

TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA HỆ PHÂN TÁN

I. Các hiện tượng điện động học

II. Cấu tạo lớp điện kép

III. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện động học

IV. Xác định thế điện động học

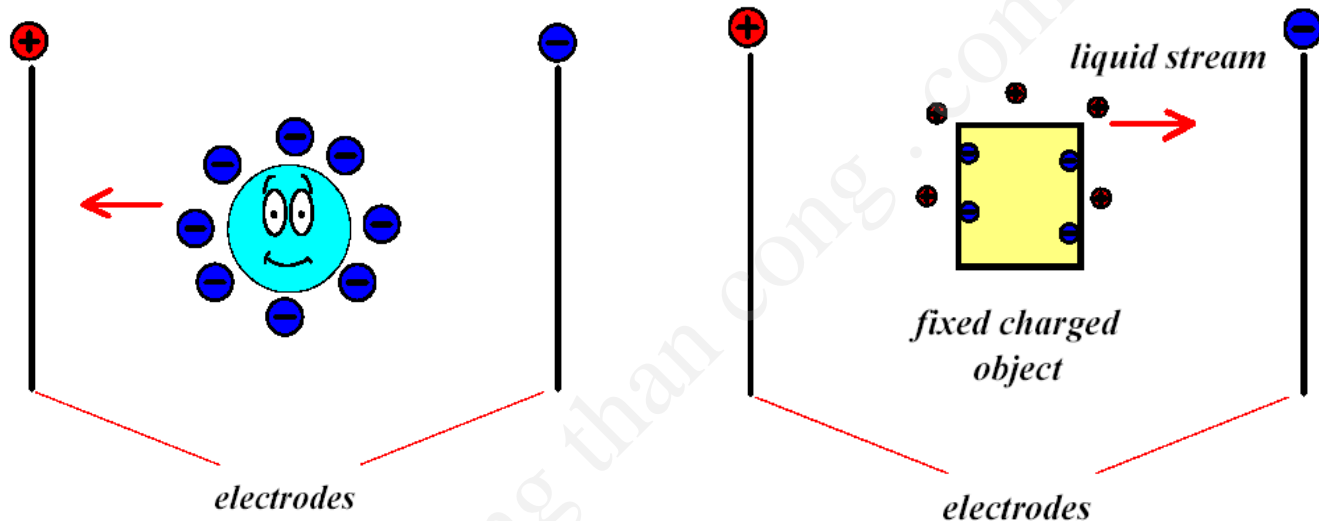
V. Ý nghĩa thực tế của các hiện tượng điện động học

VI. Cấu tạo Micelle keo

CHÖÔNG 5

I. Các hiện tượng điện động học

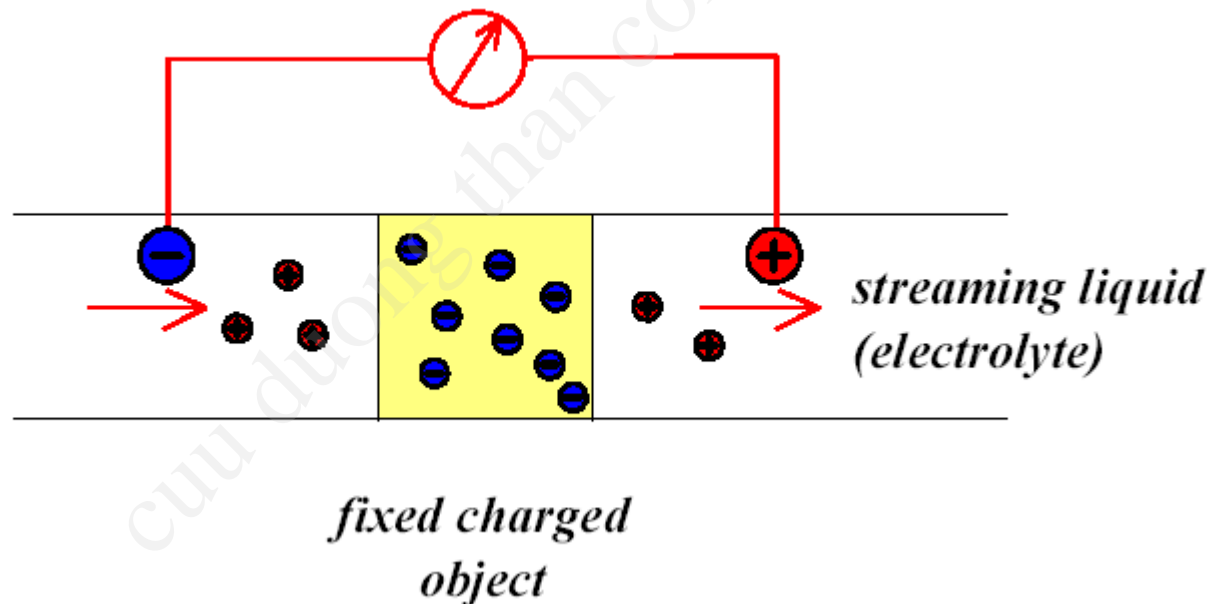
Năm 1808 Reuss tiến hành thí nghiệm theo mô hình sau:



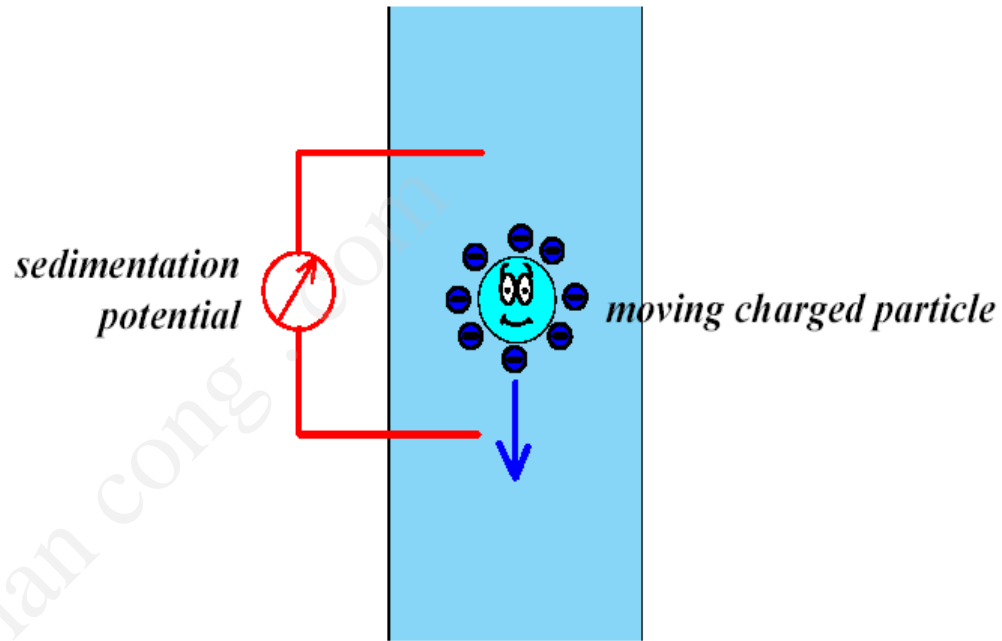
Hiện tượng này chứng tỏ hạt keo sét tích điện âm, do ảnh hưởng của điện trường ngoài chuyển về cực dương: **Hiện tượng điện di.**

Còn nước tích điện dương đã chuyển về cực âm: **Hiện tượng điện thẩm.**

- * Quincke (1859) cho chất lỏng chảy qua màng xốp, hai bên màng có đặt 2 điện cực thì thấy xuất hiện điện thế trên điện cực: gọi là **điện thế chảy** và hiện tượng trên gọi là **hiệu ứng chảy**.



- * Thí nghiệm của Dorn (1878) cho thấy: khi các hạt cát sa lắng trong nước thì tại điện cực cũng xuất hiện điện thế: gọi là **thế sa lắng** và hiện tượng đó được gọi là **hiệu ứng sa lắng** hay hiệu ứng Dorn.



Các hiện tượng trên gọi là các hiện tượng điện động học do sự có mặt của một lớp điện kép trên bề mặt phân cách pha của hệ phân tán.

II. Cấu tạo lớp điện kép

Bề dày của lớp kép rất bé so với bán kính hạt nên để đơn giản có thể xem lớp kép là phẳng.

Lớp kép gồm:

- các ion cùng dấu gắn tương đối chặt vào bề mặt tương phản tán gọi là **ion quyết định hiệu điện thế**

- 1 lớp ion tương đương trái dấu với ion trên bề mặt trong tương lỏng gần bề mặt phân cách gọi là **ion nghịch**.

Có nhiều giả thuyết khác nhau về cấu tạo của lớp kép như: thuyết của Helmholtz, Gouy Chapman, Stern, Grahame,...

II.1/ Thuyết của Helmholtz

- **Lớp kép có cấu tạo giống tụ điện phẳng** : 2 bản // tích điện trái dấu
- → cấu trúc “nén chặt”: **điện thế giảm dốc theo khoảng cách từ bề mặt hạt keo.**

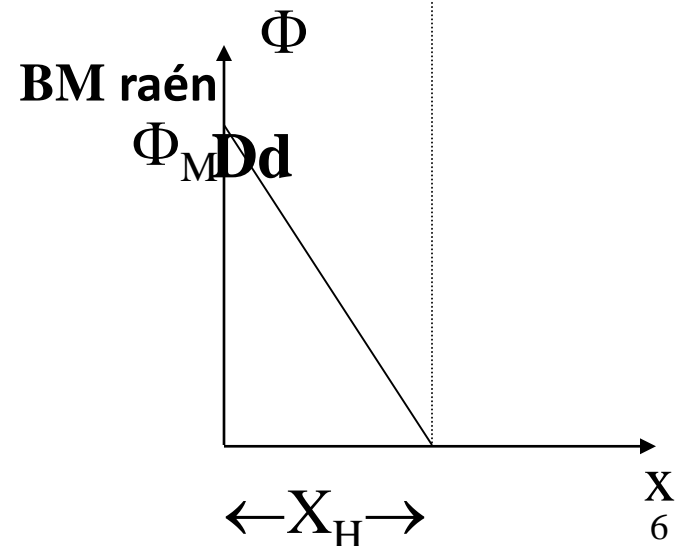
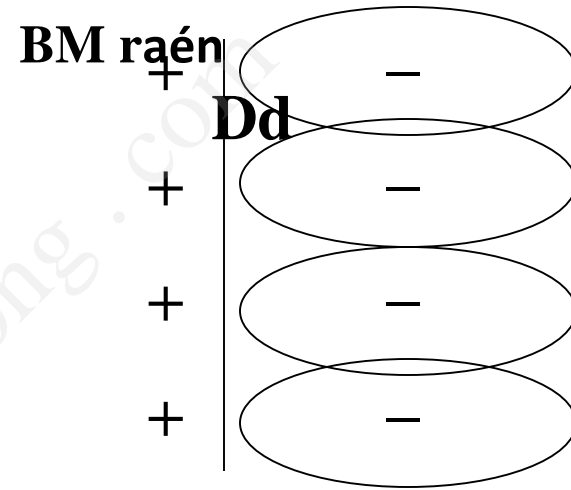
$$\phi = C\varphi_o = \frac{\varepsilon}{4\pi\delta} \varphi_o$$

C: điện dung lớp kép

ε : hằng số điện môi.

φ_o : hiệu số điện thế giữa pha rắn và lỏng (thế nhiệt động học)

δ : khoảng cách giữa 2 bản

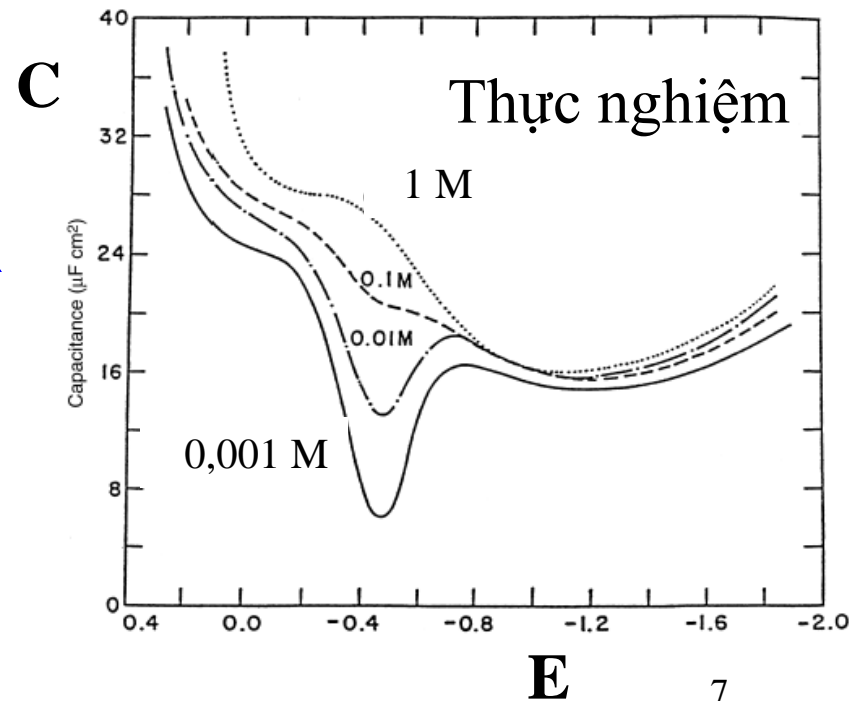
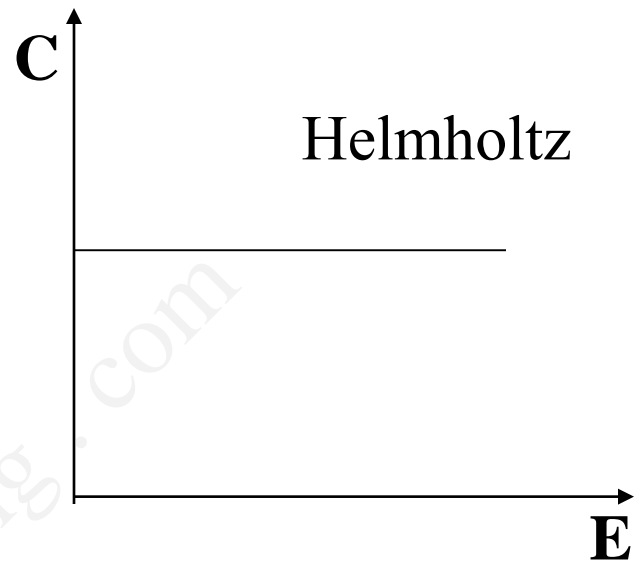


- **Nhược điểm chính:**
- Không giải thích được các hiện tượng điện động học.

Mơ hình H chỉ phù hợp với dd ly
cĩ *nồng độ cao* v̄ khi *iện tích bề mặt lớn*

Không giải thích được : Vì sao

$$C = f(E, \text{tp dd}, C \text{ ly}, \text{nđộ}, \dots) ???$$



II.2/ Thuyết của Gouy và Chapman (1910 – 1913)

- Cả thế đặt vào (E) và nồng độ đều ảnh hưởng đến điện dung lk (C)

Lớp kép không nén chặt:

- + các ion cùng dấu đẩy nhau;
- + c/đ nhiệt của ion

} lớp kép mang tính khuếch tán, bề dày thay đổi tùy theo nồng độ chất đly

Cách tính toán có nhiều điểm chung với lý thuyết tĩnh điện Debye – Hückel: td pt Poisson $\Phi - \rho$, điện trường liên tục...

Không chú ý lực hóa học (hấp phụ) giữa bề mặt rắn – ion, tương tác ion – ion,...

Gouy và Chapman đã tính được biến thiên của $d\phi/dx$:

$$\frac{d\phi}{dx} = -\sqrt{\frac{8\pi RTC_{\infty}}{\epsilon}} \left(e^{\frac{FZ}{2RT}} - e^{\frac{-FZ}{2RT}} \right)$$

Trong đó:

x : khoảng cách từ bề mặt rắn tích điện đi sâu vào dung dịch.

C_{∞} : nồng độ chất điện ly trơ.

Z : hóa trị ion

Trong trường hợp C_{∞} nhỏ thì:

Với:

$$\phi = \phi_0 e^{-Hx}$$

$$H = \sqrt{\frac{8\pi F^2 Z^2 C_{\infty}}{\epsilon RT}}$$

-Đường biểu diễn của φ theo x là 1 đường cong.

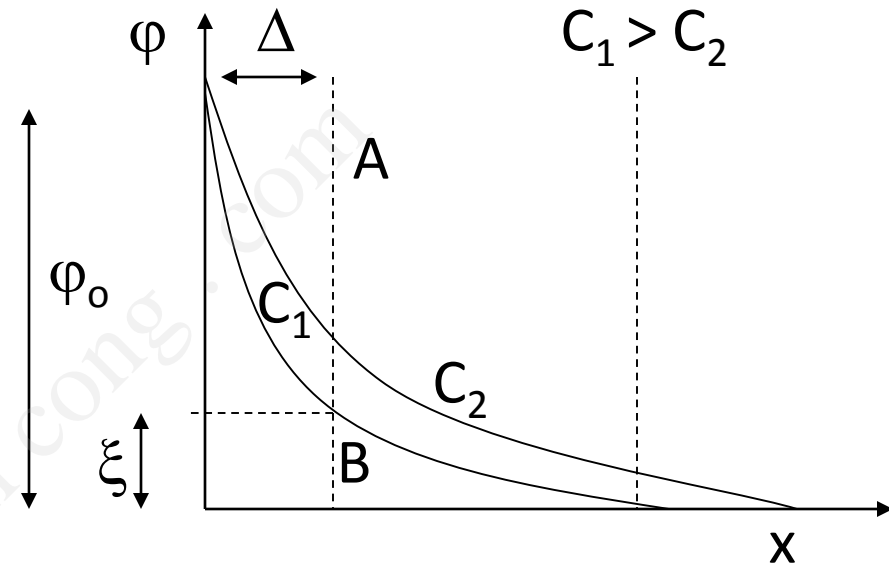
-Khi C_∞ và z càng lớn thì độ dốc của đường biểu diễn càng lớn.

-Ưu điểm:

+ Giải thích được nguyên nhân xuất hiện của thế điện động học.

+ Nồng độ chất điện ly cao lớp kép bị nén lại (thế ξ giảm).

+ thuyết cho phép tính được bề dày của lớp khuếch tán, mật độ điện tích, điện dung.



-Khuyết điểm:

+ Bỏ qua kích thước của ion \Rightarrow điện dung tính được rất lớn so với thực tế.

+ Không giải thích được hiện tượng đổi dấu điện trên bề mặt.

II.3/ Thuyết của Stern (1924)

Kết hợp hai lý thuyết:

Lớp kép gồm 2 phần: **phần đặc** (nén) - lớp Helmholtz; và **phần khuếch tán** (phân bố ion giống mô hình G-C) - lớp G-C

Bề dày phần đặc $X_1 \approx$ bán kính ion solvat hóa

bề dày phần khuếch tán: từ X_1 tới bề sâu dung dịch

$$q_M = -q_s = -(q_1 + q_2)$$

q_1 - toàn bộ điện tích lớp đặc;

q_2 - toàn bộ điện tích lớp khuếch tán

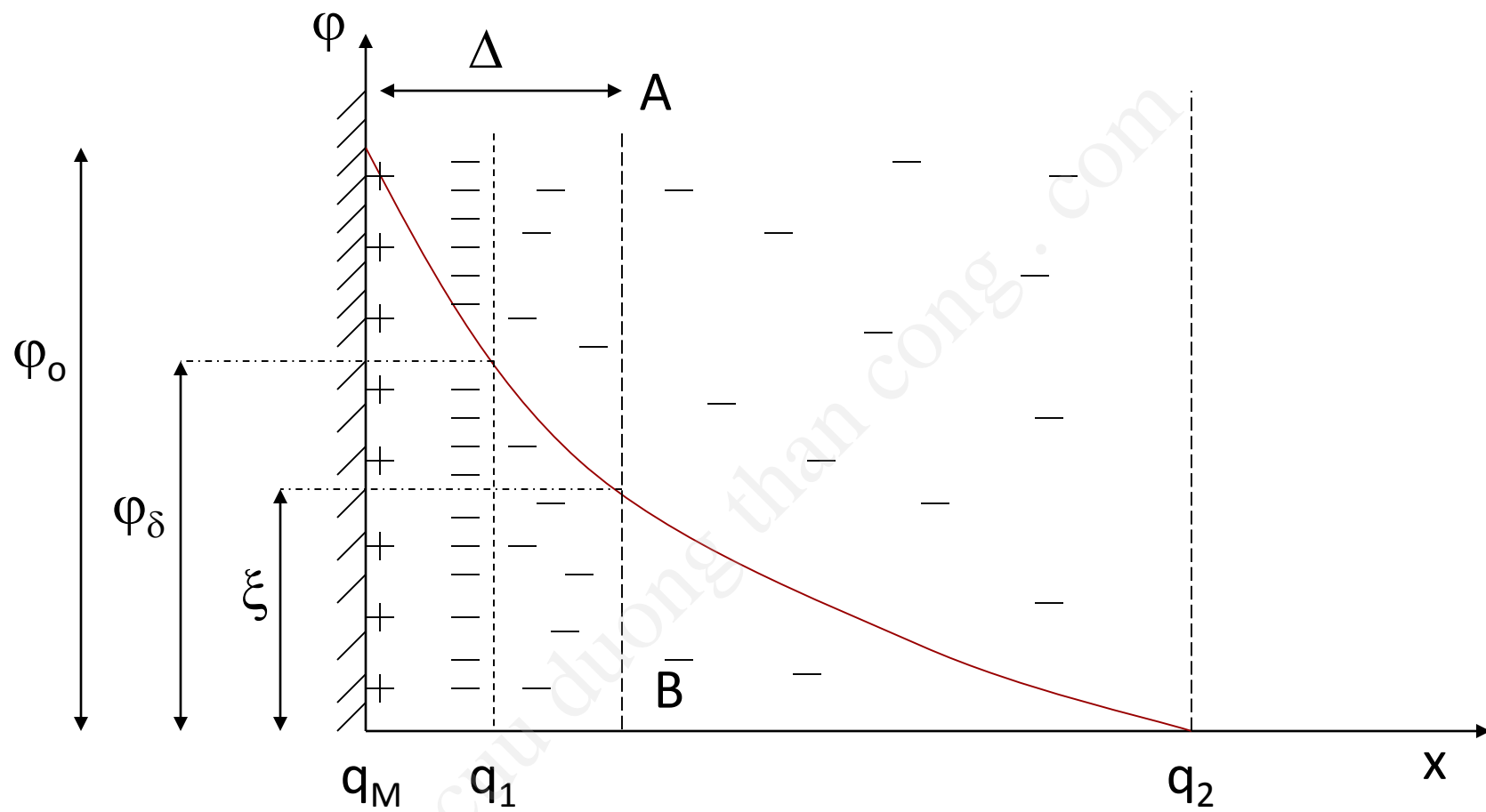
Lớp kép như 1 hệ gồm **2 tụ điện mắc nối tiếp**

C_t - điện dung tổng của lớp kép

C_1 - điện dung của lớp H

C_2 - điện dung của lớp khuếch tán (lớp G-C)

$$\frac{1}{C_t} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2}$$
$$C_t = \frac{C_1 \cdot C_2}{C_1 + C_2}$$

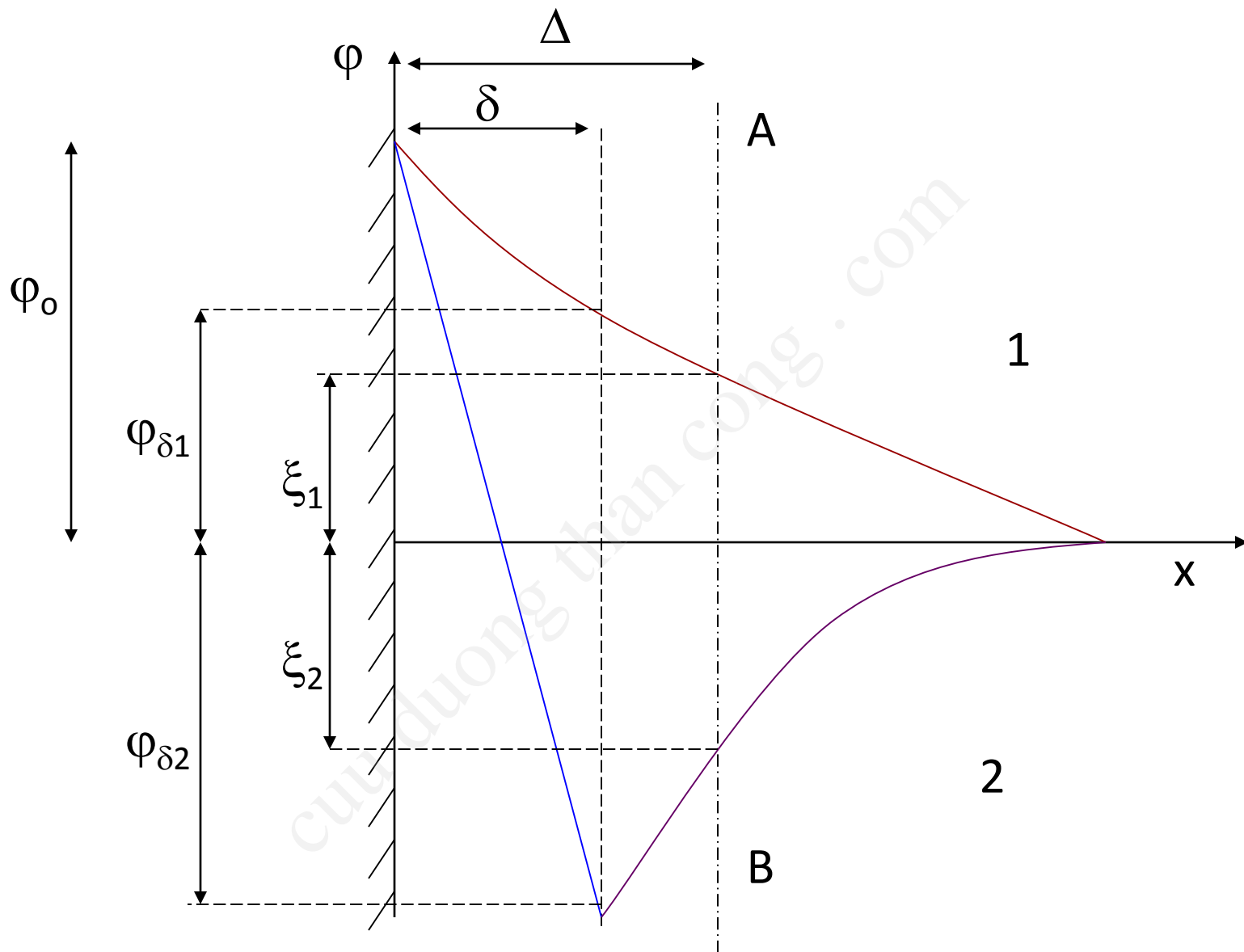


Khi pha **loãng dung dịch**, q_1 giảm nhanh hơn q_2 : cấu tạo lớp kép sẽ giống như **mô hình Gouy và Chapman**.

Khi **dung dịch đậm đặc**, q_1 tăng nhanh hơn q_2 : cấu tạo lớp kép tương tự như **mô hình của Helmholtz**.

❖ **Ưu điểm:**

- Các giá trị của điện dung lớp kép khi để ý đến bán kính ion rất gần với giá trị thực nghiệm.
- Giải thích được sự phụ thuộc của hiệu thế vào nồng độ..
- Giải thích một cách định tính hiện tượng đổi dấu điện ở bề mặt: các ion có hóa trị cao, có tương tác tĩnh điện mạnh hoặc có khả năng hấp phụ mạnh (Al^{3+} , Th^{4+} , ...) có thể bị hút nhiều vào lớp Helmholtz làm điện tích bị dư ra, trong trường hợp này ξ có dấu ngược với φ_0 .



Sơ đồ minh họa hiện tượng đổi dấu điện của hạt keo

III. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế điện động học

III.1/ Ảnh hưởng của chất điện ly trơ

Khi tăng nồng độ chất điện ly trơ thì φ_o không đổi, trong khi ξ giảm (do lớp kép bị nén lại).

III.2/ Ảnh hưởng của chất điện ly không trơ

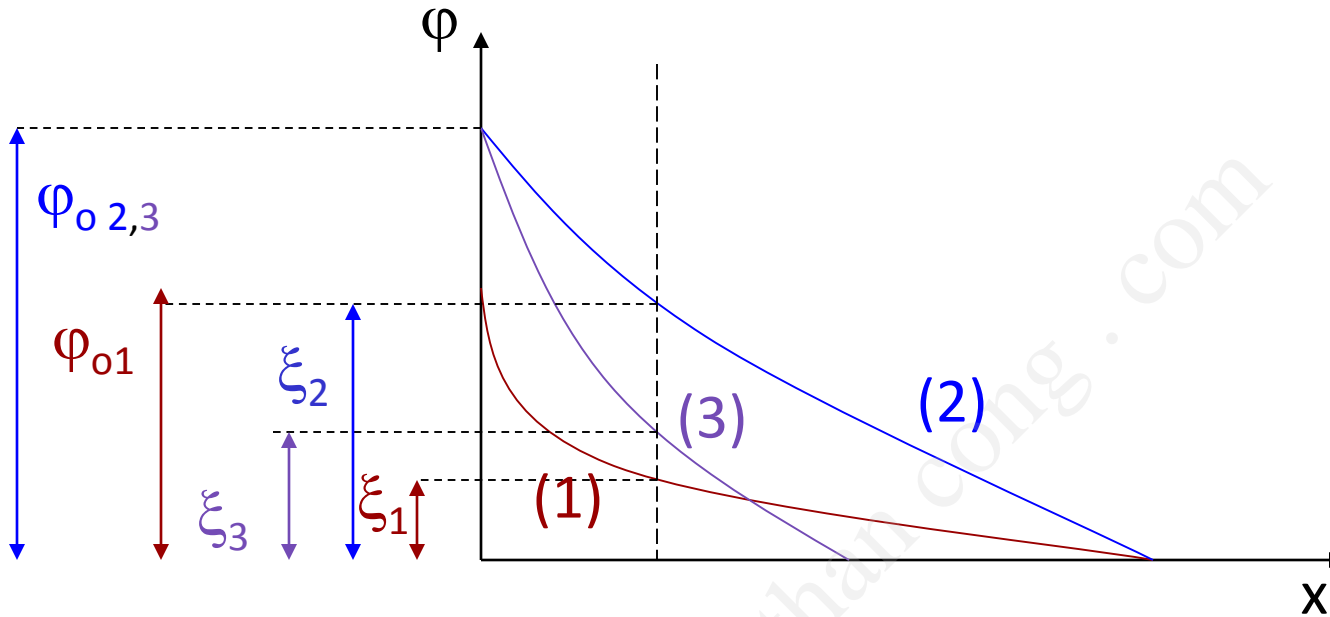
Chất điện ly không trơ có chứa ion có khả năng xây dựng mạng lưới tinh thể với tương rắn.

Có 2 trường hợp:

➤ *Ion không trơ có cùng dấu điện với ion quyết định hiệu điện thế:*

Khi thêm chất điện ly, lúc đầu φ_o tăng và ξ tăng.

Sau đó, nếu tiếp tục tăng thì ξ giảm (do lớp khuếch tán bị nén lại)



Sự ảnh hưởng của chất điện ly không trở có cùng dấu điện
với ion quyết định hiệu điện thế.

(1): chưa có chất điện ly.

(2): mới thêm chất điện ly.

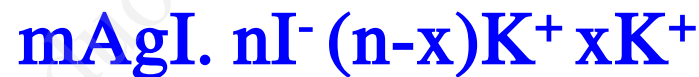
(3): thêm nhiều chất điện ly.

➤ *Ion không trở ngược dấu điện với ion quyết định hiệu điện thế:*

Khi thêm chất điện ly sẽ có hiện tượng đổi dấu điện (trường hợp này, sự đổi dấu điện xảy ra cả với ϕ_0 và ξ).

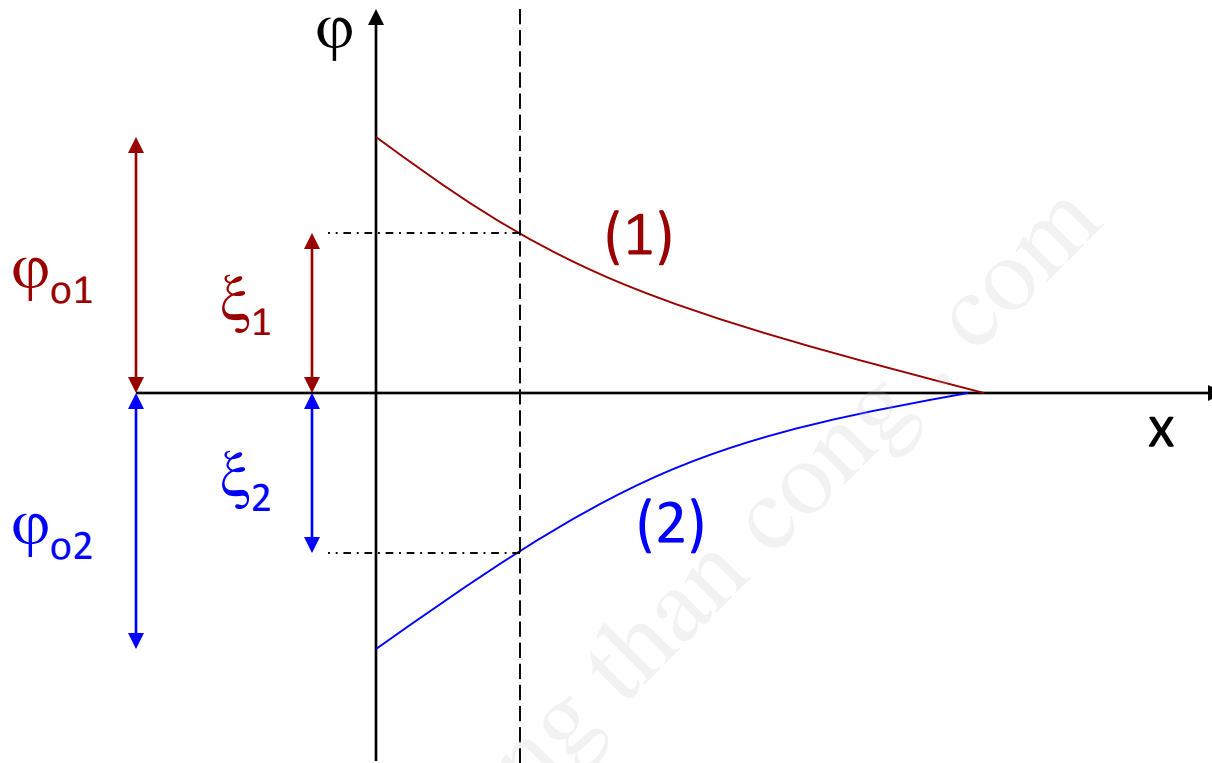
Ví dụ: Keo AgI, với ion quyết định hiệu điện thế là I^- . Khi thêm $AgNO_3$ vào hệ, ion Ag^+ có thể làm điện tích của hạt keo chuyển từ âm sang dương.

Ban đầu:



Khi thêm $AgNO_3$: đổi dấu điện trên bề mặt hạt keo:





Ảnh hưởng của chất điện ly không trơ có chứa ion ngược dấu với ion quyết định hiệu điện thế

(1): chưa thêm chất điện ly

(2): sau khi thêm chất điện ly

III.3/ Các yếu tố ảnh hưởng khác

- ❖ Khi pha loãng hệ keo (nồng độ hạt v giảm) thì thế điện động học ξ tăng. Trong trường hợp có sự giải hấp phụ ion quyết định hiệu điện thế thì φ_o giảm $\Rightarrow \xi$ giảm theo. Khi cô đặc hệ keo (v tăng) thì sẽ có tác dụng ngược lại.
- ❖ Khi nhiệt độ tăng thì ξ tăng (lớp ion khuếch tán tăng). Trong trường hợp có sự giải hấp phụ ion quyết định hiệu điện thế khi tăng nhiệt độ thì φ_o giảm $\Rightarrow \xi$ giảm theo.
- ❖ Các hiện tượng điện động học và sự tồn tại của lớp kép chỉ có trong môi trường phân cực, thế ξ càng nhỏ khi độ phân cực của môi trường càng nhỏ.

IV. Xác định thế điện động học ξ

Phương trình Helmholtz - Smoluchowski liên hệ thế điện động ξ với vận tốc chuyển dịch u trong hiện tượng điện di hay điện thẩm là:

$$\xi = \frac{4\pi\eta u}{\varepsilon H}$$

Trong đó:

H : cường độ điện trường được xác định theo công thức:
 $H = E / L$ (E : hiệu điện thế đo bằng Volt, L : khoảng cách giữa 2 điện cực đo bằng met)

η : độ nhớt của chất lỏng N.s/m²

ε : hằng số điện môi tương đối của chất lỏng.

Như vậy, khi có u sẽ xác định được thế điện động zeta ξ .

Vận tốc điện động học có thể xác định từ thực nghiệm.

Phương pháp đơn giản là quan sát tốc độ chuyển dịch của ranh giới giữa dung dịch keo đục hoặc có màu và môi trường không màu dưới tác dụng của điện trường.

Đối với dung dịch keo không màu, ranh giới có thể thấy được nhờ chiếu sáng bằng tia tử ngoại.

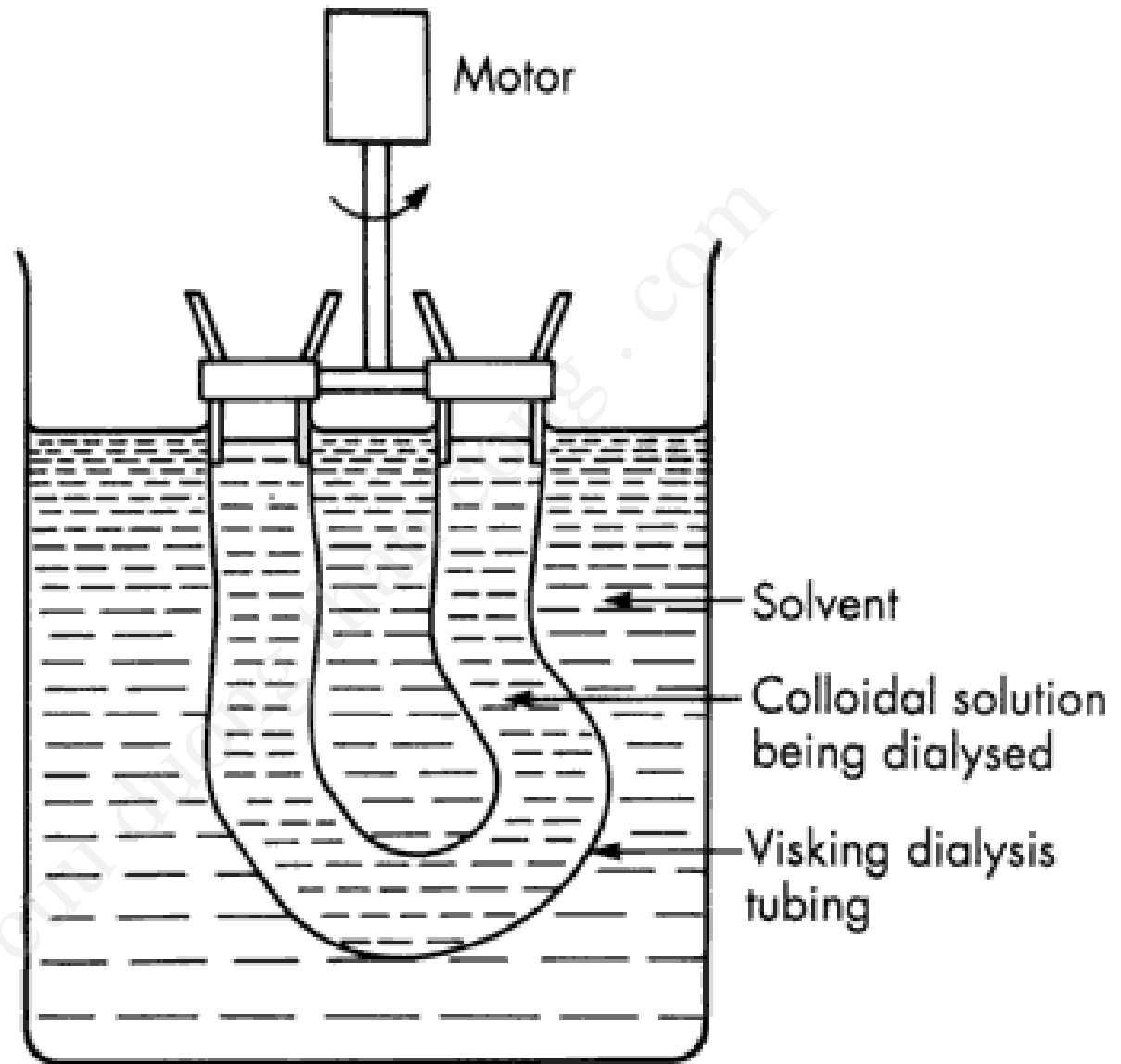
V. Ý nghĩa thực tế của các hiện tượng điện động học

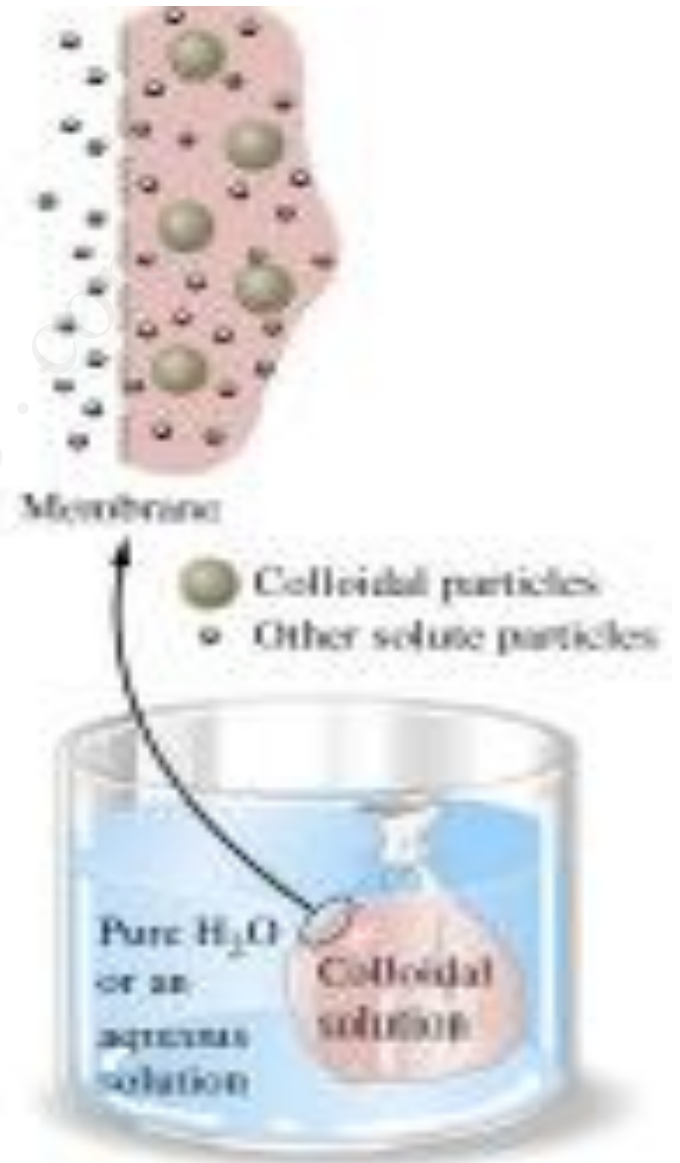
Các hiện tượng điện động học có ý nghĩa rất to lớn trong thực tiễn.

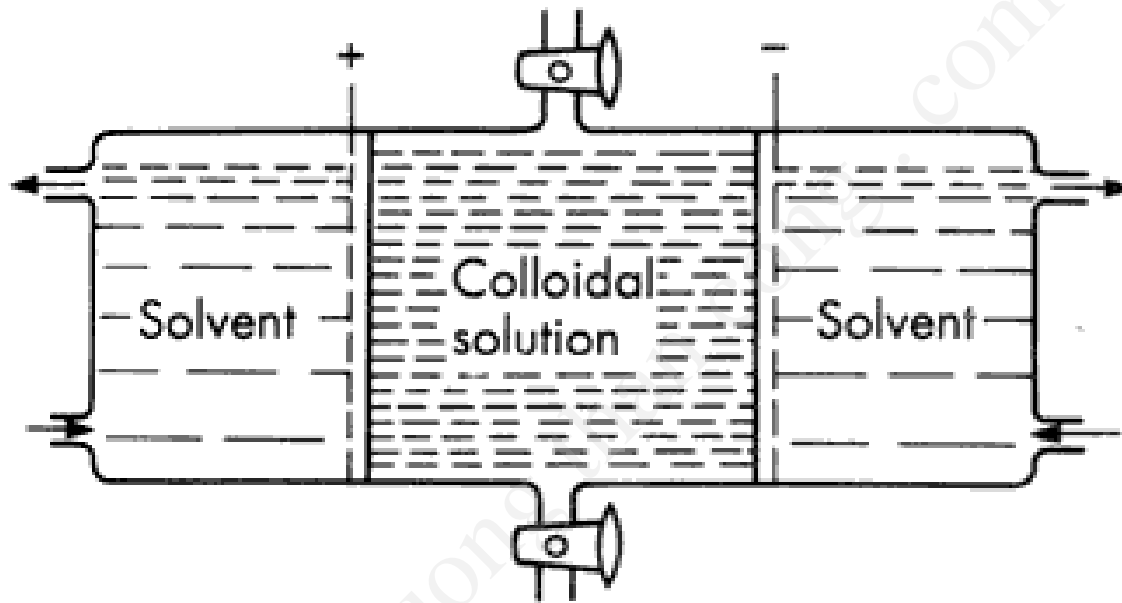
- Hiện tượng điện di được áp dụng để tách các thành phần của hỗn hợp phức tạp như tách các protid tự nhiên, tách một số oxid (oxid sắt) ra khỏi cao lanh trong kỹ nghệ gốm, sứ,...
- Tạo lớp phủ bảo vệ bề mặt kim loại (phủ cao su lên bề mặt kim loại cần bảo vệ)
- Người ta còn áp dụng hiện tượng điện di để phá hủy các keo khí.

- ❖ Hiện tượng điện thẩm được áp dụng để làm khô các vật liệu xốp hoặc để giảm ma sát.
- ❖ Lọc kết hợp tách nước các kết tủa.
- ❖ Hiện tượng điện thế chảy được sử dụng trong phương pháp đo điện tâm đồ.
- ❖ Các dụng cụ ghi chấn động (do động đất) cũng được thiết kế dựa trên nguyên tắc đo điện thế chảy.

Thẩm tách (Siêu lọc)







Điện thẩm tách

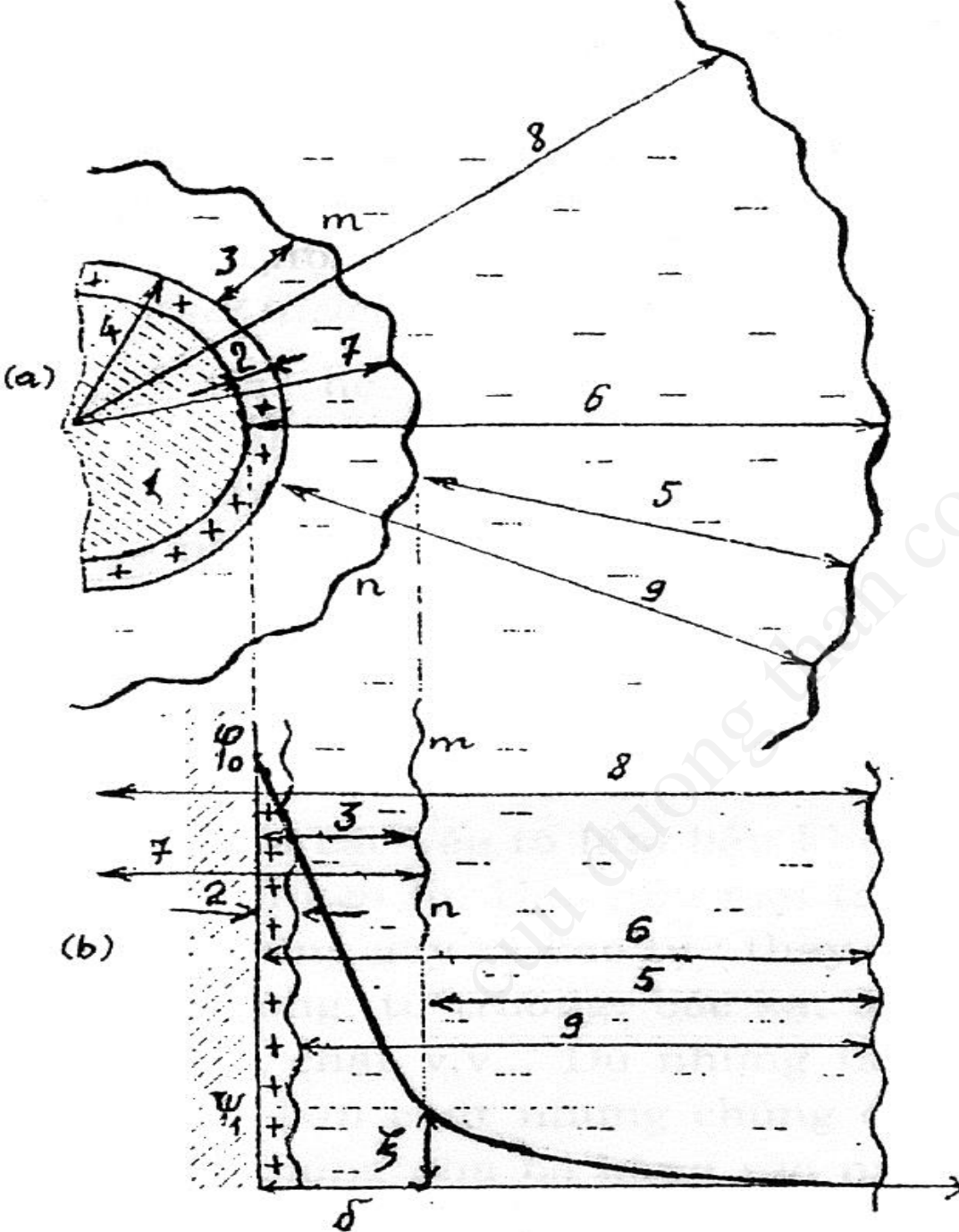
VI. Cấu tạo Micelle keo

Cấu tạo hạt keo hay còn gọi là Micelle keo bao gồm:

- Nhân keo thường có cấu tạo tinh thể và lớp ion quyết định hiệu điện thế.
- Lớp ion nghịch hấp phụ.
- Lớp ion nghịch khuếch tán.

Khi hạt keo chuyển động tương đối với môi trường phân tán, chỉ có nhân hạt keo và phần ion nghịch nằm trong bề mặt trượt cùng dịch chuyển với nhau. Phần ion nghịch còn lại nằm trong lớp khuếch tán là không chuyển động.

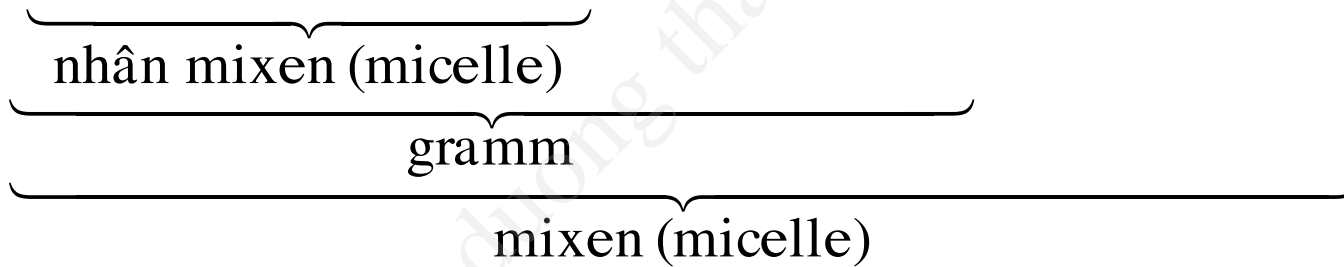
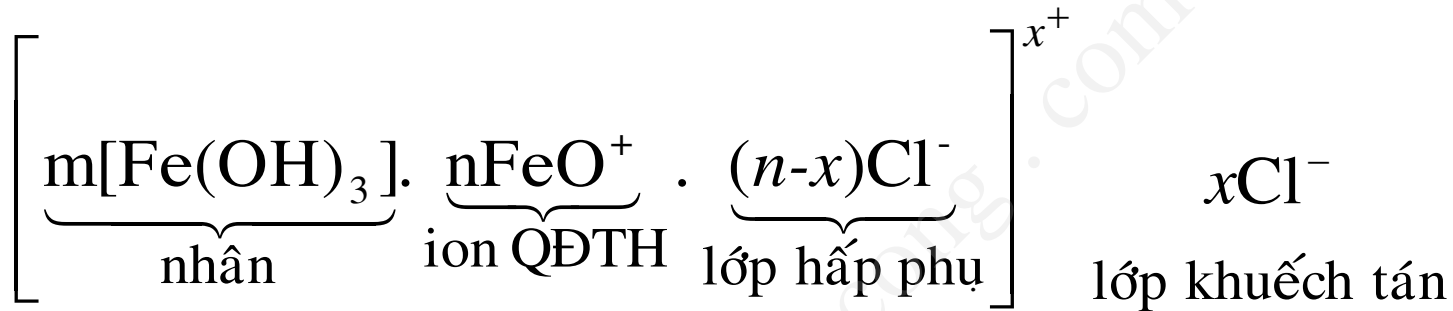
Tổng điện tích của các ion nghịch trong lớp hấp phụ và khuếch tán bằng điện tích của ion quyết định hiệu điện thế
⇒ micelle keo trung hòa về mặt điện tích.



Hình VI.1 : Cấu tạo lớp điện kép theo thuyết Stern
 a. Sơ đồ hạt keo (micelle)
 b. Sơ đồ cấu tạo lớp kép

1. Hợp thể phân tử
2. lớp ion QĐHT
3. lớp ion nghịch hấp phụ ; 4. nhân micelle
5. lớp ion nghịch khuếch tán;
6. lớp điện kép
7. gramm. 8. Hạt keo;
9. lớp ion nghịch ;
- mn - bề mặt trượt;
- ϕ_0 - thế nhiệt động
- ξ - thế điện động;
- δ - bề dày lớp kép

Người ta thường biểu diễn ký hiệu hạt keo dưới dạng sơ đồ sau:



Cấu tạo
hạt keo:
mixen

