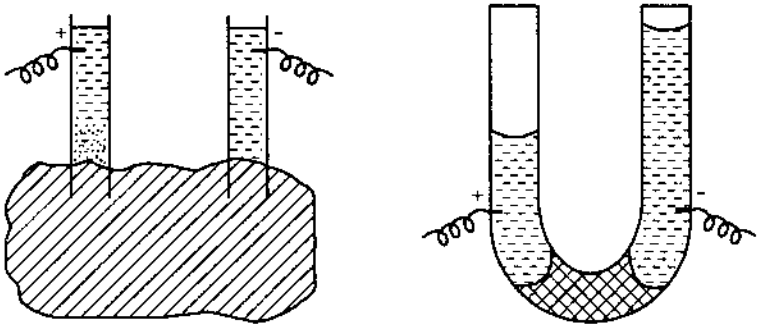
Đối với các hệ phân tán mà các hạt không phải là hình cầu, phép phân tích sa lắng cho ta thấy được giá trị bán kính hiệu dụng (bán kính tương đương). Phép phân tích sa lắng cho kết quả đúng khi các hạt phân tán không bị solvat hóa, hệ tương đối loãng và các hạt sa lắng độc lập.

C. TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CÁC HỆ KEO

Trong chương này chúng ta xét các tính chất điện của các hệ keo với chất phân tán rắn trong môi trường lỏng.

III.8. CÁC HIỆN TƯỢNG ĐIỆN ĐỘNG HỌC

Reuss (1808) đã phát hiện ra rằng, các hạt trong hệ phân tán mang điện. Ông đã dựa vào thí nghiệm sau: Đặt một gradien thế vào hai điện cực nhúng trong hai ống thủy tinh chứa đầy nước được cắm vào mẩu đất sét ẩm (hình III.13a). Nước trong ống có điện cực dương đục dần lên, trong khi đó nước trong ống có điện cực âm vẫn trong suốt. Điều này cho thấy rằng, các hạt đất sét đã chuyển vận về phía điện cực dương. Một thời gian sau người ta đã phát hiện thêm hiện tượng: trong những điều kiện không đổi, các hạt chuyển dịch với vận tốc không đổi. Vận tốc này tỷ lệ với gradien thế, với hằng số điện môi của môi trường và tỷ lệ nghịch với độ nhớt của môi trường. Hiện tượng dịch chuyển của các hạt phân tán trong điện trường được gọi là hiện tượng điện chuyển hay điện di.



a) b)

Hình III.13. Sơ đồ thí nghiệm điện của Reuss
a) Hiện tượng điện di
b) Hiện tượng điện thẩm thấu

Trong một số thí nghiệm khác, Reuss đã cho cát thạch anh mịn vào phần giữa của ống hình chữ U, sau đó cho đầy nước rồi gắn hai điện cực của nguồn điện một chiều vào hai nhánh của ống (hình III.13b). Khi đặt vào các điện cực một gradien thế thì thấy mực nước trong nhánh có cực âm dâng lên và trong nhánh có cực dương thì hạ thấp xuống tới khi đạt một độ chênh lệch nào đó thì dừng lại. Hiện tượng này được gọi là hiện tượng điện thẩm thấu.

Vào năm 1878, Dorn(Đooc) đã phát hiện ra hiện tượng ngược với hiện tượng điện di. Khi các hạt phân tán sa lắng thì giữa hai điện cực gắn vào hai cột chất lỏng ở những độ cao khác nhau xuất hiện một sức điện động. Thế xuất hiện này gọi là thế sa lắng.

Năm 1859 Quincke (Quynh cơ) phát hiện ra hiện tượng thế chảy. Thế chảy là hiệu điện thế giữa hai điểm của một màng ngăn xốp đặt trong một ống có chất lỏng bị nén chảy qua. Hiện tượng này ngược với hiện tượng điện thẩm thấu.

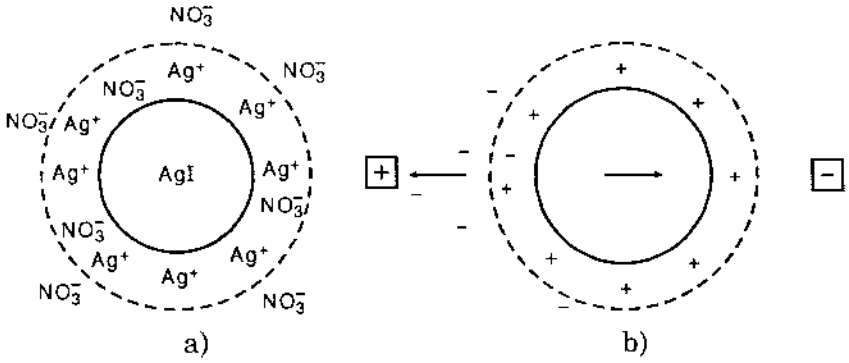
Tất cả 4 hiện tượng trên được gọi chung là hiện tượng điện động học. Bản chất của các hiện tượng này là: trong các hệ phân tán , các hạt phân tán tích điện trái dấu. Dưới tác dụng của điện trường tạo ra sự dịch chuyển tương đối giữa pha phân tán và pha lỏng (môi trường).

Để hiểu rõ bản chất điện động học và thiết lập được các quy luật định lượng, chúng ta hãy xét cấu tạo mixen keo ghét lưu được hình thành trong các trường hợp cụ thể.

Xét cấu tạo của mixen keo bạc iođua tạo thành từ các dung dịch bạc nitrat và kali iođua theo phản ứng trao đổi sau:

$$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI\downarrow + KNO_3 \quad \text{(III.54)}$$

Dung dịch keo được tạo thành khi một trong hai chất ban đầu dư, nó đóng vai trò chất làm bền cho dung dịch keo.



Hình III.14. Sơ đồ cấu tạo của mixen keo.

a) Sự hình thành lớp điện tích kép trên hạt keo AgI trong dung dịch $AgNO_3$.

b) Chuyển động của hạt keo và ion đối trong hiện tượng điện di.

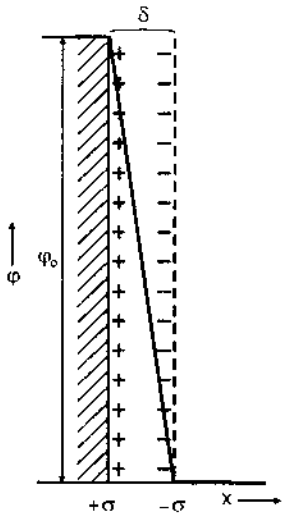
Mixen keo bao gồm nhân keo là tập hợp gồm rất nhiều phân tử AgI có cấu trúc tinh thể. Nhân keo hấp phụ chọn lọc từ dung dịch các ion có trong thành phần của nhân keo, tạo với ion của nhân keo những hợp chất ít tan. Những ion này được gọi là ion quyết định thế hiệu và quyết định dấu của hạt keo. Trong trường hợp dư $AgNO_3$, ion quyết định thế hiệu là Ag^+. Nhân keo tích điện hút các ion trái dấu (gọi là ion đối hay ion nghịch) hình thành lớp điện tích kép trên bề mặt phân chia pha. Các ion đối phân thành 2 lớp: lớp hấp phụ và lớp khuếch tán (hình III.14a). Các ion đối trong lớp hấp phụ liên kết chặt chẽ với nhân keo tạo thành hạt keo. Các ion đối trong lớp khuếch tán liên kết với hạt keo yếu hơn nhiều. Khi có hiện tượng điện chuyển (điện di), lớp

hấp phụ cùng hạt keo chuyển về một điện cực, còn lớp khuếch tán cùng với môi trường chuyển theo chiều ngược lại (hình III.14b). Ranh giới giữa lớp hấp phụ và lớp khuếch tán được gọi là bề mặt trượt. Nhân keo, lớp hấp phụ và lớp khuếch tán tạo thành mixen keo. Tổng thể mixen keo trung hòa về điện.

III.9. CẤU TẠO LỚP ĐIỆN TÍCH KÉP

Trong thực tế bề dày của lớp điện tích kép nhỏ hơn nhiều so với bán kính cong của bề mặt các hạt keo. Vì vậy để đơn giản chúng ta có thể coi lớp điện tích kép là phẳng.

Các thuyết về lớp điện tích kép khác nhau bởi quan điểm cách để cập về cấu tạo của lớp ion nghịch. Sau đây chúng ta sẽ xét một số thuyết tiêu biểu.



Hình III.15. Cấu tạo lớp điện tích kép theo Helmholtz - Perrin và độ giảm thế tương ứng

1. Thuyết của Helmholtz - Perrin (Hem hôn - Pơ ranh)

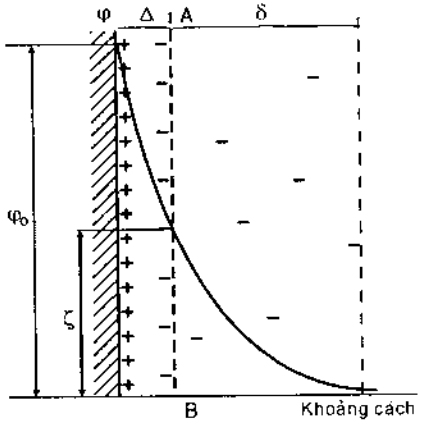
Theo thuyết Helmholtz – Perrin thì lớp điện tích kép có cấu tạo như một tụ điện phẳng với một bản cực là bề mặt rắn và bản cực kia với điện tích trái dấu nằm trong chất lỏng, nằm cách bản cực thứ nhất một khoảng bằng bán kính ion (hình III.15). Như vậy, bước nhảy thế trên bề mặt phân chia pha chính là hiệu điện thế giữa hai bản cực và cũng là thế điện động học (thế quyết định các hiện tượng điện động học). Song thực nghiệm đã chỉ ra rằng, thế điện động học nhỏ hơn

bước nhảy thế chung và phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Điều này cho thấy thuyết Helmholtz - Perrin không đủ để giải thích các hiện tượng điện động học.

2. Thuyết của Gouy - Chapman (Guy - Chap man)

Gouy (1910) và Chapman (1913) đã đưa ra một lý thuyết hoàn chỉnh hơn về cấu tạo lớp điện tích kép. Theo thuyết này các ion đối không thể tập trung ở ranh giới để tạo ra một lớp đơn ion mà bị phân bố trong tướng lỏng ở một khoảng cách nhất định kể từ bề mặt rắn. Nguyên nhân của hiện tượng trên là vì các ion đối không chỉ chịu tác dụng của lực hút tĩnh điện, mà còn chịu tác dụng của chuyển động nhiệt. Sự phân bố cân bằng các ion trong lớp điện tích kép được mô tả bởi định luật phân bố Boltzmann. Cấu tạo của lớp điện tích kép và sự giảm thế theo quan điểm của Gouy và Chapman được biểu diễn trên hình (III.16).

Các ion trong lớp hấp phụ với bề dày Δ liên kết chặt chẽ với bề mặt rắn do chúng ở trong điện trường mạnh, còn các ion đối ở lớp khuếch tán liên kết yếu và phân bố hỗn loạn do chuyển động nhiệt. Bề mặt trượt AB là ranh giới lớp hấp phụ và lớp khuếch tán. Độ giảm thế trong lớp khuếch tán ζ (xem trên hình III.16) chính là thế quyết định các hiện tượng điện động học và nó



Hình III.16. Cấu tạo lớp điện tích kép theo Gouy và Chapman

được gọi là thế điện động học. Như vậy thế điện động học ζ khác không và chỉ bằng một phần của bước nhảy thế φ_0.

Để xây dựng phương trình tính thế φ, các tác giả đã coi các hạt keo có dạng hình cầu và xuất phát từ phương trình Poisson (Poát xông) đối với tụ điện cầu:

$$\nabla^2\varphi = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \qquad \text{(III.55)}$$

Trong đó: ∇^2 là toán tử Laplace:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

ρ là mật độ điện tích thể tích. Với chất điện phân đối xứng có nồng độ C thì $\rho = F.z\,(C_+ - C_-)$.

ε là hắng số điện môi.

φ là thế tại điểm có mật độ điện tích thể tích ρ.

Theo hướng x thì phương trình Poisson có dạng:

$$\frac{\partial^2\varphi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\varepsilon} \qquad \text{(III.56)}$$

Còn theo các hướng y và z thì φ là hằng số.

Giải phương trình vi phân bậc hai (III.56), Gouy và Chapman đã thu được đại lượng biến thiên của φ theo x, nghĩa là tính được dφ/dx. Ở đây x là khoảng cách tính từ bề mặt rắn (bề mặt nhân keo) tích điện đi sâu vào dung dịch.

Giá trị:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8.\pi.R.TC_\infty}{\varepsilon.}}\left[\exp.\frac{Fz\varphi}{2RT} - \exp.\left(-\frac{Fz\varphi}{2RT}\right)\right] \qquad \text{(III.57)}$$

Ở đây: C_∞ là nồng độ của chất điện ly không chứa các

ion quyết định thế (ion nằm sát bề mặt rắn).

F là số Faraday, còn z là hóa trị của ion.

Trong trường hợp φ nhỏ, đại lượng $\frac{Fz\varphi}{2RT} \ll 1$, khi đó ta có phương trình đơn giản:

$$\frac{d\varphi}{dx} = -\sqrt{\frac{8.\pi.F^2.z^2.C_\infty}{\varepsilon.R.T}} \cdot \varphi = -\chi.\varphi^{(*)} \qquad (III.58)$$

với $$\chi = \sqrt{\frac{8.\pi.F^2.z^2.C_\infty}{\varepsilon.R.T}}$$

Tích phân phương trình (III.58) với $\varphi = \varphi_0$ tại x = 0, ta được:

$$\varphi = \varphi_0.e^{-\chi.x} \qquad (III.59)$$

Phương trình (III.59) cho thấy thế ζ và bề dày lớp khuếch tán thay đổi theo nồng độ chất điện ly. Khi nồng độ chất điện ly đủ lớn, lớp khuếch tán có thể bị nén lại thành lớp đơn ion và lớp điện tích kép Gouy và Chapman trở thành lớp Helmholtz - Perrin. Khi đó thế ζ sẽ trở nên bằng không. Thuyết Gouy và Chapman được áp dụng khá tốt cho các dung dịch loãng.

Nhược điểm của thuyết Gouy - Chapman là không giải thích được hiện tượng đổi dấu điện của thế điện động học khi đưa vào hệ chất điện ly có các ion hóa trị cao và ngược dáu với ion trên bề mặt rắn, cũng không giải thích được các ion cùng hóa trị có ảnh hưởng khác nhau đến thế ζ.

(*) Để từ phương trình (V.4) dẫn đến phương trình (V.5) ta áp dụng phương pháp gần đúng sau: Khi $x \ll 1$, thì $e^x \simeq 1+x$, $e^{-x} \simeq 1-x$, do đó $e^x - e^{-x} = 2x$, ở đây $x = \frac{Fz\varphi}{2RT}$.

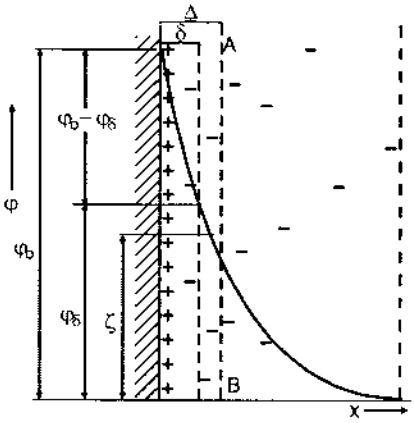
3. Thuyết của Stern (Stéc)

Năm 1924 Stern đã đưa ra một lý thuyết về cấu tạo một lớp điện tích kép có thể giải thích được các hiện tượng trên. Theo Stern, ion có một kích thước xác định, do đó tâm điểm của nó không thể tiến sát đến bề mặt rắn với khoảng cách nhỏ hơn bán kính ion được. Giữa bề mặt rắn và ion trong dung dịch có một tương tác phân tử. Lớp ion nghịch đầu tiên bị hút vào bề mặt do trường lực hấp phụ và điện trường tạo ra tụ điện phẳng kiểu Helmholtz - Perrin. Tại đó thế giảm đột ngột và theo đường thẳng. Phần ion nghịch còn lại tạo nên lớp khuếch tán của lớp kép như kiểu Gouy-Chapman, ở đó thế giảm từ từ. Cấu tạo lớp điện tích kép theo Stern được minh họa trên hình (III.17).

Từ hình (III.17) ta thấy φ_0 gồm hai thành phần là thế φ_δ tại bề mặt bắt đầu lớp khuếch tán và $\varphi_0 - \varphi_\delta$ là thế của tụ điện phẳng.

Nếu mật độ điện tích của hai phần ion nghịch là ρ_1 và ρ_2 thì mật độ điện tích bề mặt được biểu diễn:

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \qquad \text{(III.60)}$$



Hình III.17. Cấu tạo lớp điện tích kép theo Stern

Trong đó ρ_1 được tính toán trên cơ sở thuyết hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir. Với các dung dịch chất điện phân đối xứng, thì số mol ion có dấu khác nhau bị hấp phụ trên một đơn vị bề mặt rắn, được cho bởi các phương trình tương

ứng sau:

$$\Gamma_+ = \Gamma_{max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{C_\infty} \cdot \exp \cdot \frac{\theta_+ + Fz.\varphi_\partial}{RT}} \qquad (III.61)$$

$$\Gamma_- = \Gamma_{max} \cdot \frac{1}{1 + \frac{1}{C_\infty} \cdot \exp \cdot \frac{\theta_- - Fz.\varphi_\partial}{RT}} \qquad (III.61)'$$

Ở đây: θ_+ và θ_- là thế hấp phụ(*) riêng đối với các ion dương và các ion âm.

Như vậy đối với ion dương, thế hấp phụ toàn phần bằng $\theta_+ + F.z.\varphi_\delta$, còn đối với ion âm bằng $\theta_- - F.z.\varphi_\delta$.

Mật độ điện tích của lớp hấp phụ được tính theo phương trình:

$$\rho_1 = F.z(\Gamma_+ - \Gamma_-)$$

$$= F.z.\Gamma_{max} \left[\frac{1}{1 + \frac{1}{C_\infty} \cdot \exp \cdot \frac{\theta_+ + Fz.\varphi_\partial}{RT}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{C_\infty} \cdot \exp \cdot \frac{\theta_- - Fz.\varphi_\partial}{RT}} \right] \qquad (III.62)$$

Mật độ điện tích của lớp khuếch tán được tính theo phương trình:

$$\rho_2 = \sqrt{\frac{\varepsilon.RT.C_\infty}{2\pi}} \cdot \left[\exp \cdot \frac{F.z.\varphi_\delta}{2RT} - \exp \cdot \left(-\frac{F.z.\varphi_\delta}{2RT} \right) \right] \qquad (III.63)$$

(*) Thế hấp phụ là công chuyển 1mol ion từ thể tích dung dịch đến bề mặt vật hấp phụ. Thế hấp phụ toàn phần của ion bằng tổng đại số của thế hấp phụ riêng θ và thế hấp phụ điện tích $F.z.\varphi_\delta$.

Thay ρ_1 và ρ_2 vào phương trình (III.59) ta được:

$$\rho = F.z.\Gamma_{max}\left[\frac{1}{1+\frac{1}{C_\infty}\cdot\exp.\frac{\theta_+ + Fz.\varphi_\partial}{RT}} - \frac{1}{1+\frac{1}{C_\infty}\cdot\exp.\frac{\theta_- - Fz.\varphi_\partial}{RT}}\right] +$$

$$+\sqrt{\frac{\varepsilon.RT.C_\infty}{2\pi}}\cdot\left[\exp.\frac{F.z.\varphi_\delta}{2RT} - \exp.\left(-\frac{F.z.\varphi_\delta}{2RT}\right)\right] \qquad \text{(III.64)}$$

Thuyết Stern đã khắc phục được nhược điểm của thuyết Gouy và Chapman, đó là: thế ζ thay đổi khi kích thước ion thay đổi và sự đổi dấu điện khi có mặt chất điện ly chứa ion hóa trị cao và ngược dấu với ion quyết định thế.

III.10. THẾ ĐIỆN ĐỘNG VÀ VẬN TỐC CÁC HIỆN TƯỢNG ĐIỆN ĐỘNG HỌC

Thế ζ là một đặc trưng quan trọng của hệ phân tán, nó không chỉ đặc trưng cho độ giảm thế trong lớp điện tích kép mà còn đặc trưng cho chuyển động của chất lỏng gần bề mặt rắn. Vì vậy để xác định thế ζ người ta đo tốc độ chuyển động của các hạt phân tán dưới tác dụng của điện trường ngoài. Người ta đã thiết lập được rằng, giữa vận tốc điện động học u (tốc độ chuyển động của hạt phân tán) và thế điện động ζ có mối quan hệ sau:

$$u = \frac{\varepsilon.\varepsilon_0.E.\zeta}{\eta.l} \qquad \text{(III.65)}$$

từ đây ta có: $$\zeta = \frac{u.\eta.l}{\varepsilon.\varepsilon_0.E} \qquad \text{(III.66)}$$

Ở đây: E là thế đặt vào hệ có đơn vị là vôn (V) và l là

khoảng cách giữa hai điện cực tính ra mét (m).

η là độ nhớt chất lỏng, $N.S/m^2$ (Poa)(*)

ε, ε_0 là hằng số điện môi của chất lỏng và của chân không ($\varepsilon_0 = 8{,}85.10^{-12}$ F/m)

Khi xem xét đến cả kích thước của hạt phân tán và bề dày của lớp điện tích kép thì biểu thức của thế ζ có dạng tổng quát:

$$\zeta = \frac{u\pi.\eta.l}{f.\varepsilon.E} \qquad \text{(III.67)}$$

Phương trình (III.67) có tên là phương trình Henry.

Ở đây: f là hàm số của kích thước hạt và bề dày lớp điện tích kép. Đối với hệ keo có hạt phân tán dạng hình cầu, $f = \frac{1}{4}$ hoặc $\frac{1}{6}$ tùy thuộc vào tỉ số giữa bán kính hạt và bề dày của lớp điện tích kép.

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến thế điện động học như: các chất điện ly, độ pH của môi trường, nhiệt độ, bản chất của pha phân tán...

Vận tốc điện động học có thể được xác định bằng thực nghiệm. Phương pháp được áp dụng rộng rãi và đơn giản, đó là phương pháp quan sát tốc độ chuyển dịch của hạt keo đục hoặc có màu và môi trường không màu dưới tác dụng của điện trường. Đối với các dung dịch keo không màu, ranh

---

(*) - Đơn vị của độ nhớt (Poa) là độ nhớt của chất lỏng trong đó để duy trì một gradien tốc độ 1cm/s cần một lực 1 dyn/cm^2.

- $\frac{1}{\eta}$ là độ chảy của dung dịch, đặc trưng cho tính linh động.

giới có thể quan sát bằng tia tử ngoại.

III.11. Ý NGHĨA THỰC TIỄN CỦA CÁC HIỆN TƯỢNG ĐIỆN ĐỘNG LỰC HỌC

Các hiện tượng điện động lực học có ý nghĩa nhiệt động lớn trong thực tiễn.

Áp dụng hiện tượng điện di có thể tách được các thành phần của những hỗn hợp phức tạp như các protit tự nhiên và các chất điện ly cao phân tử. Cũng bằng phương pháp điện di, có thể phủ lên bề mặt vật liệu dẫn điện một lớp mỏng các hạt keo có độ đồng nhất cao với bề dày cần thiết. Phương pháp này tiện lợi hơn nhiều so với phương pháp mạ điện vì có thể thực hiện được trong các môi trường rượu, axêton...tránh được sự giải phóng khí trên điện cực ngay cả khi cường độ dòng điện lớn và độ dẫn điện của chất lỏng nhỏ. Phương pháp này được áp dụng rộng rãi trong sản xuất đèn điện tử. Điện di còn được áp dụng để phủ cao su lên bề mặt kim loại. Trong tường hợp này các hạt cao su tích điện âm sẽ bám lên bề mặt vật cần phủ làm điện cực dương (anốt).

Điện thẩm thấu được ứng dụng trong việc làm khô các vật liệu xốp và lọc tách nước các lớp kết tủa.

D. ĐỘ BỀN VÀ SỰ KEO TỤ CỦA CÁC HỆ KEO

Như chúng ta đã biết, các hệ keo là những hệ dị thể. Về mặt nhiệt động thì chúng là những hệ không cân bằng và có

độ bền tập hợp kém. Những quá trình tự diễn biến trong hệ keo nhằm làm giảm năng lượng tự do bề mặt, có thể là sự hấp phụ các chất hoạt động bề mặt lên bề mặt hạt keo hoặc là sự keo tụ, tức là các hạt keo nhỏ liên kết với nhau tạo thành những hạt keo lớn.

Độ bền và sự keo tụ các hệ keo có một ý nghĩa to lớn trong địa chất học, thổ nhưỡng học, sinh học và trong kỹ thuật.

Độ bền và sự keo tụ của các hệ keo ghét lưu đã được nghiên cứu kỹ lưỡng và thành công, đặc biệt là trong lĩnh vực lý thuyết.

III.12. ĐỘ BỀN CỦA HỆ KEO

Mỗi hệ keo có độ bền đặc trưng phụ thuộc vào bản chất của nó và điều kiện bên ngoài. Chúng ta cần phân biệt độ bền tập hợp và độ bền động học. Độ bền tập hợp (độ bền nhiệt động học) được xác định bởi độ phân tán mà khi đó các hệ keo có khả năng chống lại sự keo tụ, còn độ bền động học được xác định bởi chuyển động nhiệt của các hạt. Thực chất độ bền của hệ keo phụ thuộc vào tương tác giữa các hạt keo.

Đối với các hệ keo, chúng ta quan tâm đặc biệt tới tương tác giữa các bề mặt với nhau bởi một lớp chất lỏng. Trong hệ ngoài lực hút phân tử còn có lực tương tác tĩnh điện giữa các mixen keo. Có thể coi tương tác giữa các mixen keo lúc này như tương tác giữa các bề mặt tích điện với một thế φ_0 nào đó ở trong môi trường có hằng số điện môi ε.

Trong trường hợp các bề mặt hạt keo tích điện trái dấu thì lực hút sẽ tồn tại với mọi khoảng cách giữa các bề mặt.

Trong trường hợp chung thế năng tương tác sẽ là tổng của hai thành phần: hút và đẩy đối với hệ keo ghét lưu, khi không có tương tác mạnh giữa các hạt keo với môi trường phân tán. Kết quả tổng hợp này quyết định độ bền của hệ keo ghét lưu. Đối với hệ keo ưa lưu, còn phải kể đến thành phần thứ ba, đó là tương tác giữa pha phân tán và môi trường. Trong trường hợp này, độ bền của các hệ keo còn được đảm bảo bởi lớp solvat hóa từ những phân tử môi trường có khả năng chống lại sự đông tụ của các hạt keo. Ví dụ như hiđrosol SiO_2 và các hiđroxit của các kim loại đa hóa trị.

Trong nhiều trường hợp như các bọt, các nhũ tương, độ bền của hệ phân tán tăng mạnh khi trên bề mặt phân chia pha có một lớp phân tử chất làm bền có độ nhớt cấu thể lớn. Theo Rohbinder, Simba, Eirich..., tính chất bền vững của hệ phân tán có được là nhờ lớp hấp phụ định hướng các phân tử chất hoạt động bề mặt tạo thành những cấu thể hai chiều có khả năng ngăn cản sự dính kết.Tính bền vững của hệ phân tán cũng có thể do các phân tử chất hoạt động bề mặt, hoặc là chất cao phân tử có đuôi dài và linh động, chỉ bị hấp phụ trên bề mặt bằng các mắt xích riêng biệt, còn đuôi của mạch cacbon nằm trong môi trường có thể thực hiện chuyển động Brown, tạo cho hệ sự ổn định.

III.13. SỰ KEO TỤ TRONG CÁC HỆ KEO

1. Sự keo tụ bằng chất điện ly

Sự keo tụ của các hệ keo khi thêm chất điện ly vào có ý nghĩa nhiệt động lớn về lý thuyết và thực tiễn.

F. Selmi, Th. Graham và I. Borshov đã chỉ ra rằng tất cả các chất điện ly đều có khả năng gây ra sự keo tụ, ngay cả những chất điện ly là chất làm bền cho hệ keo. Tuy nhiên, trong trường hợp này nồng độ chất điện ly phải đủ lớn để ép mỏng lớp điện tích kép của hạt keo và hạ thấp hàng rào năng lượng, tạo điều kiện cho các hạt keo liên kết với nhau khi chúng va chạm vào nhau.

Hardy còn chỉ ra rằng không phải tất cả các ion của chất điện ly, mà chỉ những ion cùng dấu với các ion nghịch, nghĩa là ngược dấu với các ion quyết định thế, mới có khả năng gây keo tụ cho các hệ keo . Như vậy, các cation gây keo tụ các dung dịch keo có hạt keo âm và các anion gây keo tụ các dung dịch keo có hạt keo dương.

Người ta đưa ra một đại lượng gọi là ngưỡng keo tụ (γ) để đánh giá khả năng gây keo tụ của các chất điện ly đối với một dung dịch keo cho trước. Ngưỡng keo tụ được biểu thị ra đơn vị là mili đương lượng gam cho vào một lít dung dịch keo để gây nên sự keo tụ có thể quan sát được. Sự keo tụ được nhận biết qua các dấu hiệu như: sự đổi màu, sự xuất hiện vẩn đục. Ngưỡng keo tụ càng thấp thì khả năng gây keo tụ càng lớn.

Theo Schulze và Hardy, khả năng gây keo tụ của ion cáng lớn khi hóa trị của nó càng cao. Những nghiên cứu tiếp sau còn chỉ ra rằng, đối với một hệ keo cho trước thì khả năng gây keo tụ của các ion cùng hóa trị tăng theo bán kính ion.

Để thấy rõ những quy luật trên đây, chúng ta hãy xét ngưỡng keo tụ đối với keo asen sunfua và keo bạc iođua với các hạt keo tích điện âm (bảng III.1).

Bảng III.1

Ngưỡng keo tụ của các chất điện ly

Keo	*Chất điện ly*	*Ngưỡng keo tụ (γ) mlđlg/l*
As_2S_3 (keo âm)	NaCl	51,000
	$MgCl_2$	0,710
	$AlCl_3$	0,093
AgI (keo âm)	$LiNO_3$	600,000
	$NaNO_3$	360,000
	KNO_3	260,000

Những ion hữu cơ có khả năng gây keo tụ mạnh hơn những ion vô cơ có cùng hóa trị. Sở dĩ như vậy, vì chúng bị phân cực mạnh hơn và có khả năng hấp phụ mạnh lên bề mặt hạt keo.

Theo lý thuyết thì sự keo tụ bắt đầu ở điểm đẳng điện, nghĩa là khi thế ζ của hạt keo bằng không. Trong thực tế sự keo tụ bắt đầu khi thế ζ đạt một giá trị tới hạn nào đó. Giá trị này ít phụ thuộc vào bản chất của chất điện ly. Đối với nhiều hệ keo giá trị tới hạn của thế ζ đạt khoảng 30 mili von.

Thế ζ được xác định bằng thực nghiệm khá dễ dàng nên có thể sử dụng thế này như tiêu chuẩn để đánh giá độ bền của hệ keo.

2. Lý thuyết về sự keo tụ bởi chất điện ly

Có nhiều lý thuyết ra đời nhằm giải thích hiện tượng keo tụ của dung dịch keo bởi các chất điện ly .Một trong

những thuyết được nhiều người thừa nhận là thuyết được xây dựng trên cở sở lý thuyết của vật lý thống kê, lý thuyết về dung dịch và lý thuyết về tác dụng của lực phân tử.

Để xây dựng lý thuyết về sự keo tụ, người ta xét sự cân bằng của lực phân tử và lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt keo. Lý thuyết này được Deryagin (Đê ria gin) , Landau (Lan đao), Verwey (Vơ vây) và Overbeek (Ô vơ bec) xây dựng. Người ta phân biệt hai trường hợp keo tụ của các hệ keo: keo tụ trung hòa điện và keo tụ nồng độ.

Keo tụ trung hòa điện xảy ra khi các hạt keo tích điện yếu, có thế φ_0 thấp. Khi điện tích của hạt keo giảm do sự giảm hấp phụ của các ion quyết định thế hiệu bởi các nguyên nhân khác nhau, dẫn đến lực đẩy giữa các hạt yếu đi; chúng dính lại với nhau rồi kết tủa.

Theo Deryagin, giá trị φ_0 tới hạn, tại đó hàng rào năng lượng bị biến mất, được biểu diễn bằng phương trình sau:

$$\varphi_{0,th} = \sqrt{\frac{C.A}{\partial.\varepsilon}} \qquad \text{(III. 68)}$$

Trong đó: C là hằng số

A là hằng số hút Van der Waals(*)

∂ là bề dày lớp khuếch tán

ε là hằng số điện môi của dung dịch.

Đối với dung dịch chất điện ly đủ loãng, khi bề dày lớp khuếch tán đủ lớn và đối với giá trị φ_0 nhỏ, có thể coi thế φ_0 gần bằng thế ζ (thế điện động học).

(*) Là hằng số đặc trưng cho sự hút của hai bề mặt vật lý, xuất hiện do các lực phân tử. Không nên nhầm hằng số này với hằng số a trong phương trình trạng thái Van der Waals.

Keo tụ nồng độ xảy ra trong các dung dịch keo với các hạt keo tích điện mạnh khi có sự tăng nồng độ chất điện ly. Theo thuyết về sự keo tụ thì nguyên nhân của sự keo tụ trong trường hợp này là hiệu ứng co hẹp lớp điện tích kép . Trong trường hợp này, sự keo tụ có thể xảy ra ngay cả khi thế bề mặt φ_0 còn khá cao (> 100mv). Khi nồng độ chất điện ly tăng (thêm chất điện ly vào hệ) phần khuếch tán của lớp điện tích kép giảm và do đó bề dày cuả lớp khí ion giảm. Trong hệ với các hạt tích điện đủ mạnh, sự tương tác giữa chúng chỉ phụ thuộc vào điện tích của ion đối, ngăn cản tác dụng của bản mặt trong của lớp điện kép và quyết định bề dày của nó. Vì vậy, khi điện tích của lớp kép giảm làm cho các hạt có cơ dính kết với nhau.

Theo những tính toán của Deryagin và Landau, hàng rào năng lượng biến mất khi đạt được ngưỡng keo tụ γ mà lý thuyết cho phép tính theo công thức sau:

$$\gamma = C \cdot \frac{\varepsilon.(k.T)^5}{A^2.e^6.z^6} \qquad \text{(III.69)}$$

Trong đó: C là hằng số phụ thuộc vào tính bất đối xứng của chất điện ly, nghĩa là vào hệ thức giữa điện tích của cation và anion.

e là điện tích của electron

z là hóa trị của ion đối.

Sau khi xem xét lý thuyết về sự keo tụ, chúng ta đi đến kết luận sau:

Khi thế φ_0 không cao (các hạt keo tích điện yếu), hiện tượng hấp phụ quyết định quá trình keo tụ. Khi các hạt keo tích điện mạnh thì sự co hẹp lớp điện tích kép là nguyên nhân của sự keo tụ.

3. Động học của sự keo tụ bằng chất điện ly

Nghiên cứu động học của sự keo tụ là nghiên cứu sự diễn biến của quá trình keo tụ theo thời gian. Người ta phân biệt hai loại keo tụ: Keo tụ nhanh và keo tụ chậm.

Khi trong hệ, mỗi va chạm của hạt trong chuyển động Brown đều đưa đến sự dính kết goi là sự keo tụ nhanh, còn khi chỉ có một phần trong số va chạm dẫn đến sự dính kết gọi là sự keo tụ chậm.

Để nghiên cứu quá trình keo tụ, cần phải xác định được nồng độ hạt tại các thời điểm khác nhau. Ngày nay người ta dùng kính siêu hiển vi dòng của Deryagin và Vlasenko để xác định liên tục sự biến thiên nồng độ hạt của hệ keo.

Smoluchowski giả định rằng tốc độ keo tụ nhanh phụ thuộc vào nồng độ hạt ν, phụ thuộc vào cường độ chuyển động Brown đặc trưng bởi hệ số khuếch tán D của các hạt keo và vào khoảng cách tới hạn d mà tâm của hai hạt phải đạt tới để có sự dính kết. Ở những khoảng cách lớn hơn d Smoluchowski bỏ qua sự tương tác phân tử.

Cơ chế của sự keo tụ là 2 hạt đơn va chạm dính kết tạo thành hạt đôi, hạt đôi va chạm với hạt đơn thành hạt ba,...Sự va chạm đồng thời giữa các hạt phức tạp và giữa ba hoặc nhiều hạt đơn cũng có thể xảy ra nhưng xác suất nhỏ, nên Smoluchowski bỏ qua để tính toán được đơn giản.

Như vậy về hình thức, sự keo tụ có thể coi như phản ứng bậc hai. Tốc độ keo tụ tỷ lệ với bình phương nồng độ hạt:

$$v_{kt} = -\frac{d\nu}{dt} = k.\nu^2 \qquad \text{(III.70)}$$

Trong đó: k là hằng số tốc độ keo tụ.

Theo Smoluchowski, hằng số tốc độ keo tụ phụ thuộc vào tốc độ khuếch tán và do đó phụ thuộc vào hệ số khuếch tan D và khoảng cách d giữa hai tâm của hai hạt:

$$k = 4\pi Dd \qquad \text{(III.71)}$$

Ở thời điểm t = 0, nồng độ hạt đồng đều trong toàn bộ thể tích và bằng v_0. Khi xảy ra keo tụ, nồng độ hạt giảm, nghĩa là $v < v_0$.

Phân ly biến số phương trình (III.70) và lấy tích phân trong khoảng từ v_0 đến v và từ 0 đến t ta được:

$$\frac{1}{v} - \frac{1}{v_0} = kt$$

Từ đó nồng độ hạt v của dung dịch keo tại thời điểm t bất kỳ sẽ là:

$$v = \frac{v_0}{1 + k.v_0.t} = \frac{v_0}{1 + 4.\pi.D.d.v_0.t} \qquad \text{(III.72)}$$

Gọi $t_{1/2}$ là thời gian bán keo tụ, tức là thời gian mà nồng độ hạt của hệ giảm đi một nửa, khi đó:

$$v = \frac{v_0}{1 + \frac{t}{t_{1/2}}} \qquad \text{(III.73)}$$

Thuyết Smoluchowski giải thích tốt sự keo tụ của các hệ keo đơn phân tán. Müller (Muy lơ) đã xây dựng một lý thuyết tương tự cho hệ keo đa phân tán. Ông chỉ ra rằng các hạt với kích thước khác nhau keo tụ nhanh hơn các hạt có kích thước đồng đều, các hạt lớn đóng vai trò các "mầm" keo tụ. Theo ông tốc độ keo tụ tăng lên theo thời gian, đặc biệt là khi các hạt keo có dạng bất đối xứng.

Lý thuyết của Smoluchowski cũng có thể áp dụng cho

sự keo tụ chậm khi các hạt keo chưa bị mất tính ổn định hoàn toàn. Khi đó ta cần đưa vào phương trình (III.72) thêm một hệ số α đặc trưng cho hiệu quả của va chạm:

$$v = \frac{v_0}{1 + \alpha.k.v_0.t} \qquad \text{(III.74)}$$

4. Sự keo tụ bởi các yếu tố vật lý

Trong thực tế nhiều yếu tố thuần túy vật lý cùng gây ra sự keo tụ các hệ keo, đó là: thời gian, tác động cơ học, sự đun nóng hoặc làm lạnh, sự pha loãng hay làm đậm đặc sol, ánh sáng, tia tử ngoại, tia Roentgen, siêu âm, điện trường,... Sau dây chúng ta xét một số trường hợp quan trọng nhất.

* *Sự keo tụ tự phát.* Khi để lâu một hệ keo, do trong hệ có phản ứng xảy ra chậm hoặc do va chạm có hiệu quả của các hạt keo dẫn đến hệ bị phá vỡ. Ví dụ, độ bền của keo thủy ngân sunfua giảm nhanh khi để dung dịch trong bình mở, khí hiđro sunfua (chất làm bền) thoát ra khỏi dung dịch. Vì vậy, khi để lâu dung dịch này cần được đổ đầy bình và đậy nút kín.

* *Sự keo tụ do có tác động cơ học nhờ khuấy trộn mạnh hoặc vận chuyển các dung dịch keo qua đường ống.* Nguyên nhân dẫn đến sự keo tụ là cân bằng hấp phụ của chất làm bền bị phá vỡ. Sự keo tụ cũng có thể xảy ra khi để hệ keo ở nơi có sự rung động hoặc siêu âm. Ví dụ, trong xử lý bằng tác động rung các cấu kiện bê tông, lúc đầu có sự phá vỡ các cấu trúc keo làm tăng sự chảy của hỗn hợp, tạo thuận lợi cho sự lấp đầy các cấu kiện.

* *Sự keo tụ có thể xảy ra dưới tác dụng của điện trường.*

Tác dụng của điện trường được áp dụng để tách nước khỏi các nhũ tương dầu mỏ, tách tạp chất khỏi dầu khoáng.

** Sự keo tụ còn xảy ra khi pha loãng hoặc cô đặc dung dịch keo.* Khi pha loãng dung dịch keo trong nước, các hạt keo bị khử hấp phụ chất điện ly làm bền, dẫn đến làm giảm điện tích hạt keo. Khi cô đặc dung dịch keo, nồng độ hạt keo, nồng độ chất điện ly và nồng độ ion đôi tăng dẫn đến làm giảm độ bền của hạt keo.

** Sự keo tụ cũng có thể xảy ra khi đun nóng hoặc làm lạnh dung dịch keo.* Khi đun nóng, chất làm bền bị khử hấp phụ, chuyển động Brown tăng làm cho các hạt keo có cơ liên kết với nhau. Khi làm giảm nhiệt độ của hệ keo, độ tan của các chất giảm tạo ra sự quá bão hòa và dẫn tới sự keo tụ.

E. TÍNH CHẤT CƠ HỌC CẤU THỂ CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

Cũng như các vật thể khác, các hệ keo và các hệ vi dị thể có những tính chất nhất định như: tính nhớt, trong một số trường hợp có tính dẻo, tính đàn hồi, tính vững chắc. Các tính chất này gắn liền với cấu tạo của các hệ đó, cho nên thường được gọi là các tính chất cơ học cấu thể.

Sự tạo cấu trúc trong các hệ phân tán là kết quả của sự keo tụ. Các hệ phân tán được chia thành hai loại: hệ phân tán tự do và hệ phân tán liên kết. Trong hệ phân tán tự do, nồng độ của pha phân tán không thể quá lớn để tránh sự tiếp xúc giữa các hạt với nhau. Nếu trong hệ có chất làm bền thì có thể tăng nồng độ đến một mức độ nhất định.

Trong hệ phân tán liên kết, nồng độ pha phân tán có thể đạt đến giá trị lớn nếu như hạt có dạng đối xứng. Nếu các hạt là bất đối xứng như dạng hình que, hình tấm... thì những hệ này có thể điều chế ở nồng độ rất thấp. Ví dụ sol V_2O_5 chứa các hạt hình que, gel(*) có thể hình thành ở nồng độ 0,01% V_2O_5 .

Các tính chất cơ học cấu thể của các hệ phân tán còn phụ thuộc vào nhiều yếu tố khác như: bản chất của pha phân tán và môi trường, sự có mặt của chất làm bền, khả năng ngăn cản sự tương tác giữa các hạt phân tán với nhau và giữa các hạt phân tán với môi trường.

Các hệ phân tán quan trọng như thổ nhưỡng, đất sét tạo hình, dung dịch xi măng, vữa, chất màu, sơn,... được đặc trưng bởi những tính chất cơ học cấu thể đặc biệt.

III.14. SỰ XUẤT HIỆN VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC CẤU THỂ TRONG CÁC HỆ KEO

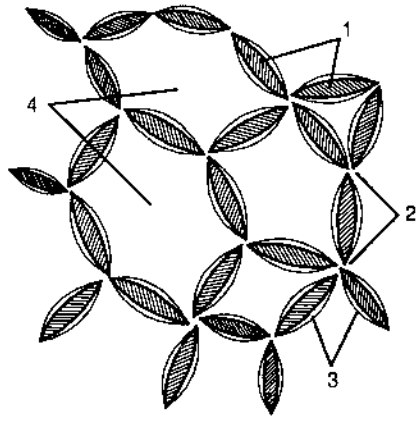
Theo Rohbinder, các cấu thể trong các hệ keo và hệ vi dị thể được chia thành cấu thể keo tụ và cấu thể ngưng tụ kết tinh.

1. Cấu thể keo tụ

Cấu thể keo tụ thường xuất hiện khi độ bền vững tập hợp của hệ giảm. Nếu các yếu tố bền vững chỉ bị mất đi ở một phần nào đó của hạt thì các hạt sẽ dính kết với nhau ở những chỗ đó và tạo thành mạng lưới không gian chứa môi trường phân tán ở những mắt lưới gọi là gel (hình III.18).

(*) gel là kết quả của sự chuyển dung dịch keo từ trạng thái phân tán tự do (sol) sang trạng thái phân tán liên kết (gel).

1- Hạt keo,
2- Phần bề mặt bị mất yếu tố bền vững,
3- Lớp vỏ solvat hóa
4- Mắt lưới chứa môi trường.



Hình III.18
Cấu trúc không gian.

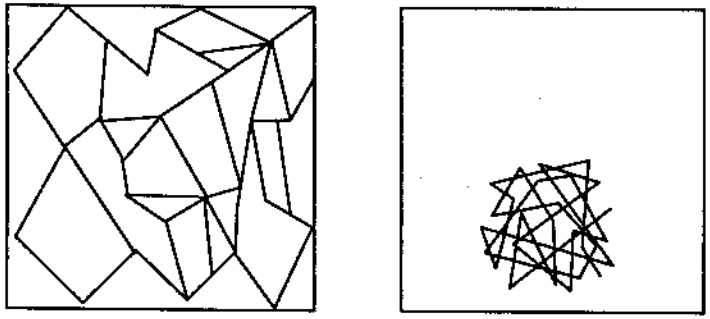
Sự có mặt của lớp dung môi giữa các hạt làm cho cấu trúc có độ bền thấp, nhưng cũng chính vì lẽ đó nó lại làm cho các cấu trúc có tính dẻo, thậm chí có tính đàn hồi.

Sự tạo gel phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Khi nồng độ hạt tăng, tốc độ tạo gel tăng và độ bền của gel cũng tăng. Đặc biệt hình dạng hạt keo có ảnh hưởng lớn đến sự tạo gel. Các hạt keo có đầu mút, có góc, cạnh dễ tạo gel ngay cả khi nồng đọ pha phân tán nhỏ. Nhiệt độ ảnh hưởng mạnh đến sự tạo gel. Nhiệt độ tăng làm cho tốc độ tạo gel tăng. Tuy nhiên, khi nhiệt độ tăng nhiều, cường độ chuyển động Brown tăng làm cho gel trở thành chất lỏng cấu thể (trạng thái lỏng nhưng vẫn có cấu trúc không gian). Nếu tiếp tục tăng nhiệt độ cao hơn nữa thì gel thậm chí có thể trở thành chất lỏng không cấu thể (không còn cấu trúc không gian nữa). Các tác động cơ học thường cản trở sự tạo gel và phá vỡ các cấu thể.

Một tính chất đặc biệt của các cấu thể keo tụ là tính sol - gel thuận nghịch (còn gọi là tính xúc biến). Đó là khả năng của các cấu thể sau khi bị phá vỡ vì một lực cơ học nào đó có khả năng tự phục hồi sau một thời gian. Hiện tượng

này thường gặp trong tự nhiên. Ví dụ, một số đất sét, chất nguyên sinh trong các tế bào (gel miosin có tính chất sol – gel thuận nghịch rất rõ khi bắp thịt làm việc). Tính xúc biến của các hệ phân tán thường được áp dụng trong kỹ thuật. Ví dụ, như nhờ có tính sol – gel thuận nghịch của các dung dịch đất sét mà người ta có thể phòng ngừa được sự sa lắng của các hạt đất đá trong.các lỗ khoan, do vậy, trong khi khoan người ta thường dùng dung dịch đất sét để tránh sự kẹt tắc thiết bị khoan do nguyên nhân sa lắng mùn khoan gây ra.

Các cấu thể keo tụ còn có tính chất co ngót (sự teo), đó là khả năng tự giảm kích thước của gel do làm thoát dung môi ra khỏi mắt lưới không gian (hình III.19). Hiện tượng co ngót thường gặp ở các hệ đất sét và các chất cao phân tử.



Hình III.19. Sơ đồ của sự co ngót

Ngược lại, các hệ keo tụ đã bị teo, khi tiếp xúc lại với dung môi thì lại trương nở ra. Hiện tượng này được gọi là sự trương nở.

2. Cấu thể ngưng tụ kết tinh

Những cấu thể ngưng tụ kết tinh được hình thành khi các hạt liên kết với nhau bằng lực hóa học. Các cấu thể tạo thành do các liên kết hóa học bền vững gọi là các cấu thể ngưng tụ, còn các cấu thể tạo thành do sự ghép các tinh thể trong quá trình kết tinh pha mới gọi là cấu thể kết tinh. Các cấu thể này không có tính xúc biến, tính dẻo cũng như tính đàn hồi mà ngược lại chúng thể hiện tính giòn.Độ bền của cấu thể này thường lớn hơn nhiều so với độ bền của các cấu thể keo tụ. Các hệ với cấu thể ngưng tụ kết tinh không thể co ngót và trương nở đáng kể như hệ cấu thể keo tụ.

Cấu thể ngưng tụ điển hình là gel của axit silicic (H_2SiO_3). Sự tạo thành cấu thể kết tinh có tầm quan trọng đối với sự hóa rắn của các chất kết tinh vô cơ trên cơ sở xi măng, thạch cao và đá vôi.

Sự có mặt của các chất phụ gia có tính hoạt động bề mặt làm thay đổi hình dạng và kích thước của tinh thể và điều kiện cộng sinh các tinh thể có ảnh hưởng lớn đến sự tạo các liên kết trong cấu thể.

Các cấu thể ngưng tụ kết tinh là những cấu thể bất thuận nghịch. Khi chúng bị phá vỡ thì không có khả năng tự hồi phục. Trong khi đó, các cấu thể keo tụ thì có tính thuận nghịch như đã đề cập ở trên.

III.15. ĐỘ NHỚT CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

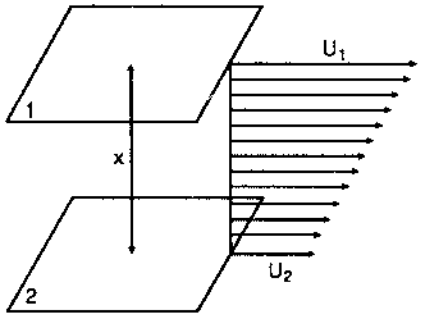
1. Độ nhớt của các dung dịch thường

Để có thể nắm được các đặc điểm tính nhớt của các hệ keo, ta hãy nhớ lại những kiến thức cơ bản về độ nhớt và cơ

chế của sự chảy đối với các chất lỏng phân tử nhỏ như: nước, rượu, benzen...

Khi có một lực ngoài gây nên sự chảy không quá nhanh của lớp chất lỏng mỏng với tốc độ u_1. Thực nghiệm cho thấy rằng, các lớp chất lỏng nằm dưới lớp chảy không nằm yên mà cũng chuyển động cùng chiều (hình III.20).

Sự cuốn theo các lớp chất lỏng cùng chảy là do lực ma sát nội xuất hiện giữa các lớp, kết quả của chuyển động nhiệt hỗn loạn và do lực hút phân tử gây ra. Tốc độ chuyển động của các lớp kế tiếp nhau sẽ giảm từ trên xuống dưới. Sự chuyển động như vậy của chất lỏng gọi là sự chảy dòng.



Hình III.20. Sự phân bố tốc độ trong chất lỏng giữa hai lớp chuyển động song song (1 và 2) nằm cách nhau một khoảng cách x.

Theo Newton (Niu tơn) lực ma sát nội (ma sát trong) F bằng và ngược chiều với lực bên ngoài gây ra sự chảy, tỉ lệ với diện tích S của bề mặt lớp chất lỏng chịu tác động của ngoại lực, với gradien vận tốc du/dx của chuyển động giữa các lớp:

$$F = \eta.S.\frac{du}{dx} \qquad \text{(III.75)}$$

Trong đó: η là hệ số tỉ lệ và có tên là độ nhớt, phụ thuộc vào bản chất của chất lỏng.

Khi các chất lỏng chảy dòng trong ống thì vận tốc thể tích của sự chảy được tính theo phương trình Poiseuille

(Poa son):

$$V = \frac{\pi.r^4.P}{8\eta.l} \qquad \text{(III.76)}$$

Trong đó: P là hiệu áp suất ở đầu và ở cuối ống.

r, l là bán kính và độ dài của ống.

η là độ nhớt của chất lỏng.

Khi áp dụng các phương trình trên cho sự chảy cuộn (có sự xáo trộn các lớp chất lỏng) thì hệ số η mất ý nghĩa của nó và khi đó η cần được hiểu là độ nhớt hiệu dụng hoặc độ nhớt biểu kiến.

2. Độ nhớt của các dung dịch keo

Khác với các chất lỏng nguyên chất và các dung dịch thực, dung dịch keo có các phần tử lơ lửng với kích thước lớn hơn nhiều so với kích thước phân tử thông thường. Vì thế với hệ keo khi có vận tốc chảy tăng thì sự chảy dòng chuyển sang chảy cuộn sớm hơn. Mặt khác, các hạt keo làm giảm khoảng không gian của chất lỏng, cho nên độ nhớt của dung dịch keo bao giờ cũng lớn hơn độ nhớt của môi trường phân tán.

Các dung dịch keo với các hạt hình que, hình sợi và các hạt có khả năng biến dạng, hoặc các hệ keo cấu thể (các hạt keo đã bắt đầu có sự dính kết) không tuân theo định luật Newton và Poiseuille.

Khi các hạt keo dài, trong quá trình chảy của dung dịch có sự định hướng của các hạt theo hướng chảy làm giảm sức cản thủy động và làm tăng vận tốc chảy.

Các hệ phân tán có hạt biến dạng như các nhũ tương cũng có hiện tượng tương tự. Khi ngoại lực gây chảy tăng

thì các giọt của pha phân tán chuyển từ dạng hình cầu sang dạng elipxoit làm cho sự chảy dễ dàng hơn và độ nhớt giảm.

Các chất lỏng tuân theo định luật Newton gọi là chất lỏng thường, các chất lỏng không tuân theo định luật Niwton gọi là chất lỏng bất thường.

3. Sự ảnh hưởng của nồng độ pha phân tán tới độ nhớt của hệ keo

Sự liên quan giữa độ nhớt của hệ keo và nồng độ thể tích của pha phân tán được biểu diễn bằng phương trình Einstein:

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha.\varphi) \qquad \text{(III.77)}$$

Trong đó: η là độ nhớt của hệ keo

η_0 là độ nhớt của môi trường phân tán

φ là nồng độ thể tích của pha phân tán, α là thừa số phụ thuộc vào hình dạng hạt. Đối với hạt dạng hình cầu có $\alpha = 2,5$.

Hình dạng của hạt phân tán có ảnh hưởng lớn đến độ nhớt của hệ. Các hệ có dạng hình que, hình elipxoit, dạng mỏng dẹt thường có độ nhớt lớn hơn giá trị tính theo phương trình Einstein.

Độ nhớt của hệ phân tán đậm đặc khác với độ nhớt tính theo phương trình Einstein do có tương tác giữa các dòng trong hệ nhỏ và sự va chạm của các hạt làm giảm sự chảy của hệ.

Sự sai khác với phương trình Einstein cũng có thể giải thích bởi sự solvat hóa làm cho hạt có thể tích hiệu dụng lớn hơn thể tích thực của nó, dẫn đến độ phân tán của hệ thay đổi.

Tương tác giữa các hạt phân tán dẫn đến sự sai lệch so với phương trình Einstein. Trong hệ có những cấu trúc xốp giữ một lượng đáng kể dung môi làm cho độ linh động của dung môi giảm và vì thế độ nhớt trở nên lớn hơn. Lực đẩy giữa các hạt keo tích điện cùng dấu cũng làm tăng độ nhớt của hệ. Hiện tượng này gọi là hiệu ứng nhớt điện. Sự ảnh hưởng của các yếu tố điện đến độ nhớt được biểu diễn bằng phương trình Smoluchowski:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = 2{,}5\varphi.\left[1 + \frac{1}{\eta_0.\chi.r^2}\left(\frac{\varepsilon.\zeta}{2.\pi}\right)^2\right] \qquad \text{(III.78)}$$

Trong đó: χ là độ dẫn điện riêng.

r là bán kính hạt phân tán.

ε là hằng số điện môi của dung dịch.

ζ là thế điện động học.

Theo phương trình này ở điểm đẳng điện (khi $\zeta = 0$) phương trình Smoluchowski chuyển thành phương trình Einstein.

Tuy nhiên, cũng cần phải nói thêm rằng tác dụng của chất điện ly làm giảm thế ζ, làm sự dính kết của các hạt keo tăng dẫn đến làm độ nhớt của hệ tăng.

Chương IV

CÁC HỆ PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG KHÍ, LỎNG, RẮN. CÁC HỆ BÁN KEO

A. CÁC HỆ PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG KHÍ, LỎNG, RẮN

Trong chương này, chúng ta sẽ khảo sát các hệ phân tán trong môi trường khí, môi trường lỏng và môi trường rắn với các hạt phân tán ở các trạng thái tập hợp khác nhau, có độ phân tán keo và các hệ vi dị thể gần với hệ keo.

IV.1. CÁC HỆ VỚI MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN KHÍ (SOL KHÍ)

1. Đặc điểm và phân loại

Các sol khí có những đặc điểm khác với các sol lỏng, đó là: độ nhớt của môi trường khí rất bé ($\eta = 1{,}76.10^{-6}$N.s/m^2), hệ bao giờ cũng loãng, sự sa lắng xảy ra nhanh, trong môi trường khí vì không có sự điện ly nên không hình thành lớp điện tích kép trên bề mặt hạt phân tán .

Theo trạng thái tập hợp của pha phân tán, các sol khí được chia thành sương mù với pha phân tán lỏng và khói với pha phân tán rắn.

Theo độ phân tán, các sol khí với pha phân tán rắn

được chia thành khói thực với các hạt có kích thước từ 10^{-7}cm đến 10^{-3} cm và bụi với các hạt có kích thước lớn hơn 10^{-3} cm. Sương mù có các hạt lỏng với kích thước từ 10^{-5} - 10^{-3} cm.

Theo nguồn gốc, các sol khí được chia thành sol khí phân tán và sol khí ngưng tụ. Sol khí phân tán được tạo thành khi nghiền chất rắn hoặc phun chất lỏng. Các hệ này có các hạt phân tán khá lớn và kích thước khác nhau nên gọi là hệ đa phân tán. Sol khí ngưng tụ được tạo thành từ hơi quá bão hòa bởi các phản ứng hóa học. Các hệ này có hạt khá đồng đều về kích thước.

Các sol khí có pha phân tán lỏng có hạt phân tán là dạng hình cầu, trong khi đó các sol khí với pha phân tán rắn thường có các hạt đa dạng: hình kim, hình mỏng dẹt, hình sao...

2. Tính chất của sol khí

Các sol khí cũng tuân theo các định luật về quang học như các sol lỏng. Tuy nhiên, do có sự khác nhau đáng kể về chiết suất giữa pha phân tán và môi trường phân tán nên các tính chất quang học, đặc biệt là sự phân tán ánh sáng thường biểu hiện rất rõ nét. Trong tất cả các khói đã được nghiên cứu thì khói P_2O_5 có khả năng phân tán và phản xạ ánh sáng mạnh nhất. Các sol khí thường được sử dụng rộng rãi trong việc tạo thành các màn che bằng khói.

Do các sol khí có hệ số ma sát nội (trong) của môi trường phân tán rất nhỏ nên có các tính chất động học phân tử đặc biệt. Những hiện tượng đặc trưng liên quan đến tính chất động học phân tử của các sol khí là nhiệt di (nhiệt chuyển), quang di (quang chuyển) và nhiệt kết tủa.

Sự nhiệt di là sự chuyển dịch các hạt phân tán của sol khí từ nơi nóng sang nơi lạnh.

Nhiệt kết tủa là hiện tượng các hạt bám lên phần lạnh của bề mặt được làm nóng không đều.

Nhiệt di và nhiệt kết tủa là do các lực bức xạ gây ra. Khi hạt được làm nóng không đều nó sẽ chuyển động về phía có nhiệt độ thấp hơn. Sở dĩ như vậy là vì gần bề mặt hạt, ở phía nóng các phân tử khí chuyển động với tốc độ lớn hơn gây ra sự va chạm vào hạt nhiều hơn so với phía lạnh.

Quang di là hiện tượng di chuyển của các hạt sol khí khi chúng được chiếu sáng về một phía. Các hạt không trong suốt chuyển động theo hướng đi của tia sáng (quang di dương) còn các hạt trong suốt chúng chuyển động theo hướng ngược theo hướng tia sáng (quang di âm) do mặt sau của chúng bị đốt nóng nhiều hơn bởi các tia sáng khúc xạ đi qua hạt. Nhiệt di và quang di có ý nghĩa nhiệt động lớn đối với sự chuyển động của các sol khí trong bầu khí quyển. Khi khối không khí nóng tiếp xúc với không khí lạnh, các hạt nước lơ lửng trong không khí sẽ bị nhiệt di. Khi ánh sáng mặt trời chiếu vào các đám mây làm cho chúng chuyển động, đó là hiện tượng quang di. Hai hiện tượng nhiệt di và quang di có liên quan đến thời tiết mây và mưa.

Xung quanh các hạt của sol khí không có lớp điện tích kép, tuy nhiên chúng vẫn có thể tích điện do sự hình thành và phá vỡ các điểm tiếp xúc giữa các hạt hoặc do sự hấp phụ của các ion khí trên bề mặt hạt. Điện tích trên bề mặt hạt sol khi thường nhỏ.

3. Độ bền vững của sol khí

Các sol khí thường kém bền nhất là các sol khí có các

hạt nhỏ nhất và có các hạt lớn nhất. Sở dĩ như vậy vì các hạt lớn có độ sa lắng cao, còn các hạt nhỏ có chuyển động Brown mạnh dễ va chạm vào nhau và liên kết lại. Sự keo tụ của các hạt trong sol khí là keo tụ nhanh và xảy ra nhanh hơn so với các sol lỏng.

4. Các phương pháp phá hủy các sol khí

Các phương pháp phá hủy các sol khí được áp dụng khi cần tách pha phân tán. Ví dụ: thu hồi các sản phẩm qúy hiếm từ khói của các lò luyện kim, làm sạch các chất khí hoặc không khí.

Để phá hủy các sol khí thô với các hạt lớn hơn 3μm, người ta sử dụng những thiết bị tách li tâm gọi là tháp xoáy. Qua tháp xoáy các hạt bụi sẽ đọng lại trên thành tháp, còn khí sạch ra ngoài theo đường ống dẫn.

Bằng phương pháp lọc người ta có thể tách được các hạt nhỏ hơn ra khỏi pha khí. Thiết bị lọc có thể ở dạng lưới hoặc dạng sợi. Ngoài ra, người ta cũng còn dùng phương pháp siêu âm hoặc điện trường trong việc phá hủy các sol khí.

Đối với các sol khí có pha phân tán lỏng, phương pháp phá hủy dựa trên nguyên tắc đông tụ. Ví dụ: để phá hủy mây mưa và sương mù người ta phun vào đó các chất hút ẩm (như $CaCl_2$) các hạt nước tụ lại thành giọt rồi rơi xuống thành mưa.

IV.2. CÁC HỆ VỚI MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN LỎNG (SOL LỎNG)

Thuộc loại này có: huyền phù, nhũ tương và bọt.

1. Huyền phù

Huyền phù là hệ phân tán có môi trường phân tán lỏng, pha phân tán là rắn. Các ví dụ về hệ huyền phù với hàm lượng ẩm vừa đủ là đất sét nhào dùng trong công nghệ đồ gốm, các vữa xi măng, vôi dùng trong xây dựng, sơn màu,...

Các huyền phù cũng hấp thụ và phân tán ánh sáng. Vì các hạt phân tán trong hệ huyền phù có kích thước khá lớn (có thể nhìn thấy bằng kính hiển vi quang học thông thường), nên chúng phản xạ ánh sáng mạnh hơn là phân tán , làm cho hệ rất đục. Cũng do kích thước hạt lớn mà huyền phù không bền vững sa lắng trong hệ(thuộc hệ thô), không có chuyển động Brown, không có khả năng khuếch tán và không có áp suất thẩm thấu.

Các hạt huyền phù cũng có lớp vỏ solvat hóa và lớp điện tích kép trên bề mặt hạt. Thế điện động học ζ xác định được cũng có giá trị cùng bậc với thế điện động học của các hạt trong các sol điển hình. Dưới tác dụng của chất điện ly, huyền phù bị keo tụ. Trong những điều kiện xác định, các hạt của huyền phù liên kết với nhau tạo cấu thể không gian có khả năng co ngót. Các hiện tượng sol – gel thuận nghịch và tạo gel khi chuyển động xảy ra với mức độ mạnh hơn so với các hệ keo ghét lưu.

2. Nhũ tương

• ***Nhũ tương và phân loại***

Nhũ tương là hệ phân tán dị thể hai chất lỏng ít tan vào nhau với sự có mặt của chất làm bền gọi là chất nhũ hóa. Căn cứ vào độ phân cực của pha phân tán và môi trường phân tán thì các nhũ tương được chia ra:

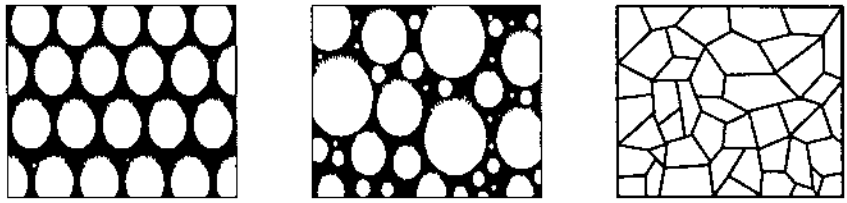
– Nhũ tương loại I hay nhũ tương thuận. Đây là loại nhũ tương của chất lỏng không hay phân cực yếu trong chất

lỏng phân cực(kí hiệu D/N: là dầu trong nước).

- Nhũ tương loại II hay nhũ tương nghịch. Đây là các nhũ tương của chất lỏng phân cực trong chất lỏng không phân cực (N/D: nước trong dầu).

Theo nồng độ của pha phân tán, người ta chia nhũ tương ra các loại: nhũ tương loãng, nhũ tương đặc và nhũ tương rất đậm đặc. Nhũ tương loãng có hàm lượng pha phân tán không vượt quá 0,1% về thể tích với kích thước các hạt chất lỏng vào khoảng 10^{-5}cm. Nhũ tương đặc với hàm lượng pha phân tán đạt tới 74% về thể tích với các giọt chất lỏng khá lớn có thể nhìn thấy bằng kính hiển vi thông thường. Nhũ tương rất đậm đặc có hàm lượng pha phân tán vượt quá 74%. Các giọt của pha phân tán bị biến dạng thành các khối đa diện phân cách nhau bởi các lớp mỏng môi trường. Trên hình IV.1, cho thấy hình ảnh sự sắp xếp các hạt pha phân tán trong nhũ tương đặc và rất đậm đặc.

• ***Độ bền tập hợp của nhũ tương và bản chất của chất nhũ hóa***



a) b) c)

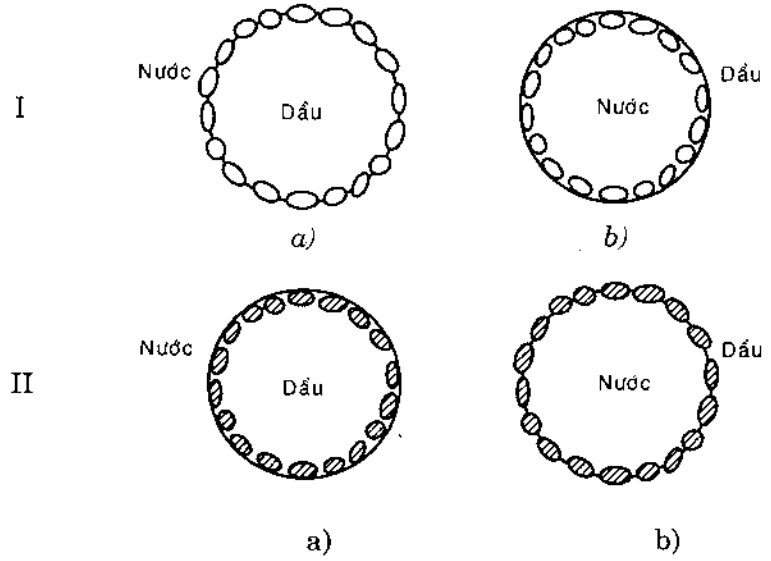
Hình IV.1. Sự sắp xếp các hạt pha phân tán trong nhũ tương

a- là nhũ tương đơn phân tán

b- là nhũ tương đa phân tán (a,b đều là nhũ tương đặc, có nồng độ pha phân tán 74% thể tích)

c- là nhũ tương đậm đặc, các hạt bị biến dạng.

Các nhũ tương kém bền tập hợp do các hạt có dư năng lượng tự do bề mặt. Độ bền này của nhũ tương phụ thuộc vào bản chất và hàm lượng chất nhũ hóa. Chất nhũ hóa hấp phụ lên bề mặt phân chia pha làm giảm sức căng bề mặt giữa các pha, đồng thời làm xuất hiện lực đẩy giữa các hạt đó tạo độ bền cho hệ. Sự tăng nồng độ chất nhũ hóa trong một chừng mực nhất định sẽ làm tăng độ bền của hệ.



Hình IV.2. Sự sắp xếp chất nhũ hóa rắn xung quanh hạt nhũ tương

a) Chất nhũ hóa ưa nước (cao lanh)

b) Chất nhũ hóa kị nước (bồ hóng)

Bản chất của chất nhũ hóa xác định không những độ bền mà xác định được cả loại nhũ tương. Thực nghiệm cho thấy rằng các chất nhũ hóa ưa nước, tan trong nước tốt hơn

so với trong hiđrocacbon và có khả năng tạo ra các nhũ tương loại D/N, còn các chất nhũ hóa kị nước thì có khả năng tạo nhũ tương loại N/D. Điều này dễ hiểu vì chất nhũ hóa cản trở sự dính kết của các giọt, khi nó ở phía ngoài của giọt tức là tan tốt trong môi trường (hình IV.2).

Các chất nhũ hóa rất đa dạng, ví dụ: các chất hoạt động bề mặt có nhóm phân cực tạo ion (các xà phòng), các chất hoạt động bề mặt không tạo ion như các hợp chất cao phân tử, các loại bột.

Tác dụng ổn định nhũ tương loại D/N của các chất nhũ hóa là xà phòng và các chất giống xà phòng được giải thích như sau: Các ion hữu cơ của xà phòng hấp phụ lên bề mặt các giọt tạo thành lớp điện tích kép. Chính lớp điện tích kép đó tạo cho hệ độ bền vững.

Độ bền của các nhũ tương N/D ổn định bởi các xà phòng với các cation đa hóa trị, được giải thích bằng sự có mặt của rào chắn cơ học cấu thể trên bề mặt các giọt. Mặt khác các phân tử xà phòng hấp phụ trên các giọt nước quay phần mạch hiđrocacbon dài về phía môi trường và thực hiện chuyển động Brown tạo ra sự đẩy.

Các chất nhũ hóa có tác dụng của phần phân cực mạnh hơn của phần không phân cực, tan trong nước tốt hơn sẽ tạo ra nhũ tương loại I. Các chất nhũ hóa có phần không phân cực mạnh hơn phần phân cực thì có khả năng tạo ra nhũ tương loại II.

• ***Sự đảo pha của nhũ tương***

Khi thêm vào nhũ tương một lượng lớn chất nhũ hóa và khuấy mạnh thì xảy ra hiện tượng đảo pha, đó là: pha phân tán của nhũ tương ban đầu trở thành môi trường, còn môi

trường ban đầu trở thành pha phân tán của nhũ tương mới.Sự đảo pha là một tính chất đặc trưng của các nhũ tương.

Hiện tượng đảo pha gặp khi nhũ tương D/N được làm bền bởi natri oleat khi thêm vào hệ một lượng muối $CaCl_2$. Muối này tác dụng với natri oleat tạo thành canxi oleat là chất làm bền cho nhũ tương loại N/D. Sự đảo pha cũng có thể xảy ra khi khuấy trộn cơ học lâu dài hệ. Ví dụ như khuấy trộn váng sữa (loại D/N) có thể tạo thành bơ (loại N/D).

• ***Ý nghĩa thực tiễn của nhũ tương***

Nhũ tương thường gặp trong tự nhiên và kỹ thuật. Các nhũ tương thiên nhiên quan trọng là: mủ cao su (latếc), dầu mỏ (nhũ tương nước trong dầu), sữa (nhũ tương mỡ trong nước).

Trong công nghiệp, người ta sản xuất nhiều chất ở dạng nhũ tương như: thuốc trừ sâu, trừ nấm, diệt cỏ dùng trong nông nghiệp, các loại thuốc uống (nhũ tương dầu trong nước), thuốc bổ (nhũ tương nước trong dầu). Trong công nghiệp thuộc da, cao su nhân tạo, chất dẻo tổng hợp, các dồ dùng bằng cao su đều thực hiện ở dạng nhũ tương.

Nhũ tương được điều chế bằng phương pháp phân tán cơ học pha phân tán vào môi trường phân tán với sự có mặt của chất nhũ hóa. Sự phân tán có thể thực hiện nhờ các thiết bị: khuấy, lắc, rung động, siêu âm. Nhũ tương cũng có thể thu được bằng cách tự phân tán. Ví dụ: mỡ trong quá trình tiêu hóa của cơ thể sẽ tự nhũ hóa dưới tác dụng của chất HĐBM (các axit) hình thành trong dạ dày.

Khi cần phá vỡ nhũ tương, người ta dùng chất điện ly,

dùng các chất HĐBM không có khả năng làm bền nhũ tương hoặc dùng các phương pháp khác như: ly tâm, lọc, điện di...để tách pha phân tán .

3. Bọt

Bọt là hệ phân tán khí trong môi trường phân tán lỏng. Độ phân tán của bọt rất thấp. Các hạt bọt trong hệ có kích thước cỡ milimet, dôi khi hàng centimet. Vì pha khí dư nên các bong bóng trong bọt có dạng khối đa diện với thành là các lớp rất mỏng môi trường lỏng. Trong hệ bọt hoàn toàn không có chuyển động Brown vì các bọt khí kích thước lớn và xếp sát nhau. Về cấu tạo thì bọt giống như nhũ tương đậm đặc.

Ngoài các bọt điển hình còn tồn tại các hệ phân tán khí trong pha lỏng (K/L) rất loãng, khi đó các bọt khí cách xa nhau như: bia, nước giải khát có ga... Vì có sự chênh lệch lớn về khối lượng riêng nên các hệ này có độ bền sa lắng rất nhỏ, thực tế là các bong bóng khí luôn có xu hướng nổi lên trên, hệ không tồn tại được lâu.

Các bọt được tạo thành khi phân tán khí vào chất lỏng với sự có mặt của chất tạo bọt. Độ bền của bọt phụ thuộc vào bản chất và hàm lượng của chất tạo bọt. Các chất tạo bọt thường là các chất HĐBM như rượu, chất béo, xà phòng... Vai trò của chất tạo bọt là ngăn cản sự chảy dồn của chất lỏng trong màng bọt. Màng của bọt gồm hai lớp: lớp đơn phân tử của chất tạo bọt ở hai bên và lớp chất lỏng ở giữa. Lớp chất lỏng ở giữa màng do tác dụng của trọng lượng sẽ chảy dần xuống, làm cho màng bọt mỏng dần rồi bị phá vỡ.

Để phá hủy bọt hoặc ngăn chặn sự tạo bọt, người ta đưa

vào hệ những chất chống bọt như các rượu hoặc este. Các chất này có tác dụng đẩy chất tạo bọt ra khỏi bề mặt lỏng làm cho bọt không tồn tại được. Ngoài ra người ta còn phá hủy bọt bằng cách đun nóng đến nhiệt độ cao hoặc dùng tác động cơ học.

Trong nhiều trường hợp sự tạo bọt và bọt có ý nghĩa thực tiễn lớn. Bọt dùng trong quá trình tuyển nổi để làm giàu quặng, bọt là yếu tố quan trọng trong quá trình tẩy rửa, trong việc cứu hoả. Trong bọt cứu hoả có chứa khí CO_2 sẽ ngăn cản không cho không khí tiếp xúc với vật cháy.

IV.3. CÁC HỆ CÓ MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN RẮN

Các hệ này có ý nghĩa nhiệt động lớn trong thực tiễn nhưng lại ít được nghiên cứu vì chúng có những tính chất bất thường so với các hệ keo đã nghiên cứu.

Các hệ với pha phân tán là chất khí trong môi trường rắn gọi là các bọt rắn. Đó là các hệ vi dị thể hoặc các hệ phân tán thô. Một ví dụ về bọt rắn tự nhiên là đá bọt, một sản phẩm có nguồn gốc từ núi lửa, được sử dụng làm đá mài, làm bóng bề mặt, chế tạo bê tông nhẹ.

Thủy tinh bọt, bê tông bọt được sử dụng làm vật liệu xây dựng, những bọt rắn nhân tạo làm vật liệu cách âm. Ưu điểm của những vật liệu này là có khối lượng riêng nhỏ, độ dẫn nhiệt thấp và có độ bền cao.

Các hệ với pha phân tán là lỏng trong môi trường rắn gọi là nhũ tương rắn.. Loại này ít gặp trong thực tế. Một trường hợp gặp trong tự nhiên là thủy ngân phân tán trong đá.

Các hệ phân tán chất rắn trong chất rắn có ý nghĩa lớn nhất. Đó là các loại đá qúy có màu, thủy tinh màu, men

tráng, các đá chứa khoáng vật màu, hợp kim,...

Các đá qúy thường là nhóm oxit hoặc thạch anh có chứa tạp chất là các oxit kim loại.

Thủy tinh màu là các thủy tinh silicat có chứa tạp chất phân tán ở trạng thái keo có màu sắc

Men tráng là những chất dạng thủy tinh không trong suốt và có màu sắc.

Cấu trúc keo và vi dị thể của đá núi lửa được giải thích bởi sự tạo thành các tinh thể nhỏ của các hợp phần trong đá macma khi đông nguội.Các đá trầm tích được tạo thành do sự sa lắng của những phần tử vô cùng nhỏ của nhóm oxit, khoáng sét, chất mùn, sắt hiđroxit, tảo biển,...

Các hệ gang, thép,hợp kim có thể có cấu tạo tương ứng với dung dịch phân tử, hệ keo, hệ phân tán thô. Ví dụ: gang là hệ phân tán, trong đó cacbon phân tán trong môi trường sắt, còn thép hợp kim là hệ phân tán trong đó các kim loại (Cr, Cu, Mn,...) phân tán trong môi trường thép với độ phân tán keo.

Trong số các tính chất keo điển hình cho hệ có môi trường phân tán rắn, đó là khả năng phân tán ánh sáng. Tuy nhiên, cũng phải hiểu rằng khả năng phân tán ánh sáng chỉ có thể quan sát thấy ở hệ keo có môi trường phân tán trong suốt.

Các hệ keo vi dị thể với môi trường phân tán rắn thường được tạo thành bằng phương pháp ngưng tụ từ thể nóng chảy. Khi làm lạnh hệ nóng chảy đồng thể, pha phân tán tách ra thành các hạt kích thước khác nhau phân bố trong hệ đã nguội lạnh. Trong công nghiệp, các chất nhựa xốp được chế tạo bằng cách đưa vào Polime một chất tạo khí, khi đun nóng chảy khí tạo thành bong bóng hoặc các mao quản và được giữ lại trong polime khi polime nguội đi.

B. CÁC HỆ BÁN KEO

Tất cả các hệ có môi trường phân tán lỏng mà chúng ta đã xem xét ở trên đều là các hệ keo hoặc vi dị thể trong điều kiện tồn tại thông thường của nó. Điều đó có nghĩa là, ở trong giới hạn các nồng độ, áp suất, nhiệt độ thì thường các hệ keo vẫn giữ là hệ dị thể và không cân bằng nhiệt động học(không bền vững nhiệt động học).

Ngoài ra còn có những hệ ở trong điều kiện này thì chúng là những dung dịch thực, còn ở điều kiện khác chúng lại có thể là dung dịch keo (sol) hay ở trạng thái gel. Giữa các trạng thái này có sự chuyển liên tục và thuận nghịch ứng với các cân bằng nhiệt động:

$$\text{Dung dịch thực} \rightleftharpoons \text{sol} \rightleftharpoons \text{gel}$$

Những hệ như vậy được gọi là hệ bán keo. Các hệ bán keo như: Dung dịch nước của xà phòng, tanin (chất thuộc da) và một số phẩm màu.

Muốn chuyển từ trạng thái này sang trạng thái khác chỉ cần thay đổi nồng độ pha phân tán , nhiệt độ, độ pH hoặc thêm chất điện ly vào hệ. Ở trạng thái dung dịch thực chúng là các hệ đồng thể chứa các phân tử hoặc ion, ở trạng thái sol chúng là hệ dị thể chứa các mixen. Mixen là tập hợp của vô số các phân tử, phần lớn là các phân tử cùng loại. Mixen tồn tại lâu dài, chỉ khi nào hệ chuyển sang trạng thái khác thì mixen mới không còn nữa. Sự chuyển các phân tử của pha phân tán vào mixen không bao giờ xảy ra hoàn toàn.

Dưới đây chúng ta sẽ khảo sát một số tính chất quan trọng và ý nghĩa thực tiễn của hệ này. Hệ được chọn để

khảo sát là dung dịch nước xà phòng, vì xà phòng có ứng dụng rộng rãi trong đời sống và trong kỹ thuật hiện đại. Ngoài ra, chúng ta sẽ làm quen với một vài đặc điểm của dung dịch tanin và phẩm màu.

IV.4. XÀ PHÒNG VÀ CÁC TÍNH CHẤT CỦA CHÚNG

1. Định nghĩa và phân loại

Xà phòng theo nghĩa hẹp là muối của monoaxit béo. Xà phòng có phân tử tương đối lớn, có tính chất hoạt động bề mặt và do đó có nhiều tính chất quan trọng trong đời sống và trong kỹ thuật. Muối của các axit béo này gọi là xà phòng thường(*).

Thông thường người ta hiểu xà phòng với nghĩa rộng hơn, tức là gọi tất cả các chất tẩy rửa là xà phòng. Sở dĩ gọi là xà phòng vì tất cả các chất tẩy rửa đều có cấu tạo phân tử giống xà phòng thường và cũng có tính chất lý, hóa học, tính công dụng kỹ thuật như xà phòng thường.

Các xà phòng nói chung đều là những chất phân cực. Phân tử của chúng gồm hai phần: phần ưa lưu là phần phân cực, phần ghét lưu là phần không phân cực. Phần ưa lưu thường là các nhóm cacboxyl (- COO^-), sunfuric (- OSO_3^{2-}), sunfonic (- SO_3^{2-}), các nhóm chứa nitơ và nhóm etilen oxit

(*) Các xà phòng thường bán trong thị trường chứa một lượng nước lớn và thường là hỗn hợp với nhiều chất, nhất là chất điện ly. Xà phòng nguyên chất có thể thu được từ dung dịch dưới dạng các tinh thể xà phòng. Kết quả phân tích bằng tia Roentgen cho thấy các tinh thể xà phòng có cấu tạo lớp và hướng phần phân cực vào nhau.

(- CH_2 - O - CH_2-) kèm theo nhóm OH. Phần ghét lưu gồm: mạch parafin thẳng hoặc nhánh, vòng benzen hoặc naftalen với gốc ankyl. Phần ưa lưu có thể nằm ở một đầu hoặc ở hai đầu hoặc ở giữa phân tử của xà phòng.

Theo cấu tạo phân tử, xà phòng được chia làm bốn nhóm sau:

• ***Xà phòng anion hoạt động***

Phân tử của xà phòng thuộc nhóm này có một hoặc một vài nhóm chức. Khi hòa tan trong nước các nhóm chức có khả năng phân ly thành cation kim loại và anion hữu cơ. Các anion hữu cơ quyết định tính hòa tan của xà phòng.

Ví dụ: Xà phòng natri stearat $C_{17}H_{35}COONa$

Xà phòng natri oleat $C_{17}H_{33}COONa$

Xà phòng ankyl sunfonat $C_nH_{2n+1}SO_3Me$

Xà phòng ankyl aryl sunfonat $C_nH_{2n+1}C_6H_4SO_3Me$

Trong đó: Me là cation hóa trị 1 (Na^+, K^+, NH_4^+).

Các Sunfo axit là những axit mạnh, nên không chỉ các muối của chúng với các cation hóa trị 1 mà cả muối với các cation hóa trị cao đều tan khá tốt trong nước tạo thành dung dịch nước với tất cả các tính chất đặc trưng của dung dịch xà phòng. Đó cũng là ưu điểm của loại xà phòng sunfo so với các xà phòng thường. Chúng có thể dùng làm chất tẩy rửa trong nước cứng và cả trong môi trường axit.

• ***Xà phòng cation hoạt động***

Phân tử của các chất này khi tan trong nước các nhóm chức phân ly thành anion vô cơ và cation hữu cơ. Các cation

này quyết định tính chất hòa tan và các tính chất khác của xà phòng.

Ví dụ: Xà phòng octadexyl amoniclorua

$[\ C_{18}H_{37}NH_3\ ]Cl$

Xà phòng Xetyltrimentyl amoniclorua

$[\ C_{16}H_{33}(CH_3)_3N\ ]Cl$

Xà phòng Xetylpiridin clorua

• ***Xà phòng lưỡng tính***

Phân tử của loại xà phòng này khi tan trong nước sẽ phân ly thành anion hay cation hoạt động là tùy thuộc vào độ pH của môi trường. Khi môi trường là axit chúng sẽ là cation hoạt động, khi môi trường là bazơ chúng sẽ là anion hoạt động.

• ***Xà phòng không ion hóa***

Bên cạnh các xà phòng mà phân tử của chúng phân ly trong dung dịch nước thành các ion, còn có các xà phòng mà phân tử của chúng không có khả năng ion hóa. Phân tử của loại xà phòng này gồm một mạch hiđrocacbon dài và nhóm ưa lưu phân cực chút ít như nhóm hiđroxyl hoặc các nhóm este. Ví dụ, về xà phòng không ion hóa là các hợp chất nhận được từ sự tương tác của các rượu cao phân tử (hoặc các ankyl - phenol) với một số phân tử etilen oxit:

$$C_nH_{2n+1}OH + m\ (CH_2 - CH_2) \longrightarrow C_nH_{2n+1}(OCH_2CH_2)_mOH$$

2. Các tính chất hóa lý của xà phòng

• ***Tính hòa tan trong nước***

Tính chất hòa tan là tính chất quyết định mọi tính chất khác của xà phòng. Tính hòa tan của xà phòng phụ thuộc vào các tính chất sau:

- Bản chất và vị trí của nhóm phân cực.
- Chiều dài mạch hidrocacbon
- Nhiệt độ.
- Bản chất cation kim loại.

Xà phòng thường là muối của axit béo có mạch hiđrocacbon chứa từ 10 đến 22 nguyên tử cacbon, khi hòa tan trong nước tạo thành axit béo. Muối của các axit này với các kim loại kiềm như: natri palmitat ($C_{15}H_{31}COONa$), natri stearat ($C_{17}H_{35}COONa$), natri oleat ($C_{17}H_{33}COONa$) thường hòa tan tốt trong nước. Muối chứa các ion kim loại có hóa trị cao hơn như: canxi, magiê, nhôm, sắt,...không tan trong nước nhưng tạo thành hệ bán keo trong môi trường hiđrocacbon.

• ***Tính chất hoạt động bề mặt***

Dung dịch xà phòng trong nước có nồng độ ở lớp bề mặt lớn hơn trong thể tích. Khi tan vào nước, các nhóm phân cực trong phân tử xà phòng có ái lực với nước quay vào nước, còn mạch hiđrocacbon hướng vào pha khí. Trên bề mặt dung dịch lúc này tạo thành lớp hấp phụ định hướng. Bề mặt phân cách nước - không khí trước đây được thay thế bằng bề mặt phân cách hiđrocacbon - không khí. Sức căng bề mặt hiđrocacbon thấp hơn nhiều so với sức căng bề mặt của nước, điều này được giải thích khi hòa tan xà phòng vào nước, sức căng bề mặt của nước giảm.

Như vậy các xà phòng đều là những chất hoạt động bề mặt. Tính hoạt động bề mặt của chúng do bản chất của nhóm phân cực và chiều dài mạch hidrocacbon quyết định.

• ***Khả năng thấm ướt:***

Sự thấm ướt rất quan trọng đối với các quá trình tẩy rửa. Các bề mặt ưa nước như thủy tinh, silicat, xenlulô, tinh bột, các axit,... thấm ướt nước rất tốt. Các bề mặt kị nước như parafin, dầu mỡ, lưu huỳnh,... thì thấm ướt nước rất kém. Các loại vải sợi sạch thấm ướt nước dễ dàng, nhưng nước lại khó thấm vào bên trong sợi vải vì nước có sức căng bề mặt lớn (σ_{H_2O} = 72,5 erg/cm^2). Khi vải sợi bị bám dầu mỡ thì lại càng khó thấm ướt. Muốn khắc phục điều này, cần phải có một chất hoạt động bề mặt để làm giảm sức căng bề mặt của nước. Trong quá trình tẩy rửa vải sợi thì xà phòng đóng vai trò chất hoạt động bề mặt.

Sự thấm ướt vào sợi tuân theo phương trình thấm ướt của Young:

$$\sigma_{R-K} = \sigma_{R-L} + \sigma_{L-K}.\cos\theta \qquad \text{(IV.1)}.$$

Trong đó các kí hiệu R, L và K là các pha rắn, lỏng và khí tương ứng, θ là góc thấm ướt.

Khi thêm chất hoạt động vào dung dịch thì σ_{R-L} và σ_{L-K} sẽ giảm, do đó cosθ tăng, nghĩa là sự thấm ướt tăng lên.

Khả năng thấm ướt phụ thuộc vào nồng độ chất hoạt động bề mặt, nhiệt độ, vị trí và bản chất nhóm phân cực và cấu tạo của mạch hidrocacbon.

• ***Khả năng tạo bọt***

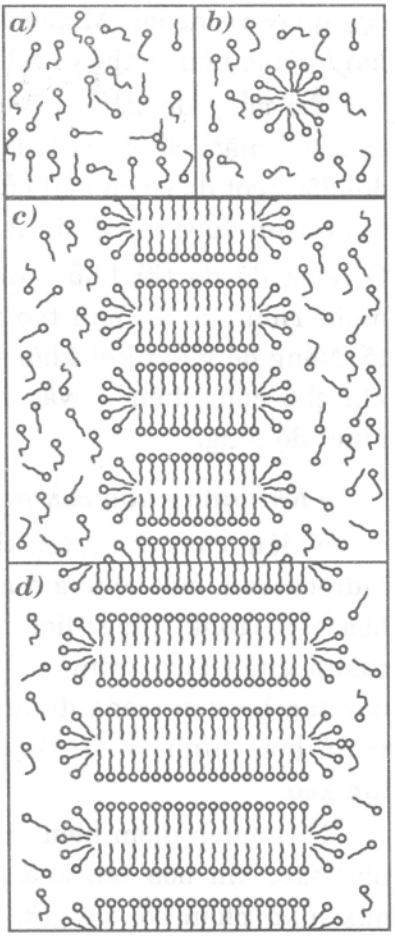
Sự tạo bọt kèm theo sự tăng bề mặt phân cách lỏng – khí rất mạnh, vì sự tạo bọt chỉ có thể xảy ra khi sức căng bề

mặt nhỏ. Nước tinh khiết không tạo bọt, muốn tạo bọt được phải có mặt của chất hoạt động bề mặt. Xà phòng là chất giúp cho sự tạo bọt trong nước. Trong quá trình tẩy rửa, bọt góp phần vào việc tách và giữ chất bẩn trong nước giặt ngăn cản sự bám trở lại mặt vải, vật rửa.

• ***Trạng thái của xà phòng trong dung dịch***

Dung dịch xà phòng có thể tồn tại ở dạng ion , phân tử hoặc mixen.Mixen xà phòng là tập hợp của các phân tử xà phòng phân ly hoặc không phân ly.

Trong dung dịch loãng xà phòng tồn tại ở dạng phân tử hoặc ion(hình IV.3a).Khi tăng nồng độ đến một giá trị nhất định,thì trong dung dịch bắt đầu hình thành các mixen hình cầu (hình IV.3b) và nồng độ khi đó được gọi là nồng độ tới hạn tạo mixen. Trong mixen hình cầu, các phần hiđrocacbon do lực đẩy phân tử làm chúng quay đầu vào nhau, còn các nhóm phân cực phân ly do tính ưa nước và do lực đẩy tĩnh điện của các nhóm cùng dấu làm cho chúng quay ra ngoài.



Hình IV.3. Sơ đồ tạo thành mixen

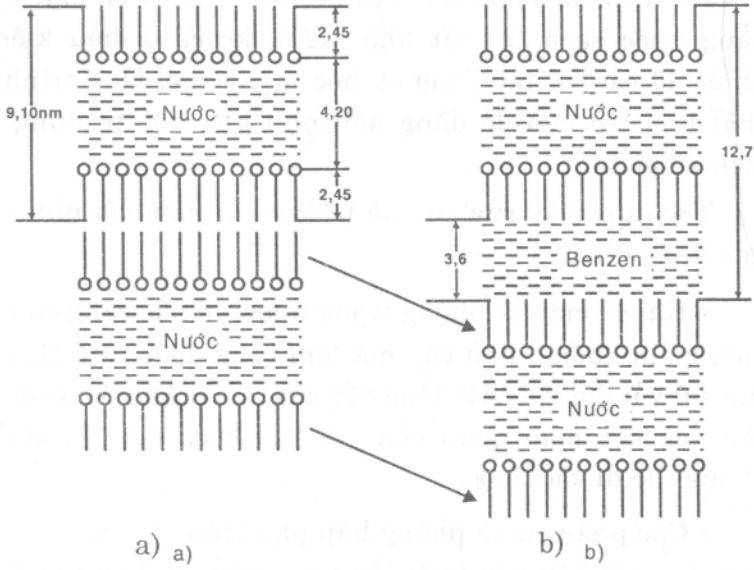
Khi nồng độ dung dịch xà phòng tiếp tục tăng thì mixen có cấu tạo khác. Các mạch hiđrocacbon bắt đầu nằm song song với nhau và dẫn đến mixen hình cầu trở thành mixen hình tấm (hình IV.3c). Mixen hình tấm gồm hai lớp phân tử xà phòng quay mạch hiđrocácbon vào nhau, còn nhóm phân cực quay ra ngoài. Mixen hình tấm có thể phát triển theo hai hướng, nên có thể có kích thước rất lớn.

Tại nồng độ tới hạn tạo mixen, các tính chất như: sức căng bề mặt, chiết suất, độ nhớt, độ dẫn điện,... đều thay đổi đột ngột do sự có mặt của mixen. Vì vậy, nồng độ tới hạn tạo mixen được xác định nhờ do một trong các tính chất đó. Ở nồng độ đó thì khả năng tẩy rửa của xà phòng là cao nhất. Nồng độ tới hạn tạo mixen phụ thuộc vào nhiều yếu tố. Nồng độ giảm khi khối lượng phân tử xà phòng tăng và khi cho chất điện ly vào hệ, ngược lại nồng độ tăng khi nhiệt độ tăng.

• ***Khả năng hòa tan keo***

Nhiều chất hữu cơ không tan trong nước như các hiđrocacbon, một số phẩm màu,... nhưng chúng có khả năng hòa tan trong dung dịch xà phòng khá đậm đặc và tạo thành dung dịch trong suốt, bền vững nhiệt động học. Sự hòa tan benzen trong dung dịch xà phòng đặc là một ví dụ minh họa (hình IV.4). Hiện tượng này được gọi là sự hòa tan keo.

Theo quan điểm hiện đại, sự hòa tan keo được giải thích như sau: khi hòa tan keo, chất hữu cơ lách vào bên trong mixen và phân bố vào giữa các phần mạch hiđrocacbon của các phân tử xà phòng (hình IV.4b). Quan điểm này đã được chứng minh qua các công trình nghiên cứu bằng tia Roentgen.



Hình IV.4. Sự hòa tan benzen trong xà phòng.
a) Mixen trước khi hòa tan.
b) Mixen sau khi hòa tan.

Hiện tượng hòa tan keo có ý nghĩa quan trọng trong công nghệ polime hóa các hiđrocacbon không no trong nhũ tương để điều chế latếc tổng hợp hoặc cao su tổng hợp. Các kết quả nghiên cứu cho thấy quá trình polime hóa không xảy ra ở trong các giọt hiđrocacbon không no mà là bên trong hoặc trên bề mặt các mixen xà phòng, nơi có sự hòa tan các hiđrocacbon không no đó.

Xà phòng trong môi trường hiđrocacbon có khả năng làm hòa tan nước vào dầu mỡ, đó gọi là hòa tan keo ngược. Hiện tượng này có ý nghĩa to lớn trong công nghiệp thực phẩm.

Sự tách các chất bẩn rắn hoặc lỏng khỏi bề mặt sợi vải bằng nước sạch thì rất khó khăn, kể cả ở điều kiện cho nhiệt độ cao và tác động cơ học mạnh mẽ. Quá trình tách chất bẩn trở nên dễ dàng nếu như khi giặt ta dùng dung dịch xà phòng.

Tác dụng tẩy rửa của xà phòng gắn liền với nhiều hiệu ứng khác nhau:

• Khi có mặt xà phòng trong nước thì sức căng của dung dịch giảm xuống, nhờ vậy mà làm tăng được tính thấm ướt của sợi vải đối với chất lỏng tẩy rửa. Chất lỏng sẽ xâm nhập sâu vào các mao quản của vải mà nước nguyên chất thì không thể đi vào được.

• Các phân tử xà phòng hấp phụ trên bề mặt của sợi và của các chất bẩn rắn hoặc lỏng, tạo nên lớp hấp phụ hiđrat hóa. Tác dụng này làm tách các hạt chất bẩn khỏi bề mặt vải và chuyển chúng vào lòng chất tẩy rửa.

• Các màng hấp phụ trên bề mặt hạt bẩn tạo cho hạt có độ bền vững liên kết, cản trở sự bám trở lại mặt vải hoặc liên kết với nhau.

• Dung dịch xà phòng dễ tạo bọt. Một phần chất bẩn sẽ tách vào bọt, đặc biệt là các hạt bẩn có khả năng thấm ướt kém sẽ dính vào bề mặt bọt khí giống như trong quá trình tuyển nổi quặng.

• Khả năng tẩy rửa của xà phòng thường chỉ có ở nồng độ cao hơn nồng độ tạo mixen. Điều đó chứng tỏ khả năng tẩy rửa của xà phòng có liên quan đến sự hòa tan keo của chất bẩn dầu mỡ trong mixen.

IV.5. TANIN VÀ CÁC PHẨM MÀU

Tanin là các chất dùng để thuộc da, đều có tính chất của chất bán keo, đó là các dẫn xuất của các poliphenol, trong đó các nhóm phân cực và nhóm sinh ion là các nhóm phenol và nhóm cacboxyl. Sự tạo mixen trong dung dịch nước của các tanin có thể là do sự dính kết phần ghét nước của các phân tử và sự tạo thành các liên kết hiđro. Mixen được tạo thành từ 10 đến 20 phân tử tanin. Khối lượng của mixen trong dung dịch thuộc da vào khoảng 20.000.

Các phẩm màu ở trạng thái dung dịch thể hiện mọi tính chất của chất bán keo như các phẩm màu tổng hợp: benzopurpurin, phẩm màu xanh đen,... Các nhóm ion hóa ở các chất phẩm màu keo thường là các nhóm cacboxyl, phenol, sunfo, amino,... Dung dịch các chất phẩm màu này tương tự như dung dịch các chất cao phân tử, chúng có độ bền vững tập hợp tương đối cao. Khi cho thêm chất điện ly vào hệ thì xảy ra sự kết tủa. Kết tủa này có thể tự phân tán trong nước nguyên chất. Dung dịch các chất phẩm màu cũng thể hiện những sự bất thường về độ dẫn điện và áp suất thẩm thấu như các dung dịch xà phòng và tanin.

Do phân tử có kích thước lớn, sự liên hợp phân tử trong dung dịch các chất phẩm màu mạnh hơn rất nhiều so với trong các dung dịch xà phòng và phụ thuộc nhiều vào nồng độ, nhiệt độ, độ pH của hệ, chất điện ly và nhiều yếu tố khác. Cũng như xà phòng, nhiều chất phẩm màu có thể cho dung dịch bán keo trong nước, nhưng trong rượu chúng lại tạo thành dung dịch phân tử (dung dịch thực).

BÀI TẬP

BÀI TẬP CÓ LỜI GIẢI

BÀI 1

Xác định bề mặt riêng của huyền phù đất sét trong nước khi các hạt có dạng:

a) Khối lập phương có cạnh bằng 1μm

b) Khối cầu với bán kính bằng 1μm

c) Khối hình trụ với đường cao và bán kính đáy bằng nhau và bằng 1μ

Yêu cầu biểu diễn bề mặt riêng theo đơn vị m^{-1} và m^2/kg. Biết khối lượng riêng của đất sét $\rho = 2{,}5.10^3 kg/m^3$.

LỜI GIẢI

Bề mặt riêng của hệ phân tán được tính theo công thức tổng quát:

$$S_r = \frac{S_{1,2}}{V}$$

a) Khi hạt của pha phân tán có dạng hình lập phương thì bề mặt riêng được tính theo công thức:

$$S_r\,(m^{-1}) = \frac{6}{l} = 6.10^6$$

$$S_r(m^2/kg) = \frac{S_r(m^{-1})}{\rho} = \frac{6.10^6}{2{,}5.10^3} = 2{,}4.10^3$$

b) Khi hạt của pha phân tán có dạng hình cầu:

$$S_r\,(m^{-1}) = \frac{3}{r} = \frac{3}{10^{-6}} = 3.10^6$$

$$S_r(m^2/kg) = \frac{S_r(m^{-1})}{\rho} = \frac{3.10^6}{2{,}5.10^3} = 1{,}2.10^3.$$

c) Khi hạt của pha phân tán có dạng hình trụ:

$$S_r(m^2/kg) = \frac{S_{xq} + 2.S_d}{V} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi r^2}{\pi r^3} = \frac{4}{r}$$

Trong đó: S_{xq} là diện tích xung quanh của hình trụ, S_d là diện tích đáy, V là thể tích hình trụ.

Thay giá trị của r (bán kính đáy), ta có:

$$S_r(m^{-1}) = \frac{4}{10^{-6}} = 4.10^6.$$

$$S_r(m^2/kg) = \frac{4.10^6}{2{,}5.10^3} = 1{,}6.10^3.$$

BÀI 2

Tính bề mặt tổng của các hạt keo As_2S_3 có trong một lit dung dịch keo nồng độ $10^{-2}kg/m^3$, biết đường kính trung bình của hạt bằng $10^{-7}m$, khối lượng riêng của As_2S_3: $\rho = 3{,}43.10^3kg/m^3$.

LỜI GIẢI

Gọi S là bề mặt tổng của tất cả các hạt có trong 1lit dung dịch keo, S_h là bề mặt của một hạt, n là số hạt, m là khối lượng As_2S_3 có trong 1 lit dung dịch, m_h là khối lượng của một hạt, V là thể tích của một hạt. Khi đó ta có:

$$S = S_h.n = S_h \cdot \frac{m}{m_h} = S_h \cdot \frac{C}{V} \cdot \rho.10^3$$

$$= 4\pi r^2 \cdot \frac{C}{V} \cdot \rho.10^3.$$

Thay giá trị bằng số của các đại lượng tương ứng vào công thức trên ,ta được:

$$S = 4.3,14.(0,5.10^{-7})^2 \cdot \frac{10^{-2}}{4.3,14.(0,5.10^{-7})^3} \cdot 3,43.10^3.10^3$$

$$= 0,6m^2.$$

BÀI 3

Người ta điều chế keo As_2S_3 từ phản ứng hóa học giữa H_3AsO_3 và H_2S. Viết phương trình phản ứng. Khi cho dư một ít H_2S keo thu được sẽ dịch chuyển về điện cực nào nếu đặt hệ vào điện trường? Vì sao?. Viết công thức cấu tạo của mixen keo tạo thành.

LỜI GIẢI

Phương trình phản ứng hóa học điều chế keo As_2S_3 như sau:

$$2\ H_3AsO_3 + 3.\ H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

Khi cho dư H_2S, nó sẽ đóng vai trò chất làm bền. Trong dung dịch H_2S phân li theo phương trình phản ứng:

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

Ion HS^- bị hấp phụ lên bề mặt của hạt keo As_2S_3. Khi đó mixen có công thức:

$$\left\{m\left[As_2S_3\right]nHS^-(n-x)H^+\right\}^{x-}\ xH^+$$

Hạt keo tích điện âm, nên khi đặt hệ vào điện trường, các hạt keo di chuyển về cực dương.

BÀI 4

Bằng phương pháp siêu hiển vi người ta đếm được trong thể tích $V=1,33.10^{-11}m^3$ một sol khí chứa 50 tiểu phân dầu. Tính bán kính trung bình của hạt dầu nếu nó có dạng hình cầu. Biết khối lượng riêng của dầu $\rho = 0,9.10^3$ kg/m^3, nồng độ của pha phân tán $C = 2,5.10^{-7}$ kg/m^3.

LỜI GIẢI

Bán kính trung bình của hạt được tính theo công thức:

$$r = \sqrt[3]{3.C.V / 4\pi.n.\rho}$$

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng vào công thức trên, ta có:

$$r = \sqrt[3]{\frac{3.2,5.10^{-7}.1,33.10^{-11}}{4.3,14.50.0,9.10^3}} = 2,6.10^{-6}m$$

BÀI 5

Hãy so sánh cường độ ánh sáng phân tán của nhũ tương Benzen trong nước và Tetranyl trong nước ở 293 K. Biết chiết suất của hai nhũ tương tương ứng bằng $n_1 = 1,38$ và $n_2 = 1,54$, chiết suất của nước nguyên chất $n_0 = 1,33$, kích thước hạt của pha phân tán và nồng độ hạt của hai nhũ

tương là như nhau.

LỜI GIẢI

Cường độ của ánh sáng phân tán trong hệ phân tán được tính theo biểu thức của định luật Rayleigh (Ray-lây):

$$I_{pt} = 24\pi^3 I_0 \frac{\gamma.v^2}{\lambda^4}\left(\frac{n_1^2 - n_0^2}{n_1^2 + 2n_0^2}\right)^2$$

Kí hiệu phần $24\pi^3 I_0 \frac{\gamma.v^2}{\lambda^4} = A$

- Với hệ nhũ tương benzen trong nước, cường độ ánh sáng phân tán bằng

$$I_{pt}(\text{benzen}) = A.\left(\frac{1,38^2 - 1,33^2}{1,38^2 + 2.1,33^2}\right)^2$$

$$= 61,99.10^{-5}A.$$

- Với hệ nhũ tương Tetranyl trong nước, cường độ ánh sáng phân tán bằng

$$I_{pt}(\text{tetranyl}) = A.\left(\frac{1,54^2 - 1,33^2}{1,54^2 + 2.1,33^2}\right)^2$$

$$= 1,04.10^{-2}A$$

Lấy tỉ số $\frac{I_{pt}(\text{benzen})}{I_{pt}(\text{tetranyl})} = \frac{61,99.10^{-5}A}{1,04.10^{-2}A} = 5,90.10^{-2}.$

BÀI 6

Tính độ dịch chuyển trung bình của các hạt khói NH_4Cl

có bán kính 10^{-6} m ở trong không khí, nhiệt độ 276K. Biết thời gian giữa 2 lần quan sát là 5s, độ nhớt của không khí $\eta = 1,76.10^{-5}N.s/m^2$.

Độ dịch chuyển thay đổi thế nào nếu bán kính tiểu phân bằng 10^{-7}m.

LỜI GIẢI

Độ dịch chuyển trung bình được tính theo công thức của Einstein (Anh- stanh) và Smoluchowki (Smô-lu-khốp-ski):

$$\Delta x = \sqrt{\frac{R.T.t}{3\pi.\eta.r.N_A}} = \sqrt{\frac{k.T.t}{3\pi\eta.r}}$$

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng vào công thức và tính toán, ta được:

$$\Delta x = \sqrt{\frac{1,38.10^{-23}.276.5}{3.3,14.1,76.10^{-5}.10^{-6}}} = 1,136.10^{-10}m.$$

Khi bán kính hạt giảm 10 lần, độ dịch chuyển trung bình tăng 10 lần.

BÀI 7

Tính hệ số khuếch tán của hạt thủy ngân trong không khí. Biết bán kính hạt $r = 2.10^{-6}$m, độ nhớt của không khí $\eta = 1,76.10^{-5}N.s/m^2$ và nhiệt độ bằng 283K.

LỜI GIẢI

Hệ số khuếch tán của các tiểu phân dạng hình cầu trong hệ phân tán được tính theo công thức: $D = \frac{k.T}{6\pi.\eta.r}$

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng, ta được:

$$D = \frac{1.38.10^{-23}.283}{6.3,14.1,76.10^{-3}.2.10^{-6}} = 5,89.10^{-12}m^2/s.$$

BÀI 8

Tính tốc độ sa lắng của các hạt cao lanh của huyền phù cao lanh trong nước ở 288K. Bán kính hạt bằng 2.10^{-6}m, khối lượng riêng của cao lanh bằng $2,5.10^3$kg/m^3, độ nhớt của nước bằng $1,14.10^{-3}$N.s/m^2.

LỜI GIẢI

Tốc độ sa lắng của các hạt hình cầu được tính theo công thức:

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

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng ta được:

$$u = \frac{2.4.10^{-12}(2.5.10^3 - 10^3).9.8}{9.1,14.10^{-3}}$$

$$= 11,46.10^{-6}m/s.$$

BÀI 9

Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch keo asen sunfua với các hạt hình cầu bán kính bằng 10^{-8}m. Biết nồng độ của dung dịch keo bằng 7kg/m^3. khối lượng riêng của asen sunfua bằng $2,8.10^3$kg/m^3, nhiệt độ của hệ là 273K. So sánh áp suất thẩm thấu của dung dịch keo với áp suất thẩm thấu của dung dịch phân tử. Cho rằng bán kính phân tử asen

sunfua bằng 10^{-10}m.

LỜI GIẢI

Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo asen sunfua được tính theo:

$$\pi = k.T.v.$$

Ở đây: v là số hạt As_2S_3 trong 1 lít dung dịch,

k là hằng số Boltzmann(Bônxman).

- Tính số hạt:

$$v = \frac{C}{m_h.1000} = \frac{C}{V_h.\rho.1000} = \frac{C}{\frac{4}{3}\pi.r^3.\rho.1000}.$$

Ở đây: m_h là khối lượng hạt,

V_h thể tích hạt,

ρ là khối lượng riêng của hạt,

C là nồng độ của dung dịch.

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng, ta được:

$$v = \frac{3.7}{4.3.14.\left(10^{-8}\right)^3.2,8.10^3.1000}$$

$$= 5,97.10^{19}\text{hạt.}$$

Vậy áp suất thẩm thấu của dung dịch keo asen sunfua là

$$\pi = 1.38.10^{-23}.273.5,97.10^{19}$$

$$= 22.49.10^{-2}\text{N/m}^2.$$

- Áp suất thẩm thấu của dung dịch phân tử As_2S_3 cùng nồng độ khối lượng được tính theo:

$$\pi' = k.T.v'$$

Ở đây: v' là số phân tử As_2S_3 trong 1 lít dung dịch.

Áp suất thẩm thấu chỉ phụ thuộc vào số tiểu phân có mặt trong hệ. Khi đó tỉ số

$$\frac{\pi}{\pi'} = \frac{v}{v'} = \left(\frac{r'}{r}\right)^3 = \left(\frac{10^{-10}}{10^{-8}}\right)^3 = 10^{-6}.$$

Điều đó có nghĩa là áp suất thẩm thấu của dung dịch keo nhỏ hơn áp suất thẩm thấu của dung dịch phân tử cùng nồng độ khối lượng 10^6 lần.

BÀI 10

Một ống nghiệm có chiều cao 0,1 m chứa đầy huyền phù thạch anh trong nước. Khối lượng riêng của thạch anh bằng 2650kg/m^3 và của nước bằng 1000kg/m^3. Thời gian làm kết tủa hoàn toàn các hạt thạch anh là 2 giờ. Tính kích thước của hạt, biết hạt có dạng hình cầu và độ nhớt của nước bằng 0,001N.s/m^2.

LỜI GIẢI

Kích thước của hạt được tính từ công thức

$$r = \sqrt{\frac{9.h.\eta}{2(\rho - \rho_0)g.t}}$$

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng ta được

$$r = \sqrt{\frac{9.0,1.0,001}{2.(2650-1000).9,8.7200}} = 2.10^{-6}\text{m}.$$

BÀI 11

Thế điện động của hạt keo đo được bằng phương pháp điện di là 50 mV. Giả thiết thế đặt vào hệ là 240V, khoảng cách giữa hai điện cực bằng 4cm. Tính tốc độ di chuyển của hạt, biết hạt có dạng hình cầu, độ nhớt của môi trường là 0,001N.s/m^2 và hằng số điện môi bằng 81.

LỜI GIẢI

Tốc độ chuyển động của hạt keo trong điện trường được tính theo công thức:

$$u = \frac{\varepsilon.\varepsilon_0.E.\varsigma}{\eta.l}$$

Trong đó: ε, ε_0 là hằng số điện môi của môi trường và của chân không,

E là thế đặt vào hệ,

ζ là thế điện động học,

η là độ nhớt của môi trường,

l là khoảng cách giữa hai điện cực.

Thay giá trị của các đại lượng tương ứng ta được:

$$u = \frac{81.8,85.10^{-12}.240.0,05}{0,001.0,04} = 2,15.10^{-4} m/s.$$

BÀI 12

Thể tích oxi bị hấp phụ trên bề mặt sắt ở -183°C phụ thuộc thời gian như sau:

t (s)	1380	3000	4260	7320	10020	∞
V (cm^3)	0,167	0,272	0,330	0,408	0,432	0,451

Hãy chứng tỏ sự hấp phụ tuân theo qui luật phản ứng bậc một và tính hằng số tốc độ hấp phụ.

LỜI GIẢI

Nếu sự hấp phụ oxi trên bề mặt sắt tuân theo qui luật phản ứng bậc một, thì giữa thể tích V của oxi bị hấp phụ vào thời gian t phải có mối quan hệ sau:

$$k.t = \ln \frac{V_m}{V_m - V}$$

Trong đó: Với k là hằng số tốc độ hấp phụ.

t là thời gian hấp phụ.

V là thể tích oxi bị hấp phụ ở thời diển t.

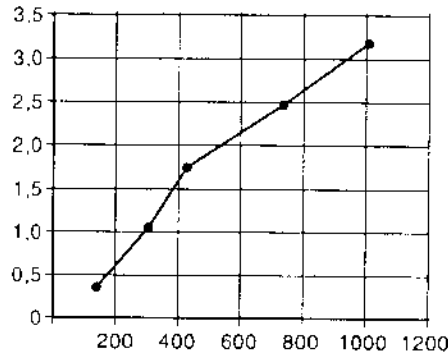
V_m là thể tích oxi bị hấp phụ cực đại (tại $t = \infty$)

Xây dựng đồ thị sự phụ thuộc của $\ln \frac{V_m}{V_m - V} = f(t)$ theo bảng sau:

t (s)	1380	3000	4260	7320	10020
$\ln \frac{V_m}{V_m - V}$	0,462	0,924	1,315	2,350	3,167

Từ đồ thị ta có

$tg\alpha = k = 3.10^{-4}s^{-1}$



BÀI 13

Lượng nitơ hấp phụ xylen trên than hoạt tính (0,0946g) ở -77K, phụ thuộc vào áp suất của nitơ như sau:

P(atm)	3,5	10	16,7	25,7	33,5	39,2	48,6
x (g)	0,0119	0,0161	0,0181	0,0192	0,0195	0,0196	0,0199

a) Đường đẳng nhiệt thu được có dạng đường Langmuir (Lăng-mua) hay đường Freundlich (Fren-lich)?

b) Nếu có dạng đường Freundlich, hãy tính các hằng số β và $\frac{1}{n}$ trong phương trình $\frac{x}{m} = \beta.P^{\frac{1}{n}}$ (m là số gam than)

LỜI GIẢI

a) Nếu đường đẳng nhiệt có dạng đường Langmuir thì các kết quả thu được phải nghiệm đúng phương trình:

$$\frac{P}{a} = \frac{1}{a_m} + \frac{P}{a_m.K}$$

Trong đó: a và a_m là lượng chất bị hấp phụ khi bề mặt bị che phủ một phần và bị che phủ hoàn toàn,

K là hằng số hấp phụ,

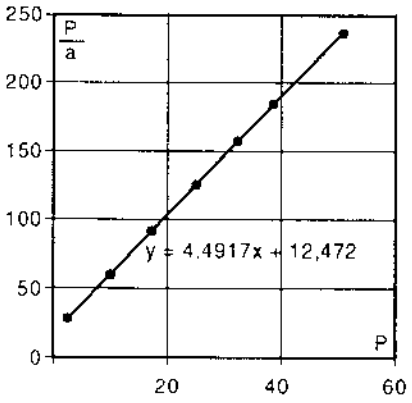
P là áp suất của khí bị hấp phụ

b) Nếu đường đẳng nhiệt có dạng đường Freundlich thì các kết quả thu được phải nghiệm đúng phương trình:

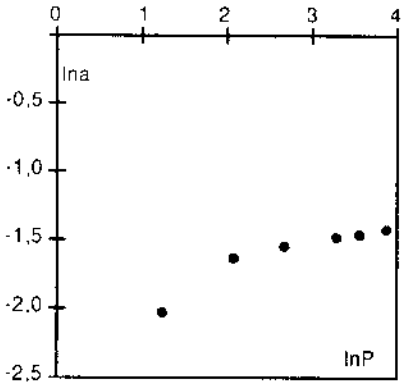
$$\lg\frac{x}{m} = \lg\beta + \frac{1}{n}\lg P$$

Vẽ đồ thị sự phụ thuộc của $\frac{P}{a} = f(P)$ và $\lg a = f(\lg P)$ (a: là

số gam chất hấp phụ trên 1 gam than hoạt tính).



a) Đồ thị theo phương trình Langmuir



b) Đồ thị theo phương trình Freundlich

Đồ thị $\frac{P}{a} = f(P)$ có dạng đường thẳng, nên đường đẳng nhiệt thu được có dạng đường Langmuir

Từ đồ thị (a) ta tìm được giá trị của

$$a_m = 0,0802$$

và $$K = 2,776.$$

BÀI 14

Kết quả đo sự hấp phụ của axit axetic trên than hoạt tính ở nhiệt độ phòng cho ở bảng sau (thể tích của dung dịch là 200 ml)

Số thí nghiệm	*Nồng độ axit trước hấp phụ*	*Nồng độ axit sau hấp phụ*	*Lượng than (gam)*
1	0,503	0,434	3,96
2	0,252	0,202	3,94
3	0,126	0,0899	4,00
4	0,0628	0,0347	4,12
5	0,0314	0,0113	4,04
6	0,0157	0,00333	4,00

Tính các hằng số β và $\frac{1}{n}$ theo phương trình Freundlich

LỜI GIẢI

Các hằng số β và $\frac{1}{n}$ được xác định bằng phương pháp đồ thị trên cơ sở phương trình Freundlich dạng tuyến tính:

$$\ln\frac{x}{m} = \ln\beta + \frac{1}{n}\ln C$$

Ở đây: C là nồng độ cân bằng của dung dịch axit axetic

Vẽ đồ thị sự phụ thuộc của $\ln\frac{x}{m} = f(\ln C)$ theo số liệu trong bảng dưới đây

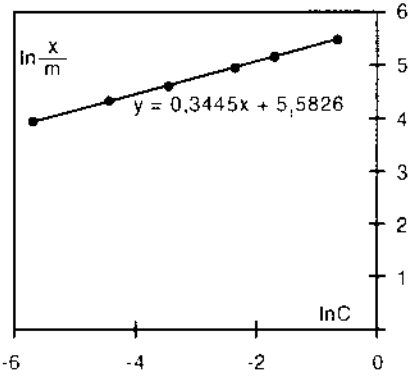
Số thí nghiệm	*x,mg*	$\frac{x}{m}$	$ln\frac{x}{m}$	*C*	*lnC*
1	828	209,1	5,343	0,434	- 0,835
2	600	152,3	5,026	0,202	- 1,599

Số thí nghiệm	*x,mg*	$\frac{x}{m}$	$ln\frac{x}{m}$	*C*	*lnC*
3	433	108.3	4,685	0.0899	- 2,409
4	337	81.8	4,404	0.0347	- 3,361
5	241	59.7	4,089	0.0113	- 4,483
6	148	37.1	3,613	0,00333	- 5,705

Từ đồ thị ta tính được

$$\beta = 265.76$$

và $$\frac{1}{n} = 0.3445.$$



BÀI TẬP TỰ GIẢI

BÀI 1

Xác định bề mặt riêng đối với các hạt sau.

a- Có dạng khối lập phương với cạnh 10^{-6}m.

b- Có dạng khối cầu với đường kính 10^{-6}m.

c- Có dạng khối hình trụ với đường cao và bán kính đáy bằng 10^{-6}m.

Đáp số: a) $6.10^{6}m^{-1}$, b) $6.10^{6}m^{-1}$. c) $4.10^{6}m^{-1}$

BÀI 2

Người ta nghiền 1 kg than củi thành hạt có đường kính $d = 0.8.10^{-4}$m. Khối lượng riêng của than củi $\rho = 1.8.10^{2}$kg/m^3. Tính bề mặt tổng của than.

Đáp số: $S = 206.25$m^2

BÀI 3

Tính giá trị bề mặt riêng của cao lanh (khối lượng riêng của cao lanh $\rho = 2,5.10^{3}$kg/m^3), biết các hạt cao lanh có dạng hình cầu với chiều dài đường kính là $d = 0.5.10^{-5}$m. Cho rằng hệ là đơn phân tán (Tính bề mặt riêng ra đơn vị là m^{-1} và m^2/kg).

Đáp số: $2,7.10^{7}$ m^{-1}, $4.8.10^{3}$m^2/kg

BÀI 4

Xác định bề mặt tổng của các hạt và độ phân tán của hệ khi nghiền 1gam lưu huỳnh thành các hạt có dạng:

a- Khối lập phương với độ dài cạnh $l = 10^{-7}$ m,

b- Khối cầu với đường kính $d = 2.10^{-6}$ m.

Biết khối lượng riêng của lưu huỳnh $\rho = 2.07.10^{3}$kg/m^3.

Đáp số: a) $S = 29$ m^2, b) $S = 145$ m^2

BÀI 5

Xác định số hạt được tạo thành khi phân tán 0.2cm^3 thủy ngân thành các hạt khối hình cầu với đường kính $d = 8.10^{-8}$m. Khối lượng riêng của thủy ngân $\rho = 13.54.10^{3}$ kg/ m^3.

Đáp số: $6.9.10^{15}$ hạt

BÀI 6

Huyền phù đất sét trong nước gồm các hạt dạng hình cầu.Trong đó, hạt có đường kính 10^{-5}m chiếm 30% khối lượng, phần còn lại là những hạt có đường kính 5.10^{-5}m. Tính bề mặt riêng và độ phân tán của hệ.

Đáp số: S_r (trung bình) = $2,5.10^5$ m^{-1},

D(trung bình) = 4.10^6 m^{-1}

BÀI 7

Dung dịch keo long não trong $1cm^3$ chứa 200.000 hạt dạng hình cầu có đường kính 10^{-6}m. Tính bề mặt tổng của các hạt long não trong $200cm^3$ dung dịch keo nói trên.

Đáp số: S = $50,24.10^{-5}$ m^2

BÀI 8

Tính số phân tử brôm bị hấp phụ trên 1 cm^2 bề mặt của silicagel, biết 10 gam silicagel hấp phụ được 5 mg brôm, bề mặt riêng của silicagel bằng 465 m^2 /gam.

Đáp số: 4.10^{11} phân tử /cm^2.

BÀI 9

Biết 1 cm^3 than củi có diện tích bề mặt 1000 m^2 . Tính thể tích khí NH_3 (ở 0°C và 760 mm Hg) bị hấp phụ lên 10 cm^3 than nói trên. Cho rằng toàn bộ bề mặt than được che phủ bởi lớp đơn phân tử NH_3. Diện tích tiết diện 1 phân tử NH_3 bằng $9Å^2$.

Đáp số: $4032cm^3$.

BÀI 10

Khi nghiên cứu sự hấp phụ nitơ oxit trên than hoạt

tính ở 67°C, người ta thu được các kết quả sau:

a (mg/g)	0,1	0,148	0,168	0,170
P (at)	2	10,0	30,3	40,8

Hãy chứng tỏ các kết quả này phù hợp với phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir? Tìm hằng số trong phương trình đó.

Đáp số: a_m= 0,103mg/g , K = 1,722

BÀI 11

Sự hấp phụ chất tan từ dung dịch của than hoạt tính tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của Langmuir với hằng số a_{max} = 4,2mmol/g và hằng số cân bằng K = 2,8. Nếu cho 5 gam than vào 200 ml dung dịch 0,2M chất tan trên thì sau khi có cân bằng hấp phụ nồng độ của dung dịch là bao nhiêu?Biết lượng chất tan bị hấp phụ trên 5 g than ở nồng độ trên là $4,85.10^{-3}$ mmol

Đáp số: 0,12M

BÀI 12

Silicagel hấp phụ chất tan từ dung dịch theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich với các hằng số β = 6,8 và $\frac{1}{n}$ = 0,5 (nếu lượng chất tan biểu diễn bằng mmol/g và nồng độ dung dịch biểu diễn bằng mmol/ml). Cho 10 g silicagel vào 100 ml dung dịch 0,1M thì sau khi có cân bằng hấp phụ nồng độ của dung dịch bằng 0,06M. Tính lượng chất hấp phụ trên 1g silicagel.

Đáp số: 1,66mmol/g

BÀI 13

Khi nghiên cứu sự hấp phụ axit benzoic trong benzen ở 25°C bằng than hoạt tính, người ta thu được số liệu sau:

C (mmol/ml)	0,006	0,025	0,053	0,118
a (mmol/g)	0,44	0,78	1,04	1,44

Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ Freundlich và xác định các hằng số trong phương trình.

Đáp số: $\beta = 3,358, \quad \frac{1}{n} = 0,397.$

BÀI 14

Sự hấp phụ khí CO trên than hoạt tính được nghiên cứu ở nhiệt độ 273K. Thể tích khí CO bị hấp phụ biến đổi theo áp suất như sau:

P(Tor)(*)	100	200	300	400	500	600	700
V(cm^3)	10,2	18,6	25,5	31,5	36,9	41,6	46,1

Hãy chứng tỏ rằng kết quả trên phù hợp với phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Từ kết quả trên tính hằng số cân bằng hấp phụ K và thể tích khí CO khi bề mặt than bị che phủ hoàn toàn bởi một đơn lớp. Các giá trị của V đã được hiệu chỉnh về áp suất 1atm.

Đáp số: $V = 110cm^3, \quad K = 10^{-3}$

BÀI 15

Áp suất khí CO cần thiết để đạt được cùng độ hấp phụ

(*) 1Torr = 1 mmHg.

$10cm^3$ trên than hoạt tính, thay đổi theo nhiệt độ như sau(thể tích khí đã được đưa về điều kiện tiêu chuẩn):

T(K)	200	210	220	230	240	250
P(Torr)	30,0	37,1	45,2	54,0	63,5	73,9

Tính entanpi hấp phụ (ΔH_p) ở độ hấp phụ nói trên.

Đáp số: 7,5kj/mol

BÀI 16

Khi nghiên cứu sự hấp phụ N_2 trên TiO_2 ở 75K, người ta thu được kết quả sau:

P(Torr)	1,20	14,0	45,8	87,5	127,7	164,4	204,7
$V(cm^3)$	601	720	822	935	1046	1146	1254

Biết ở 75K, áp suất hơi bão hòa của N_2 bằng 570Tor, thể tích của N_2 đã được điều chỉnh ở điều kiện tiêu chuẩn, mẫu TiO_2 dùng nghiên cứu là 1gam.

Hãy chứng tỏ các số liệu trên phù hợp với phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của BET trong khoảng áp suất nghiên cứu. Tìm thể tích N_2 khi có sự hấp phụ hoàn toàn bề mặt TiO_2 và tính hằng số C trong phương trình.

Đáp số: $V = 810cm^3$, $C = 363$

BÀI 17

Khi nghiên cứu sol vàng kim loại trong nước bằng phương pháp siêu hiển vi, người ta đếm được 5 tiểu phân trong thể tích dung dịch $1,2.10^{-3}$ lít. Nồng độ của dung dịch

keo là 3.10^{-5}g/*l*. Khối lượng riêng của vàng $\rho = 19{,}3.10^3$ kg/m^3. Tính bán kính trung bình của hạt.

Đáp số: $2{,}07.10^{-5}$ m

BÀI 18

Bằng phương pháp siêu hiển vi người ta đếm được trong thể tích 2.10^{-14}m^3 khí lò sưởi chứa 80 tiểu phân bụi. Nồng độ của sol khí bằng 1.10^{-13} kg/m^3, khối lượng riêng của pha phân tán $\rho = 2.10^3$kg/m^3. Tính kích thước trung bình của hạt, cho rằng các hạt có dạng khối lập phương.

Đáp số: $1{,}07.10^{-7}$m

BÀI 19

Bằng phương pháp siêu hiển vi người ta đếm được 53 tiểu phân dầu trong thể tích $1{,}5.10^{-11}$m^3 sol khí. Biết nồng độ của sol khí là $2{,}1.10^{-5}$ kg/m^3, khối lượng riêng của dầu $\rho = 0{,}92.10^3$kg/m^3, cho rằng các hạt có dạng hình cầu, tính bán kính trung bình của hạt.

Đáp số: $1{,}15.10^{-7}$m

BÀI 20

So sánh cường độ ánh sáng phân tán của hai nhũ tương có cùng nồng độ và cùng kích thước hạt:

a) Benzen trong nước,

b) n-pentan trong nước.

Biết chiết suất của benzen trong nước $n_B = 1{,}5$ và của n-pentan $n_P = 1{,}36$ và của nước nguyên chất $n_0 = 1{,}33$ ở 273K.

Đáp số: $\dfrac{I_{pt}(\text{benzen})}{I_{pt}(\text{pentan})} = 345$

BÀI 21

Dung dịch latếc polistiren được chiếu sáng lần lượt bằng các ánh sáng đơn sắc với bước sóng $\lambda_1 = 530.10^{-9}$m và $\lambda_2 = 680.10^{-9}$m. Hỏi trong trường hợp nào cường độ ánh sáng phân tán trong hệ nghiên cứu mạnh hơn và mạnh hơn bao nhiêu lần.

Đáp số: $\dfrac{I_{pt}(\lambda_1)}{I_{pt}(\lambda_2)} = 1{,}28$

BÀI 22

Bằng phương pháp đo độ đục người ta thấy rằng, khi cường độ ánh sáng phân tán ở hai dung dịch quan sát được trong thị kính đều nhau thì chiều cao cột dung dịch chuẩn được chiếu sáng $h_1 = 5.10^{-3}$m, còn của dung dịch nghiên cứu $h_2 = 19.10^{-3}$m.Biết bán kính trung bình của hạt phân tán trong dung dịch chuẩn bằng 120.10^{-9}m, tính bán kính trung bình của hạt phân tán trong dung dịch nghiên cứu (Nồng độ khối lượng của hai dung dịch bằng nhau).

Đáp số: $6{,}4.10^{-6}$m

BÀI 23

Huyền phù chứa 1 gam hêmôglôbin trong 1 lít nước có áp suất thẩm thấu ở 25°C bằng $3{,}6.10^{-4}$at. Xác định khối lượng của hạt hêmôglôbin.

Đáp số: $1{,}13.10^{-19}$g

BÀI 24

Khi xác định áp suất thẩm thấu của dung dịch γ-glôbulin trong dung dịch NaCl nồng độ 0,15M ở 37°C thu

được các số liệu sau:

Nồng độ γ-glôbulin. g/100ml dung dịch	Áp suất thẩm thấu. mm H_2O
19,27	453
12,35	253
5,81	112

Xác định khối lượng mol của γ-glôbulin. Cho biết 1mm H_2O bằng 9,798 N/m^2

Đáp số: 2 ,26.10^{-19}g

BÀI 25

Xác định hệ số khuếch tán D của phẩm đỏ côngô trong dung dịch nước, nếu gradien nồng độ bằng 0,5 kg/m^3 và lượng chất dịch chuyển qua tiết diện $25.10^{-4}m^2$ sau 2 giờ là $4,9.10^{-7}$g.

Đáp số: $5,4.10^{-11}m^2/s$

BÀI 26

Xác định bán kính hạt của sol bạc iođua, biết hệ số khuếch tán của hệ là $1.2.10^{-10}$ m^2/s, độ nhớt của môi trường là 10^{-3} $N.s/m^2$ và nhiệt độ là 298K.

Đáp số: $4,82.10^{-9}$m

BÀI 27

Bán kính hạt của pha phân tán trong một sol khí là 10^{-8}m, độ nhớt của môi trường là $1,9.10^{-5}$ $N.s/m^2$ và nhiệt độ của hệ là 298K. Tính độ dịch chuyển bình phương trung bình của hạt sol khí sau 5 giây.

Đáp số: $1,15.10^{-6}m^2/s$

BÀI 28

Sol SiO_2 trong nước có hạt dạng hình cầu bán kính bằng 10^{-8}m. Hỏi ở độ cao nào thì nồng độ hạt ban đầu giảm đi hai lần? Biết khối lượng riêng của chất phân tán và môi trường phân tán lần lượt bằng $2,1.10^3kg/m^3$ và $10^3kg/m^3$, nhiệt độ của hệ là 298K.

Đáp số: $6,31.10^{-2}$m

BÀI 29

Viết công thức và sơ đồ cấu tạo của mixen keo được tạo thành khi cho natri sunfat tương tác với bari clorua trong trường hợp:

a) Cho một lượng dư natri sunfat.

b) Cho một lượng dư bari clorua.

BÀI 30

Viết sơ đồ cấu tạo của mixen của kẽm sunfua được tạo ra khi cho kẽm sunfat tác dụng với amoni sunfua trong trường hợp:

a) Cho một lượng dư kẽm sunfat.

b) Cho một lượng dư amoni sunfua.

BÀI 31

Để điều chế sol dương bạc iodua, người ta dùng $80cm^3$ dung dịch kali iodua nồng độ 0,015N. Cần bao nhiêu cm^3 dung dịch bạc nitrat nồng độ 0,005N để điều chế được sol

dương nói trên? Viết công thức của mixen keo được tạo thành.

Đáp số: $V(AgNO_3) > 240ml$

BÀI 32

Keo As_2S_3 thu được từ phản ứng sau với lượng dư H_2S:

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S \rightarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

Khi đặt hệ vào điện trường, các hạt keo di chuyển về điện cực nào? giải thích?. Viết công thức của mixen keo và cho biết dấu của hạt keo.

BÀI 33

Xác định vận tốc của hạt keo nhôm trong etylaxetat khi gradien thế bằng 2.10^3V/m và thế điện động học của hạt keo bằng 42 mV. Biết etylaxetat có hằng số điện môi tương đối là 6 và độ nhớt $0,43.10^{-3}$N.s/m^2.

Đáp số: $u = 10,37.10^{-5}$m/s

BÀI 34

Tốc độ rơi của hạt thạch anh trong nước là $2,5.10^{-5}$m/s, độ dài của ống chứa huyền phù là 0,2m, hiệu điện thế là 200V, độ nhớt của môi trường là 1.10^{-3}N.s/m^2 và hằng số điện môi của nó bằng 80. Tính thế điện động học của hạt thạch anh.

Đáp số: 35,3mV

BÀI 35

Keo bạc iodua được điều chế từ phản ứng trao đổi:

$$KI + AgI \rightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

với lượng dư KI. Tiếp theo người ta dùng dung dịch K_2SO_4

và $(CH_3COO)_2Ca$ để làm keo tụ dung dịch keo thu được. Hỏi dung dịch nào trong hai dung dịch trên sẽ gây keo tụ mạnh hơn? Vì sao? (các dung dịch trên có cùng nồng độ mol/*l*).

BÀI 36

Viết công thức của mixen keo $Al(OH)_3$ với chất ổn định là $AlCl_3$ và keo $Fe(OH)_3$ với chất ổn định là $FeCl_3$. Dung dịch Na_2SO_4 là chất keo tụ tốt đối với keo nào? Vì sao?

BÀI 37

Ngưỡng keo tụ của $Al_2(SO_4)_3$ đối với keo As_2S_3 là $\gamma = 96.10^{-6}$Kmol/m^3. Hỏi bao nhiêu mililit dung dịch $Al_2(SO_4)_3$ nồng độ 0,01 Kmol/m^3 để gây keo tụ 10^{-1}m^3 dung dịch keo As_2S_3 nói trên?.

Đáp số: $V = 9,6.10^{-4}m^3$

BÀI 38

Keo sắt (III) hiđroxit điều chế bằng cách thủy phân không hoàn toàn sắt (III) clorua, bị keo tụ bằng các dung dịch sau: natri sunfua, natri clorua, bari clorua. Chất điện ly nào có tác dụng keo tụ mạnh hơn? vì sao?

BÀI 39

Thời gian bán đông tụ của keo bạc iođua có nồng độ hạt bằng $3,2.10^{11}$hạt/lít là 11,5s. Xác định hằng số tốc độ keo tụ.

Đáp số: $k = 2,72.10^{-6}s^{-1}$

BÀI 40

Khi theo dõi sự keo tụ của keo cao lanh trong nước bằng cách đếm số hạt trên kính siêu hiển vi, người ta thu được các số liệu sau đây:

Thời gian keo tụ t (s)	0	105	180	225	335	420
Nồng độ hạt $x10^{-11}$ hạt/*l*	5,00	3,90	3,18	2,92	2,52	2,00

Tính thời gian bán keo tụ.

Đáp số: $k_{tb} = 5{,}57.10^{-15}s^{-1}$, $t_{1/2} = 359$ s.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. S. Voyutsky. Colloid Chemistry, 1978
2. Y.A.Gerasimov. Physical Chemistrtry. Ed. "Mir", 1975.
3. О. Шебалин . Молекуляна физика. 1978
4. С.А. Банезин. Б.В. Ерофеев. Н.U. Подобаев. Основы физической и коллоидной химии, 1975.
5. Л. Лабовии. Задачи по физической химии с решениями, 1972.
6. Lê Nguyên Tảo. Giáo trình Hóa học chất keo. Khoa Hóa ĐHTH Hà Nội, 1972.
7. Nguyễn Sinh Hoa. Giáo trình Hóa keo. Trường ĐHXD Hà Nội. 1998.
8. А. Шлумова. Задачник по коллоидной химии, 1968.
9. E.V. Kisêlepva. Bài tập Hóa lý, 1973.
10. М.В. Товбин, Е.В. Рустямова – Лекционные демонстраций к курсу коллоидной химии, 1967.

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc ĐINH NGỌC BẢO

Tổng biên tập LÊ A

Hội đồng thẩm định:

PGS.TS. TRẦN THÀNH HUẾ

TS. TRẦN HIỆP HẢI

TS. LÂM NGỌC THIỀM

Biên Tập: VŨ THỊ XUYẾN

Sửa bản in và trình bày: ĐINH QUANG HÙNG

HÓA KEO

In 2.000 cuốn, khổ 14,5 × 20,5cm, tại Nhà máy in Quân đội. Số in: 2420. Giấy phép xuất bản số: 813/XB–QLXB ký ngày 23/07/2002. In xong và nộp lưu chiểu quý IV năm 2002.

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC SƯ PHẠM
136 - Xuân Thủy - Quận Cầu Giấy - Hà Nội
Tel: 84.4.8348435. Fax: 84.4.8334427
Email: nxb@dhsphn.edu.vn
Website: w.w.w dhsphn.edu.vn.

TI 33 hoá keo
1 007062 201610
15.000 VND

Giá: 15.000d