

Chương 9

CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT & HẤP PHỤ



1. Các hiện tượng bề mặt

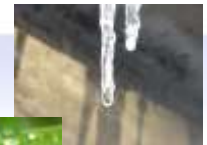
- Sức căng bề mặt
- Hiện tượng dính ướt
- Hiện tượng mao dẫn

2. Hấp phụ

- Hấp phụ trên ranh giới lỏng/khí
- Hấp phụ khí/hơi trên rắn
- Hấp phụ trên ranh giới lỏng/rắn

Các hiện tượng bề mặt

Năng lượng dư bề mặt



Năng lượng dư bề mặt

Các phân tử trong lòng pha và trên bề mặt pha chịu các lực tương tác khác nhau
 → có sự khác biệt về năng lượng
 → bề mặt có một năng lượng dư dE_s



Sức căng bề mặt

Trong điều kiện đẳng nhiệt, thuận nghịch:

$$\sigma = dE_s/dS$$

σ - erg/cm^2 (dyn.cm/cm^2) - là năng lượng tạo ra một đơn vị bề mặt.

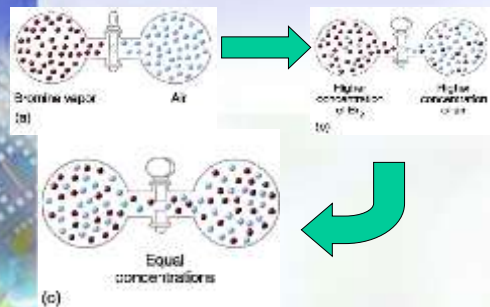
Sức căng bề mặt

Tính chất:

- có giá trị bằng: dE_s/dS
- có phương: tiếp tuyến với bề mặt phân chia giữa 2 pha.
- có hướng: làm co giảm diện tích bề mặt

7

Không có sức căng bề mặt khí – khí



8

Sức căng bề mặt khí - lỏng

Với không khí,
25°C: [dyn.cm⁻¹]

Nước lỏng: 72,75

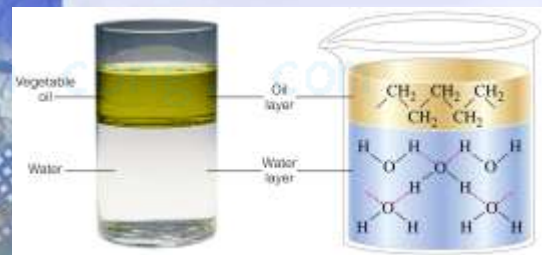
Benzen lỏng: 28,28

CCl₄ lỏng: 26,80



9

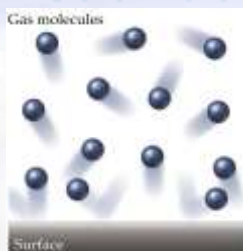
Sức căng bề mặt lỏng - lỏng



Vd: Ở 20°C, benzen lỏng – nước lỏng 35,00 dyn.cm⁻¹

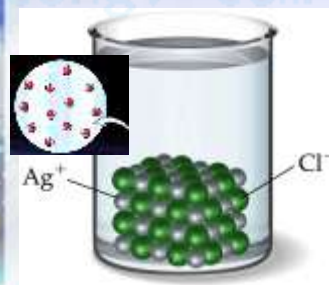
10

Sức căng bề mặt khí - rắn



11

Sức căng bề mặt lỏng - rắn



12

Các yếu tố ảnh hưởng SCBM

- nhiệt độ
- bản chất các pha: 2 pha có bản chất (độ phân cực) càng khác nhau thì sức căng bề mặt giữa 2 pha này càng lớn

13

Các yếu tố ảnh hưởng SCBM

Nhiệt độ tăng → Sức căng bề mặt nói chung giảm

Sức căng bề mặt của các chất lỏng với không khí giảm gần tuyến tính.

14

Ảnh hưởng của nhiệt độ

T / °C	H ₂ O	C ₆ H ₆	CH ₃ OH	C ₂ H ₅ OH
0	75.64	31.6	29.5	24.0
25	71.94	28.2	27.1	21.8
50	67.91	25.0	24.6	19.8
70	63.5	21.9	22.0	-

15

Ảnh hưởng của nhiệt độ

Phương trình Ramsay – Shields:

$$\sigma V_m^{2/3} = k(T_c - T - 6)$$

T_c : nhiệt độ tới hạn (tương ứng $\sigma = 0$)

V_m : thể tích mol chất lỏng

k: hệ số tỷ lệ; $k = 2,1 \text{ erg/K} = 2,2 \cdot 10^{-7} \text{ J/K}$

16

Ảnh hưởng của nhiệt độ

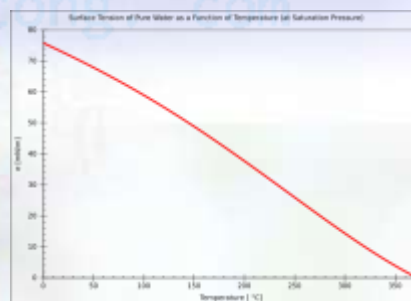
Phương trình Van Der Waals – Guggenheim:

$$\sigma = \sigma_0(1 - T/T_c)^n$$

Kim loại: $n = 1$; Chất hữu cơ $n = 11/9$

17

Sức căng bề mặt của nước theo nhiệt độ



18

Bản chất các chất tiếp xúc

Sức căng bề mặt của nước khi tiếp xúc với các chất khác ở 20°C (dyn/cm)

Không khí	n-hexane	iso-pentane	benzene
72,8	51,1	49,6	32,6

19

Các pp xác định sức căng bề mặt

- Pp mao quản
- Pp kéo vòng Du Nouy
- Pp bản mỏng Wilhemmy
- Pp cân giọt chất lỏng

20

Pp kéo vòng Du Nouy



21

Hiện tượng dính ướt

ĐN: là sự phân bố bề mặt giữa 3 pha R-L-K sao cho năng lượng toàn phần bề mặt E_s là nhỏ nhất.

Các đại lượng đặc trưng:

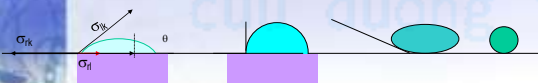
- Góc dính ướt: θ
- Độ dính ướt: $\cos\theta$
- Nhiệt dính ướt: $10^{-3} - 10^{-5} \text{ cal/cm}^2$

Tính chất: là quá trình toả nhiệt. Ở trạng thái cân bằng tuân theo hệ thức Young:

$$\sigma_{RK} = \sigma_{LR} + \sigma_{LK} \cos\theta$$

22

Hiện tượng dính ướt



Nguyên nhân: thay thế bề mặt rắn – khí (sức căng bề mặt lớn) bằng bề mặt rắn lỏng và lỏng – khí (tổng sức căng bề mặt nhỏ hơn.)

Góc dính ướt θ

$\theta < 90^\circ$: lỏng dính ướt rắn,

$\theta > 90^\circ$: lỏng không dính ướt rắn

23

Hiện tượng dính ướt

Phân loại: dính ướt toàn phần ($\theta = 0$), không dính ướt toàn phần ($\theta = 180$), dính ướt ($0 < \theta \leq 90$), không dính ướt ($90 < \theta \leq 180$).

Ứng dụng: dệt nhuộm, tẩy giặt, nông nghiệp, tuyển và làm giàu quặng...

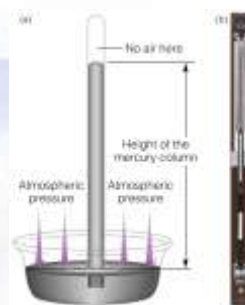
24

Hiện tượng mao dẫn



Hiện tượng mao dẫn là do sự dính ướt tạo ra các mặt khum (lồi - khi chất lỏng không dính ướt bề mặt rắn; hay lõm - khi chất lỏng dính ướt bề mặt rắn) khi 1 chất lỏng tiếp xúc với một bề mặt rắn, làm thay đổi các tính chất bề mặt.

25



26

HẤP PHỤ

27

Sự hấp phụ

Hấp phụ: là sự chất chứa, tập trung vật chất trên bề mặt phân chia pha.

Chất hấp phụ: là chất trên bề mặt xảy ra sự hấp phụ.

Chất bị hấp phụ: là chất bị hút từ thể tích lên bề mặt phân chia pha.

Nguyên nhân hấp phụ: do sự không cân bằng lực tương tác của các phân tử trên bề mặt chất hấp phụ.

28

Adsorptive – phần tử có khả năng bị hấp phụ

Release

Adsorbate
chất đã bị
hấp phụ

Uptake

Adsorbent – chất hấp phụ

29

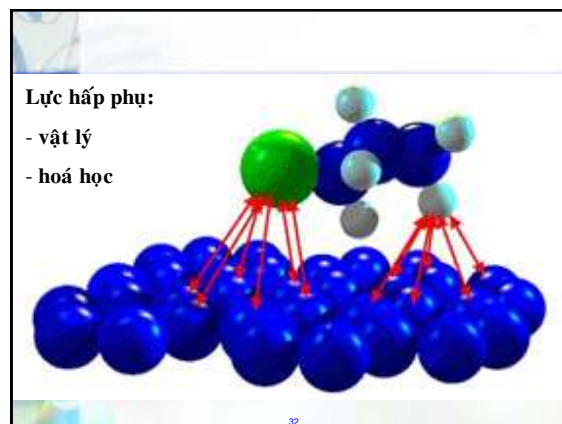
Sự hấp phụ khí và hơi trên chất hấp phụ rắn

Lực hấp phụ vật lý: lực Van der Waals, lực tương tác yếu, tạo đa lớp phân tử, ít chọn lọc, thuận nghịch, năng lượng hoạt hoá thấp, dễ khử hấp phụ, nhiệt hấp phụ thấp (<10 kcal/ mol), xảy ra ở nhiệt độ thấp.

Lực hấp phụ hoá học: lực liên kết hoá học bền, tạo đơn lớp phân tử, tính chọn lọc, cao, không thuận nghịch, năng lượng hoạt hoá cao, khó khử hấp phụ, nhiệt hấp phụ cao tương đương nhiệt phản ứng (10 - 200 kcal/ mol), xảy ra ở nhiệt độ cao.

30

	Hấp phụ vật lý	Hấp phụ hoá học
Lực	van de Waal	liên kết hóa học
lớp hấp phụ	đa lớp	đơn lớp
hiệu suất hấp phụ	10 – 40 kJ/mol	> 40 kJ/mol
độ chọn lọc	thấp	cao
hiệu suất	thấp	cao



Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir (hấp phụ khí/lỏng)

Các giả thiết

- Bề mặt đồng nhất (*hiệu suất hấp phụ* không thay đổi theo độ che phủ diện tích bề mặt chất hấp phụ),
- Hấp phụ đơn lớp,
- Không có tương tác giữa các phân tử bị hấp phụ, và phân tử bị hấp phụ không di chuyển.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:(hấp phụ khí/lỏng)

$$\Gamma = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C}{1 + k_1 \cdot C}$$

Γ (gamma): lượng chất bị hấp phụ (mol) trên bề mặt của một đơn vị diện tích bề mặt (m^2)
 C : nồng độ chất hấp phụ trong dung dịch.
 $k_1 = 1/A$; A : hằng số mao dẫn riêng, đặc trưng cho từng chất HDBM.
 $k_2 = B \cdot \sigma_0 / RT$; B : hằng số, ít phụ thuộc bản chất chất HDBM.
 k_1, k_2 là các hằng số đối với một chất HDBM xác định ở $T = \text{const}$.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:(hấp phụ khí/lỏng)

$$\Gamma = \frac{k_1 \cdot k_2 \cdot C}{1 + k_1 \cdot C}$$

khí C rất nhỏ hơn A :
 $\Gamma = k_1 \cdot k_2 \cdot C$
khí C rất lớn hơn A :
 $\Gamma = k_2 = B \cdot \sigma_0 / R \cdot T = \Gamma_{\max}$

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:(hấp phụ khí/lỏng)

$$\Gamma = \Gamma_{\max} \cdot \frac{k_1 \cdot C}{1 + k_1 \cdot C}$$

dạng tuyến tính:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\max} \cdot k_1} + \frac{C}{\Gamma_{\max}} \rightarrow \Gamma_{\max}, k_1$$

Phương trình hấp phụ đơn lớp Langmuir (Hấp phụ khí/rắn)

Phương trình Langmuir cơ bản:

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

P: áp suất khí trên bề mặt chất hấp phụ.
 θ : độ che phủ bề mặt
 K: hằng số hấp phụ

37

Phương trình hấp phụ đơn lớp Langmuir (Hấp phụ khí/rắn)

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \rightarrow v = v_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

dạng tuyến tính: $\frac{P}{v} = \frac{1}{K \cdot v_m} + \frac{P}{v_m}$

V, V_m : thể tích khí bị hấp phụ và hấp phụ tối đa trên bề mặt S_0 .

38

Phương trình hấp phụ đơn lớp Langmuir (Hấp phụ khí/rắn)

$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \rightarrow x = x_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

dạng tuyến tính: $\frac{P}{x} = \frac{1}{K \cdot x_m} + \frac{P}{x_m}$

x, x_m : độ hấp phụ và độ hấp phụ tối đa.

39

$$v = v_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

Nhận xét

$$x = x_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P}$$

- ❖ Khi P nhỏ ($K \cdot P$ rất nhỏ so với 1) $\rightarrow v, x$ tuyến tính với P
- ❖ Khi P lớn ($K \cdot P$ rất lớn so với 1) $\rightarrow v, x$ đạt giá trị max.
- ❖ Khi P trung bình $\rightarrow v, x$ có dạng phương trình Freundlich.

40

Phương trình hấp phụ thực nghiệm Freundlich (Hấp phụ khí/rắn)

$$x = b \cdot P^{1/n}$$

Dạng tuyến tính: $\lg x = \lg b + \frac{1}{n} \lg P$

x: độ hấp phụ;
 P: áp suất khí cân bằng trên chất hấp phụ;
 b, n: các hằng số.

41

Phương trình hấp phụ thực nghiệm Freundlich (Hấp phụ khí/rắn)

$$x = b \cdot P^{1/n}$$

Phạm vi ứng dụng:

- ✓ Đối với hấp phụ K/R: sử dụng ở áp suất trung bình, $1/n = 0.1 - 0.5$
- ✓ Đối với hấp phụ L/R: (thay P bằng C) $1/n = 0.2 - 1$

42

Phương trình hấp phụ đa lớp BET

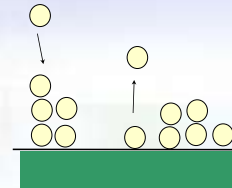
Giả thiết:

The Brunauer-Emmett-Teller Isotherm

- ✓ Hấp phụ vật lý tạo đa lớp phân tử. Lớp đầu tiên do liên kết Van der Waals, các lớp sau do “ngưng tụ hơi lạnh”.
- ✓ Các phân tử chất bị hấp phụ chỉ tương tác với phân tử lớp trước và sau nó, không tương tác với các phân tử bên cạnh.

43

Phương trình hấp phụ đa lớp BET



44

Phương trình hấp phụ đa lớp BET

$$v = \frac{v_m \cdot \frac{C^* \cdot P}{P_0}}{\left(1 + \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + \frac{C^* \cdot P}{P_0} - \frac{P}{P_0}\right)}$$

Dạng tuyến tính:

$$\frac{P}{v} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P} = \frac{P_0}{v_m \cdot C^*} + \frac{C - 1}{v_m \cdot C^*} \cdot P$$

45

Phương trình hấp phụ đa lớp BET

Xác định bề mặt riêng: [m²/g]

$$\overline{S_0} = \frac{v_m \cdot N \cdot A}{22400} \cdot \beta$$

β là yếu tố hình học, phụ thuộc sự sắp xếp các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ.

46

Phương trình hấp phụ đa lớp BET

Xác định bề mặt riêng: [m²/g]

$$\overline{S_0} = \frac{v_m \cdot N \cdot A}{V \cdot m}$$

v_m : thể tích lượng chất bị hấp phụ đơn lớp (ml)

N : số Avogadro

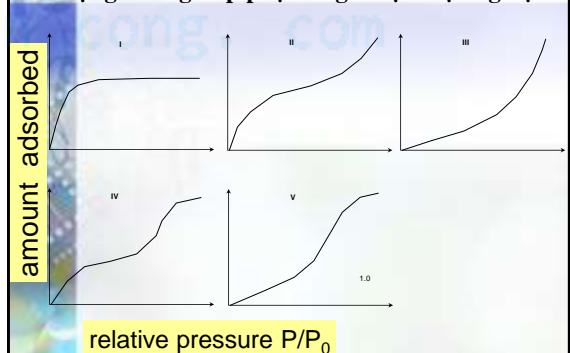
A : diện tích mặt cắt phân tử bị hấp phụ (m²)

V : thể tích mol tại điều kiện hấp phụ (ml/mol)

m : Khối lượng chất hấp phụ

47

Các dạng đường hấp phụ đẳng nhiệt thực nghiệm



Các chất hấp phụ

Chất hấp phụ rắn: ứng dụng: hấp phụ chọn lọc, xúc tác dị thể, chất mang xúc tác, sắc ký, xử lý nước.

Chất hấp
phụ không
xốp

Chất hấp
phụ xốp

Các chất
hấp phụ
trao đổi
ion

49

Các chất hấp phụ

Các chất không xốp:

Cấu trúc chặt với các lỗ hổng, khe hổng lớn, nhỏ khác nhau tùy kích thước và hình dạng các hạt. Có bề mặt riêng nhỏ (thường là 1 - 2 m²/g). Có độ xốp nhỏ. Thuộc loại này gồm: muội than (grafit), muối SiO₂ (hạt cầu, đường kính 100 Å).

50

Các chất hấp phụ

Các chất hấp phụ xốp:

Có cấu trúc gồm các hạt với lỗ xốp bên trong, hay các mạng không gian chứa các lỗ hổng nhỏ. Có độ xốp lớn, bề mặt riêng lớn. Thuộc loại này gồm có: than hoạt tính, silicagel,... Có thể có dạng tinh thể như zeolite với các lỗ xốp thông nhau bằng các cửa sổ có kích thước 4 - 7,5 Å tùy từng loại zeolite (rây phân tử).

51

Các chất hấp phụ

Các chất hấp phụ ion (hấp thụ trao đổi ion):

thường có cấu trúc tinh thể, đa số có sự phân cực. Ví dụ các nhựa trao đổi ion: anionit, cationit là các polime hoặc polime sulfo hoá.

52

Sự hấp phụ trên bề mặt phân chia pha lỏng/rắn

Có nhiều điểm giống với hấp phụ K-R, nhưng phức tạp hơn do có sự cạnh tranh của dung môi trong quá trình hấp phụ.

Các pt Freundlich, Langmuir, BET dùng cho hấp phụ L-R thay P bằng C

53