

- Hấp phụ là một hiện tượng bề mặt, là sự ngưng kết chất khí hoặc chất tan trên bề mặt phân chia pha.
- Chất hấp phụ càng mạnh khi bề mặt càng phát triển.
- Diện tích bề mặt tương ứng với 1g chất hấp phụ gọi là bề mặt riêng.
- Những quá trình hấp phụ khác nhau:
 - Sự hấp phụ chất khí trên bề mặt rắn
 - Sự hấp phụ trên bề mặt dung dịch – khí
 - Sự hấp phụ trên bề mặt chất rắn – dung dịch

Các hiện tượng bề mặt

HẤP PHỤ – Hấp phụ R - K

Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt chất hấp phụ rắn

Sự hấp phụ của chất khí vào bề mặt rắn là một trong những dạng đơn giản nhất của quá trình hấp phụ, vì có thể thực hiện quá trình mà chất bị hấp phụ chỉ gồm một cấu tử.

Sự hấp phụ ở đây được đánh giá bằng lượng khí bay hơi (mol) bị hấp phụ trong một đơn vị khối lượng: x (mol/g).

Giản đồ hấp phụ được biểu diễn theo các đường đẳng nhiệt ($T = \text{const}$), và đẳng áp ($P = \text{const}$). Thông thường đường đẳng nhiệt được sử dụng nhiều nhất:

- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich
- Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Langmuir đã đưa ra lý thuyết về sự hấp phụ đơn phân tử dựa trên các giả thiết sau:

1. Sự hấp phụ do lực hóa trị gây ra.
2. Sự hấp phụ xảy ra trên các hoá trị tự do của các nguyên tử hay phân tử trên bề mặt vật hấp phụ.
3. Vì bán kính tác dụng của lực hoá trị bé nên mỗi hóa trị tự do chỉ hấp phụ một phân tử - nghĩa là trên bề mặt vật hấp phụ chỉ hình thành một lớp hấp phụ đơn phân tử.
4. Sự hấp phụ là thuận nghịch: Phân tử bị hấp phụ chỉ bị giữ trên bề mặt chất hấp phụ một thời gian nhất định, sau đó do thắng năng lượng, nó bị rút ra khỏi bề mặt và chuyển vào pha khí - đó là sự giải hấp phụ. Tại vị trí cũ lại hấp phụ một phân tử khí mới. Khi tốc độ giải hấp phụ bằng tốc độ hấp phụ, trong hệ thiết lập một cân bằng hấp phụ.
5. Lực tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt vật hấp phụ được bỏ qua.
6. Bề mặt đồng nhất về năng lượng.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Tại thời điểm t , áp suất chất bị hấp phụ trong pha khí là P .

Phần bề mặt hấp phụ (đã bị che phủ bởi V thể tích chất bị hấp phụ ở điều kiện tiêu chuẩn) là θ thì $(1 - \theta)$ sẽ là phần bề mặt tự do.

a_{\max} là đại lượng hấp phụ cực đại khi 100% bề mặt bị che phủ

Tốc độ quá trình hấp phụ là:

$$v_{hp} = h.p.(1 - \theta)$$

Còn tốc độ giải hấp tỷ lệ với phần bề mặt bị che phủ :

$$v_{ghp} = k.\theta$$

Ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp:

$$v_{hp} = v_{ghp}$$

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

$K = h/k$: hằng số cân bằng hấp phụ

$\theta = 1 : a = a_{\max}$

$\theta < 1 : a = \theta \cdot a_{\max}$

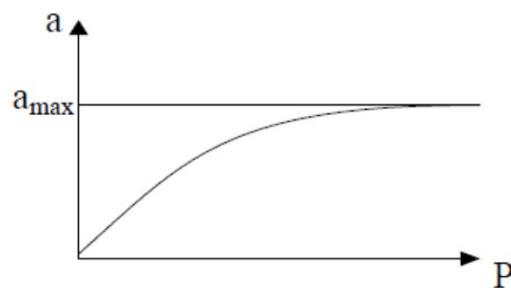
$\theta = Kp/(1+Kp)$

$a = a_{\max} \cdot Kp/(1+Kp)$

Khi áp suất P rất nhỏ: $a = a_{\max} \cdot P/(b+P) \Rightarrow a = a_{\max} \cdot bP$ (2.1)

→ mô tả sự phụ thuộc tuyến tính giữa đại lượng hấp phụ vào áp suất.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir



Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir ở P rất lớn.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Với chất khí: $a = x/m = k.P^{1/n}$

Với chất tan trong dung dịch: $a = x/m = k.C^{1/n}$

$$\log x = \log k + 1/n \cdot \log P$$

a : độ hấp phụ

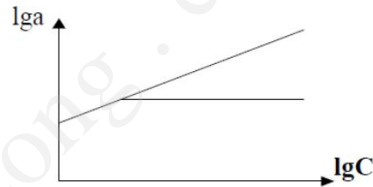
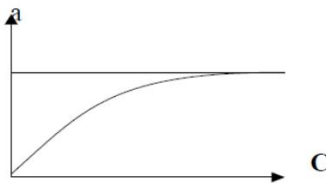
x : số mol chất bị hấp phụ.

m : khối lượng vật hấp phụ (gam).

P : áp suất cân bằng của khí (C là nồng độ cân bằng của chất tan) quanh vật hấp phụ.

k và n : các hằng số đặc trưng cho khả năng hấp phụ của từng chất.

Dựa vào số liệu thực nghiệm, xây dựng đồ thị với trục tung là $\log x$ và trục hoành là $\log P$ ($\log C$), ta có thể xác định được các hằng số k và n .



Phương trình BET

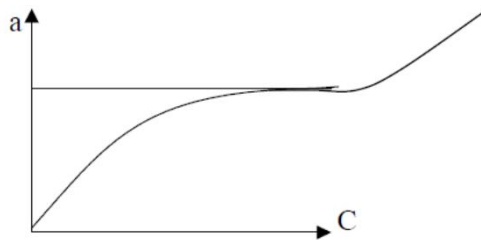
Ở một số trường hợp, đường hấp phụ đẳng nhiệt không tiệm cận với đường nằm ngang mà có dạng hình chữ S ngược.

Các tác giả Braunauer, Emmett và Teller đã đưa ra phương trình hấp phụ đẳng nhiệt cho quá trình này dựa trên các quan điểm như sau:

- Hấp phụ tạo thành nhiều lớp phân tử
- Lớp đầu tiên của chất bị hấp phụ hình thành do kết quả tương tác lực Van't der Waals giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ, các lớp tiếp theo được hình thành do sự ngưng tụ khí, nhiệt hấp phụ ở lớp thứ 2 và tất cả các lớp tiếp theo thì bằng nhau và bằng nhiệt hóa lỏng của khí, trong khi nhiệt hấp phụ của lớp thứ nhất thì lại khác.
- Các phân tử chất bị hấp phụ chỉ tương tác với phân tử lớp trước và sau nó mà không tương tác với phân tử bên cạnh.

Phương trình BET

Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt dạng hình chữ s ngược:



Đường biểu diễn cho thấy sau khi đạt đến đoạn nằm ngang đúng với lúc hấp phụ đơn phân tử đã bão hòa thì độ hấp phụ còn tăng nữa, như thế phải có thêm các lớp hấp phụ chồng chất lên lớp đầu tiên tạo thành lớp đa phân tử.

Phương trình BET

Phương trình BET được áp dụng để xác định bề mặt riêng của chất xúc tác và chất hấp phụ rắn.

Phương trình BET có dạng như sau:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C - 1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

P_0 là áp suất hơi bão hòa

V là thể tích khí bị hấp phụ ở áp suất P .

V_m là thể tích khí bị hấp phụ ở lớp đơn phân tử (lớp thứ nhất).

C là thừa số năng lượng với $C = e \Delta q / RT$

Δq là hiệu số nhiệt hấp phụ khí trong lớp đơn phân tử và nhiệt hóa lỏng

Đồ thị $P/V(P_0 - P)$ theo P/P_0 là một đường thẳng, từ đó có thể xác định V_m và C .

Biết V_m , có thể tính được bề mặt chất hấp phụ theo hệ thức:

$$S = \frac{V_m}{22414} \cdot N_0 \cdot A_m$$

V_m - thể tích hấp phụ cực đại tính bằng cm^3 ở 0°C và 1atm ;

N_0 - số Avogadro;

A_m - diện tích bề mặt chiếm bởi một phân tử bị hấp phụ ở lớp đơn phân tử (độ phủ cơ bản).

VD: Để che phủ 1g silicagel ($\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) bằng một lớp đơn phân tử cần thể tích khí Nitơ là $V_m = 129\text{ml}$ ở 1atm và 0°C . Tính diện tích bề mặt của silicagel, nếu độ phủ cơ bản của nitơ là $16,2\text{\AA}^2$.

Các hiện tượng bề mặt

HẤP PHỤ – Hấp phụ L-K

Sự hấp phụ trên ranh giới dung dịch lỏng – khí

Phương trình Gibbs:

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

G: độ hấp phụ (mol/cm^2)

$d\sigma/dC$: biến thiên sức căng bề mặt của dung dịch

C: nồng độ chất tan

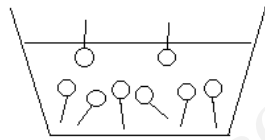
Khi $d\sigma/dC > 0$ thì $G < 0$: hấp phụ âm, nồng độ chất tan trên lớp bề mặt nhỏ hơn trong dung dịch.

Khi $d\sigma/dC < 0$ thì $G > 0$: hấp phụ dương, nồng độ chất tan trên lớp bề mặt lớn hơn trong dung dịch.

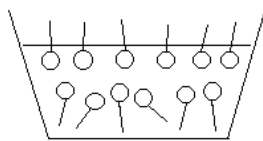
Gọi σ_o là SCBM của dung môi tinh chất, σ_c là SCBM của dung môi có nồng độ C.

Khi hòa tan một chất vào dung môi, ta có các trường hợp sau đây xảy ra:

-TH1 $\sigma_c > \sigma_o$ (dung dịch các chất điện ly) : các ion của chất điện ly tương tác mạnh với các phân tử của dung môi (hiện tượng solvate hóa), do đó được kéo sâu vào trong thể tích của hệ, hệ quả là mật độ chất tan ở bề mặt nhỏ hơn trong thể tích.



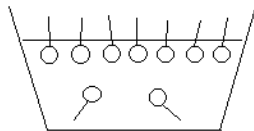
-TH2 $\sigma_c = \sigma_o$: trường hợp một số ít phân tử mà sự phân bố chất tan ở các lớp bề mặt cũng như trong thể tích của hệ như nhau.



Cả 2 trường hợp trên, chất tan hoặc làm tăng SCBM của hệ hoặc không làm thay đổi SCBM và được gọi là những chất không hoạt động bề mặt.

Chất hoạt động bề mặt

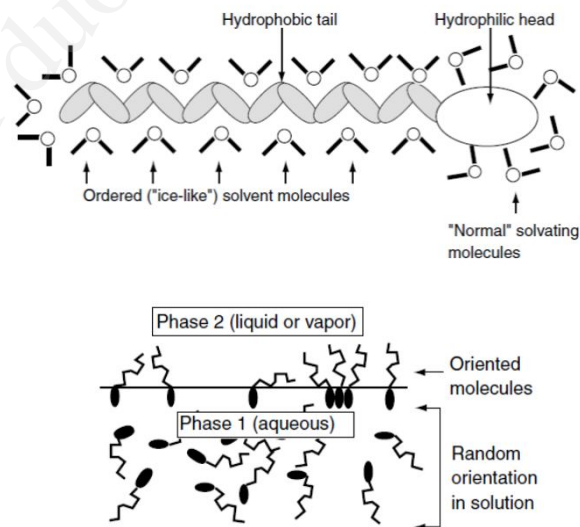
- TH3 $\sigma_c < \sigma_o$: trường hợp chất tan làm giảm sức căng bề mặt được gọi là chất hoạt động bề mặt (HDBM).



Chất HDBM có những tính chất sau:

- Có SCBM bé hơn của dung môi, vì vậy có khả năng chất chứa chất đó trên lớp bề mặt dung môi, nghĩa là có độ hấp phụ dương. Kết quả là $\sigma_{dd} < \sigma_{dm}$.
- Có độ tan tương đối bé (để không có xu hướng tách rời khỏi bề mặt mà tan sâu vào trong chất lỏng).

- Cấu trúc phân tử gồm 2 phần: phần phân cực và phần không phân cực.



- Chất hoạt động bề mặt thường là các chất hữu cơ mà phân tử gồm hai phần:
 - **phần phân cực** là nhóm định chức phân cực như nhóm: $-\text{COOH}$; $-\text{OH}$; NH_2 ; $-\text{Cl}$; $-\text{SH}$; $-\text{CN}$; $-\text{NO}_2$; $-\text{NCS}$; $-\text{CHO}$; $-\text{HSO}_3$ (acid hay baz hữu cơ, dẫn xuất halogen...);
 - **phần không phân cực** là gốc hidrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng.

Các hiện tượng bề mặt

HẤP PHỤ – Hấp phụ L-K

Chất hoạt động bề mặt

HĐBM càng tăng khi mạch cacbon trong phân tử chất HĐBM càng dài đối với dung môi phân cực.

1884, Traube : trong một dãy đồng đẳng, độ HĐBM tăng trung bình 3 đến 3,5 lần khi tăng thêm một nhóm CH_2 .

Giải thích : Mạch cacbon càng dài thì tính không phân cực càng trội, độ tan trong nước (dung môi phân cực) càng giảm, do đó các phân tử có khuynh hướng tập trung ở bề mặt làm cho sức căng bề mặt giảm.

Ví dụ so sánh độ tan trong nước của các acid:

Axit butyric $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ tan trong nước (hạn chế)

Axit valeric $\text{C}_4\text{H}_7\text{COOH}$ ít tan (khoảng 4%)

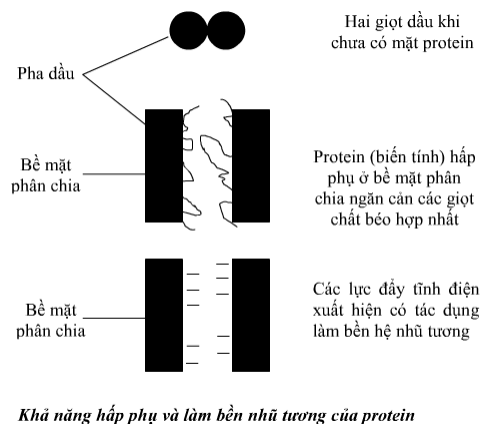
Axit caproic $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COOH}$ không tan.

Với dung môi không phân cực, khi tăng mạch carbon, tính hòa tan của chất HĐBM sẽ gia tăng và có xu hướng đi sâu vào dung dịch.

Tầm quan trọng của chất hoạt động bề mặt

- Để lựa chọn một chất hoạt động bề mặt phù hợp cho một ứng dụng nhất định người ta thường xét đến yếu tố kinh tế (trừ khi chi phí của chất hoạt động bề mặt là không đáng kể so với phần còn lại của quá trình sản xuất), vật liệu ít tốn kém nhất và đạt hiệu quả mong muốn sẽ thường được chọn.
- Để có sự lựa chọn hợp lý, mà không cần đến sự thử nghiệm đặc tiên và tốn thời gian, người chọn lựa nên có một số kiến thức về:
 - (1) những hiện tượng bề mặt và bề phải được kiểm soát,
 - (2) các tính chất hóa học và vật lý đặc trưng của chất hoạt động bề mặt,
 - (3) các mối quan hệ giữa cấu trúc của bề mặt và các ảnh hưởng trên các hiện tượng bề mặt;

- Trong CN thực phẩm: Chất nhũ hóa cho bánh kẹo, bơ sữa và đồ hộp



Chất hoạt động bề mặt

Ngoài ra những ứng dụng trong các lĩnh vực khác như:

- Trong CN dệt nhuộm: Chất làm mềm cho vải sợi, chất trợ nhuộm
- Trong ngành in: Chất trợ ngấm và phân tán mực in
- Trong nông nghiệp: Chất để gia công thuốc bảo vệ thực vật,
- Trong xây dựng: Dùng để nhũ hóa nhựa đường, tăng cường độ đóng rắn của bê tông
- Trong dầu khí: Chất nhũ hóa dung dịch khoan
- Trong công nghiệp khoáng sản: Làm thuốc tuyển nổi, chất nhũ hóa, chất tạo bọt để làm giàu khoáng sản.
- Trong môi trường : sử dụng để bảo vệ môi trường (xử lý dầu tràn).

Chất tuyển nổi

Chất tuyển nổi là chất HĐBM khi hấp phụ lên bề mặt các hạt quặng làm thay đổi tính thấm ướt của các hạt này trong nước nhờ đó người ta có thể tách chúng ra khỏi đất bùn (phương pháp tuyển nổi).

Chất tuyển nổi có thể là gốc cation hoặc gốc anion.

Ví dụ về gốc anion:

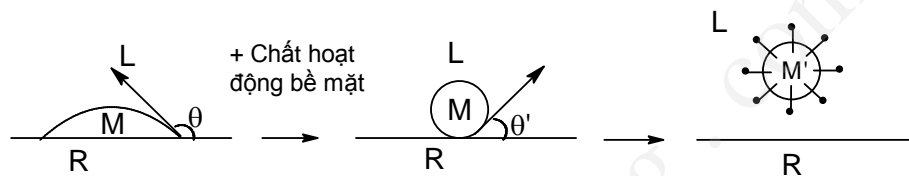
- Các cacboxylat: $\text{RCOO}^- \dots \text{H}^+$
 $\text{RSO}_3^- \dots \text{H}^+$
- Các sunfonat: $\text{RSO}_3^- \dots \text{H}^+$
- Các mecaptan (thiol): $\text{RS}^- \dots \text{R}' \cdot \text{S} \cdot \text{H}^+$
 $\text{R}-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}^- \dots \text{H}^+$
- Các thiocacbonat (xanthat): $\text{R}-\text{N}-\text{C}(=\text{S})-\text{S}^- \dots \text{H}^+$

Ví dụ về gốc cation: các amin: $(\text{N}^+\text{R}_1 \text{R}_2 \text{R}_3 \text{R}_4) \dots \text{OH}^-$

CHẤT TẨY RỬA - SỰ TẠO MICELLE

Tác dụng tẩy rửa của xà phòng bao gồm:

1. Làm cho nước thấm ướt bề mặt
2. Kéo hạt mỡ ra khỏi bề mặt bằng cách tạo thành micelle ưa nước
3. Tạo bọt để lôi cuốn micelle



Các hiện tượng bề mặt

HẤP PHỤ – Hấp phụ L-K

Chất hoạt động bề mặt:

- Chất HDBM gốc anion
- Chất HDBM gốc cation
- Chất HDBM không ion
- Chất HDBM lưỡng tính

Chất hoạt động bề mặt anion

Trong số các loại chất hoạt động bề mặt, chất hoạt động bề mặt anion được sản xuất và sử dụng nhiều nhất trong công nghiệp do giá thành rẻ và dễ sản xuất.

- Carboxylates: $C_nH_{2n+1}COO^-X$
- Sulphates: $C_nH_{2n+1}OSO_3^-X$
- Sulphonates: $C_nH_{2n+1}SO_3^-X$
- Phosphates: $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$

with $n = 8-16$ atoms and the counter ion X is usually Na^+ .

• Thường sử dụng rộng rãi để làm chất ngấm, chất tẩy giặt, chất ổn định cho tẩy, chất phân tán ...

Cacboxylat

Natri hay kali stearat ($C_{17}H_{35}COONa$ hay $C_{17}H_{35}COOK$), natri myristat ($C_{14}H_{29}COONa$).

Nhóm alkyl cũng có thể chưa bão hòa, ví dụ như natri oleat.

Các xà phòng thương mại là hỗn hợp của các axit béo thu được từ mỡ động vật, dầu cọ hay dầu dừa...

Ưu điểm: giá thành rẻ, dễ phân hủy sinh học, độc tính thấp

Nhược điểm: dễ bị kết tủa trong nước cứng khi có mặt các ion kim loại như Ca^{2+} hay Mg^{2+} .

Hạn chế nhược điểm: cacboxylat được biến đổi bằng việc thêm các đuôi ưa nước, ví dụ các ethoxy cacboxylat với công thức chung $RO(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-COO^-$, este cacboxylat chứa các nhóm hydroxyl hay nhiều nhóm $-COOH$, sarcosinat chứa 1 nhóm amin với công thức chung $RCON(R')COO^-$.

Chất hoạt động bề mặt gốc cation

- Chất HDBM gốc cation: có công thức phân tử chung $R_1R_2R_3R_4N^+X^-$
- Ví dụ chất HDBM chứa **1 nhóm alkyl mạch dài**: ankyl tri-metyl ammonium clorua, R chứa từ 8 đến 18 nguyên tử C, ví dụ dodecyl tri-metyl ammonium clorua $C_{12}H_{25}(CH_3)_3NCl$. Tan tốt trong nước, thích hợp với hầu hết các ion vô cơ và nước cứng, không tương thích với các metasilicat và các photphat ở nồng độ cao, với các vật liệu giống protein.
- Ví dụ chất HDBM chứa **2 nhóm ankyl mạch dài**, ví dụ dimetyl dimetyl ammonium clorua với mạch ankyl có từ 8 – 18 nguyên tử C.
- Các chất HDBM di-ankyl có độ tan kém hơn với chất HDBM mono-ankyl nhưng chúng thường được sử dụng để làm chất tẩy rửa có tác dụng làm mềm vải sợi.

Chất hoạt động bề mặt gốc cation

- Chất HDBM cation **bền vững với sự thay đổi pH**, cả môi trường axit lẫn môi trường kiềm.
- Chất HDBM cation **không tương thích** với hầu hết các chất **HDBM anion** nhưng lại **tương thích** với các **chất HDBM không ion**.
- Các chất HDBM cation không tan trong dung môi hydrocacbon. Ngược lại, các HDBM cation với 2 hay nhiều hơn 2 mạch ankyl dài tan tốt trong dung môi hydrocacbon nhưng chúng cũng có khả năng phân tán trong nước.
- **Bền vững về mặt hóa học với các chất điện ly**. Nồng độ tới hạn tạo micelle của các chất hoạt động bề mặt cation rất giống với nồng độ tới hạn tạo micelle của các chất hoạt động bề mặt anion có cùng mạch cacbon.

Chất hoạt động bề mặt gốc cation

- Ứng dụng chính của các chất HĐBM cation dựa trên khuynh hướng hấp phụ trên bề mặt tích điện âm của chúng
- Ví dụ:
 - Làm tác nhân chống ăn mòn trên bề mặt thép
 - Chất tẩy nổi
 - Chất khuếch tán các hạt màu vô cơ
 - Tác nhân chống tích điện cho vật liệu bằng nhựa
 - Các tác nhân chống tích điện và làm mềm vải sợi
 - Dầu dưỡng tóc...

Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính

Các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính này có chứa cả nhóm chức acid và baz.

- Đặc điểm chính: **phụ thuộc vào pH** của dung dịch mà chúng hòa tan. Trong **môi trường acid**, có tính chất của chất **HĐBM cation**, ngược lại trong **môi trường kiềm**, phân tử có điện tích âm và có tính chất của chất **HĐBM anion**.
- Đối với các phân tử chất HĐBM lưỡng tính, có một giá trị pH đặc biệt được xác định mà tại đó phân tử thể hiện sự cân bằng tính chất của cả 2 nhóm cation và anion (điểm đẳng điện của phân tử).



Chất hoạt động bề mặt lưỡng tính

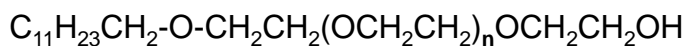
- Các phân tử chất HDBM lưỡng tính đều tan tốt trong nước, độ tan của chúng đạt cực tiểu tại khoảng pH của điểm đẳng điện.
- Tương thích rất tốt với các loại chất HDBM khác, hình thành hỗn hợp các chất HDBM, bền vững cả trong môi trường axit và bazơ.
- Hoạt tính bề mặt của các chất hoạt động bề mặt lưỡng tính thay đổi rất lớn và phụ thuộc vào khoảng cách giữa các nhóm điện tích và cho thấy hoạt tính tối đa tại điểm đẳng điện.

Chất hoạt động bề mặt không ion

- Đây là những chất hòa tan trong nước nhưng không bị phân ly thành ion.
- Đa số chúng là dẫn xuất của polietylen glycol có công thức tổng quát
- $R-O-(CH_2-CH_2-O)_n-CH_2-CH_2-OH$
- Gốc R gốc ankyl là phần ghét nước, còn gốc polyetylen glycol là phần ưa nước tạo nên khả năng hòa tan của chất hoạt động bề mặt.
- Dung dịch chất hoạt động bề mặt này thường tạo môi trường trung tính pH=7, bền với nước cứng, acid, kiềm và kim loại.
- Đây là loại chất hoạt động bề mặt có chức năng đa dạng nhất nên được sử dụng rất rộng rãi trong các quá trình nấu, tẩy, giặt, nhuộm-in hoa và hoàn tất cho nhiều loại vải sợi khác nhau.

Chất hoạt động bề mặt polyme

Alkyl polyoxyethylene (POE) polyether



- Polyether có độ tan thay đổi trong một khoảng rộng tùy thuộc vào giá trị của n.
- Nếu n = 10, polyether sẽ hòa tan đáng kể trong nước và sẽ có tính chất hoạt động bề mặt tốt.
- Nếu n ít hơn 5, độ tan trong nước của nó sẽ giảm đáng kể, và không thể làm chất hoạt động bề mặt.
- Nếu n lớn hơn 20, độ tan trong nước cao dẫn đến mất tính chất hoạt động bề mặt.

Chất hoạt động bề mặt kỵ nước :

Axit béo tự nhiên.

- Thu được chủ yếu từ quá trình thủy phân chất béo trung tính như chất béo và dầu động vật và thực vật, có 12-18 nguyên tử carbon.

Parafin

- thu được từ sản phẩm chưng cất dầu khí ở nhiệt độ sôi cao hơn xăng, có 10-20 nguyên tử carbon.

Olefin.

- Các olefin hoạt động bề mặt (C10-C20) nói chung là mono-unsaturated.

Các loại alkylbenzen

- nhóm alkyl cuối cùng sẽ chứa trung bình 8-12 nguyên tử carbon.

Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn

Các phân tử dung môi có thể cạnh tranh với các phân tử chất tan hoặc có tương tác với các phân tử chất tan, do đó phần nào cũng ảnh hưởng đến sự hấp phụ.

Dựa vào đặc điểm của chất bị hấp phụ có thể phân thành 2 trường hợp:

- sự hấp phụ các phân tử trung hòa
- sự hấp phụ các chất điện ly.

Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn, Sự hấp phụ phân tử

Khi chất phân tán trong dung dịch dạng phân tử thì xảy ra sự hấp phụ phân tử. Lượng chất bị hấp phụ a được tính theo công thức:

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

a là đại lượng hấp phụ (mol/gam)

V là thể tích dung dịch trong đó xảy ra sự hấp phụ (lit)

C_0 là nồng độ chất tan trong dung dịch trước khi hấp phụ (mol/lít)

C là nồng độ chất tan trong dung dịch sau khi hấp phụ (mol/lít)

m là khối lượng chất hấp phụ (g)

Sự hấp phụ trên ranh giới L-R có thể được biểu diễn bằng các đường hấp phụ đẳng nhiệt, với nồng độ khá loãng, có thể sử dụng phương trình Langmuir hay Freundlich.

Yếu tố ảnh hưởng đến quá trình **hấp phụ phân tử**:

Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ: với nồng độ loãng, sự phụ thuộc này có thể mô tả bằng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich hay phương trình Langmuir.

Ảnh hưởng của dung môi: Giữa môi trường và chất tan thường xảy ra sự cạnh tranh trong quá trình hấp phụ lên bề mặt vật rắn. *Chất nào có SCBM nhỏ hơn sẽ bị hấp phụ mạnh hơn.*

Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ: sự hấp phụ trong dung dịch xảy ra **chậm** hơn nhiều so với trong pha khí vì sự khuếch tán ở đây diễn ra chậm hơn.

Khi tăng nhiệt độ, quá trình khuếch tán tăng làm giảm thời gian đạt cân bằng, nhưng độ hấp phụ bị giảm xuống do tăng quá trình giải hấp phụ các phân tử khỏi bề mặt vật hấp phụ.

Yếu tố ảnh hưởng đến quá trình **hấp phụ phân tử** :

Ảnh hưởng của tính chất chất hấp phụ: bản chất và độ xốp của chất hấp phụ ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ của nó.

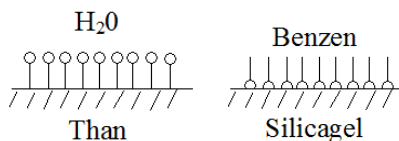
Chất hấp phụ phân cực sẽ hấp phụ tốt chất phân cực và ngược lại.

Vật hấp phụ càng xốp thì khả năng hấp phụ càng cao và ngược lại.

Ảnh hưởng của bản chất bị hấp phụ: Khác biệt về sự phân cực giữa chất tan và dung môi càng lớn thì sự hấp phụ chất tan ở bề mặt phân cách diễn ra càng mạnh.

Xu hướng làm giảm sức căng bề mặt bắt buộc các chất HĐBM có trong dung dịch phân bố có định hướng trên bề mặt: nhóm phân cực hướng vào pha phân cực và ngược lại.

Sự tăng khối lượng phân tử (mạch carbon được kéo dài) của chất bị hấp phụ làm cho khả năng bị hấp phụ tăng.



- Hiện tượng hấp phụ phân tử có ý nghĩa rất lớn, là một trong những hiện tượng quan trọng diễn ra trong cơ thể động vật cũng như trong nhiều quá trình kỹ thuật.
- Các hiện tượng biến đổi hóa học khi đồng hóa thức ăn thường bắt đầu bằng sự hấp phụ các đối chất trên bề mặt xúc tác tự nhiên – enzyme : sự chuyển hóa qua các màng bán thấm trong cơ thể cũng thường được bắt đầu từ hiện tượng hấp phụ xảy ra trên bề mặt phân cách rắn – dung dịch.
- Sự hấp phụ trong dung dịch còn được ứng dụng rộng rãi để phân tích các hệ nhiều cấu tử (phương pháp sắc ký), làm sạch chất lỏng, thu các hóa chất quý, đánh giá bề mặt riêng.

Các hiện tượng bề mặt

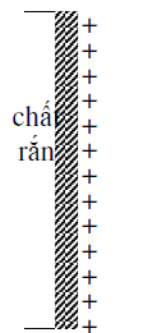
HẤP PHỤ – Hấp phụ L-R

Sự hấp phụ ion trong dung dịch các chất điện li

Các ion trong dung dịch là những phần tử tích điện, cho nên sự hấp phụ các ion là quá trình diễn ra sự phân bố lại điện tích. Do tương tác tĩnh điện các ion trái dấu được hút đến gần lớp bề mặt phân chia tương và hình thành điện kép.

Ví dụ sự chuyển các cation từ thể tích tương lỏng đến ranh giới của tương rắn làm cho nó được tích điện dương hơn.

Quá trình này thường có tính chất chọn lọc và mang đặc tính trao đổi.



Sự hấp phụ ion trong dung dịch các chất điện li

a. Hấp phụ chọn lọc

Các ion chất điện ly được hấp phụ ưu tiên theo những tính chất sau:

- Chất hấp phụ chỉ hấp phụ các ion tích điện trái dấu với nó và khả năng hấp phụ thì phụ thuộc vào bản chất các ion.

- Mức độ hấp phụ ion phụ thuộc vào **hóa trị, bán kính và mức độ solvat hóa của các ion**.

Các cation **hoá trị cao** (điện tích lớn) bị hấp phụ mạnh hơn các cation hoá trị thấp: $K^+ < Ca^{2+} < Al^{3+} < Th^{4+}$

Với các cation cùng hoá trị thì **bán kính ion** càng lớn sẽ bị hấp phụ càng mạnh (do độ phân cực lớn, lớp vỏ solvat hóa của chúng mỏng hơn dễ tiến gần bề mặt vật rắn hơn). Khả năng hấp phụ của các ion cùng hóa trị:

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

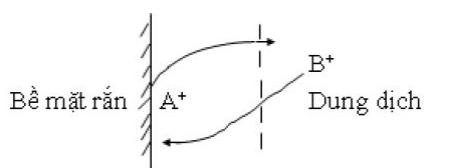
$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+}$

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

Sự hấp phụ ion trong dung dịch các chất điện li

b. Hấp phụ trao đổi

Chất hấp phụ hấp phụ một lượng ion xác định nào đó từ trong dung dịch và đồng thời đẩy một lượng tương đương các ion khác có cùng dấu điện tích của bản thân nó vào dung dịch.



Mô hình hấp phụ trao đổi

Sự hấp phụ ion trong dung dịch các chất điện li

b. Hấp phụ trao đổi

- Có tính chọn lọc cao, nghĩa là sự trao đổi chỉ xảy ra với những loại ion xác định tùy thuộc vào bản chất của chất hấp phụ và ion bị hấp phụ. Người ta phân biệt chất hấp phụ acid (acidoit) và chất hấp phụ baz (bazoit).

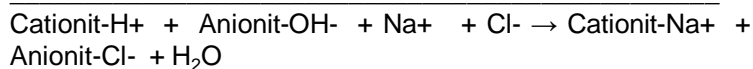
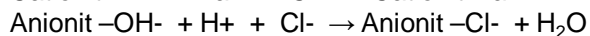
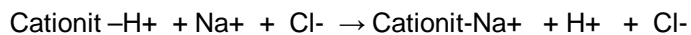
Chất hấp phụ acid (như SiO_2 , SnO_2) có khả năng trao đổi với cation.

Chất hấp phụ baz (như Fe_2O_3 , Al_2O_3) có khả năng trao đổi với anion.

Ngoài ra ta còn có chất hấp phụ lưỡng tính, nghĩa là trong điều kiện xác định loại chất hấp phụ này có khả năng trao đổi cả cation lẫn anion.

- Quá trình không phải luôn luôn là thuận nghịch
- Sự trao đổi có tốc độ nhỏ, nhất là đối với các quá trình phải trao đổi với các ion nằm sâu trong chất hấp phụ
- Nếu sự trao đổi diễn ra với sự tham gia của ion H^+ hay OH^- thì pH của môi trường sẽ thay đổi.

Để tách các chất điện ly ra khỏi nước biển, người ta cho nước này chảy liên tục qua cột trao đổi ion loại cationit H^+ có tính acid mạnh và sau đó qua anionit OH^- có tính baz mạnh.



Các nhựa trao đổi ion sau khi sử dụng có thể tái sinh trở lại bằng cách xử lý với acid và baz.

Các loại chất hấp phụ rắn và đặc tính cơ bản của chúng

- Một trong những đặc điểm quan trọng của chất hấp phụ rắn là độ xốp.
- Độ xốp thể tích là tỷ lệ giữa tổng thể tích lỗ trống với tổng thể tích khối chất hấp phụ.
- Khai niệm độ xốp được sử dụng rộng rãi để phân loại và đánh giá đặc tính của chất hấp phụ.
- Các chất hấp phụ xốp: cấu trúc bao gồm các hạt với nhiều lỗ xốp bên trong, hay cấu trúc mạng không gian chứa lỗ trống nhỏ.

- Các chất hấp phụ xốp với bề mặt riêng S_o lớn có thể điều chế bằng nhiều cách, trong đó có 2 phương pháp quan trọng.
- Phương pháp thứ nhất : tạo thành kết cấu rắn từ các hạt nhỏ có kích thước keo với bề mặt trong phát triển lớn.
Ví dụ : silica gel, aluminosilicat, oxit mangan hoạt động...
- Phương pháp thứ hai : cho các chất khí hay lỏng tác dụng lên vật rắn không có lỗ xốp hay ít xốp. Cấu trúc xốp thuộc loại này được tạo ra không phải từ các hạt mà từ mạng lưới vững chắc của pha rắn.
Ví dụ : than hoạt tính, thủy tinh xốp