

HÓA KEO

Ha Thuc Huy

CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT - SỰ HẤP PHỤ

A. HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT

I. Sức căng bề mặt

II. Hiện tượng thấm ướt

B. SỰ HẤP PHỤ

I. Khái niệm và định nghĩa

II. Sự hấp phụ khí và hơi trên chất HẤP PHỤ RẮN

III. Sự hấp phụ trên ranh giới LỎNG KHÍ

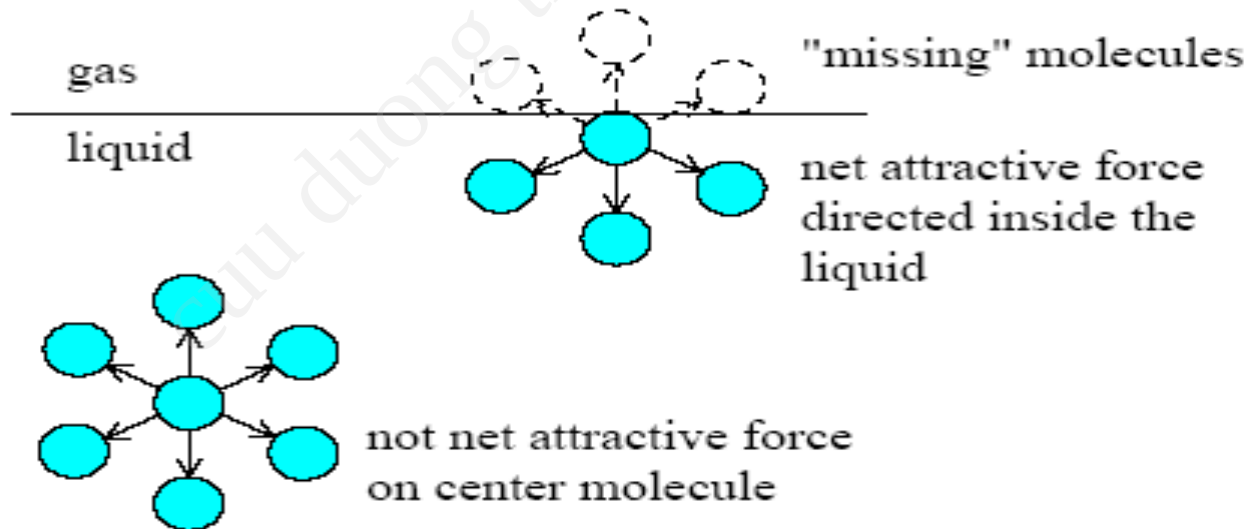
IV. Sự hấp phụ trên ranh giới LỎNG RẮN

CHƯƠNG 2

A. CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT

I. Sức căng bề mặt (surface tension):

- Phân tử A nằm trong lòng khối chất lỏng: lực tương tác tổng hợp của các phân tử chất lỏng lên phân tử A bằng 0
- Phân tử B nằm gần mặt thoáng: chịu một hợp lực hướng vào lòng chất lỏng. Lực ép các phân tử B vào bên trong gọi là **nội áp**



- Công chống lại nội áp trong điều kiện đẳng nhiệt, thuận nghịch bằng độ tăng của năng lượng dư bề mặt dG_s . Ta có:

$$W = dG_s = \sigma \cdot ds$$

Trong đó:

σ : hệ số tỷ lệ, gọi là sức căng bề mặt

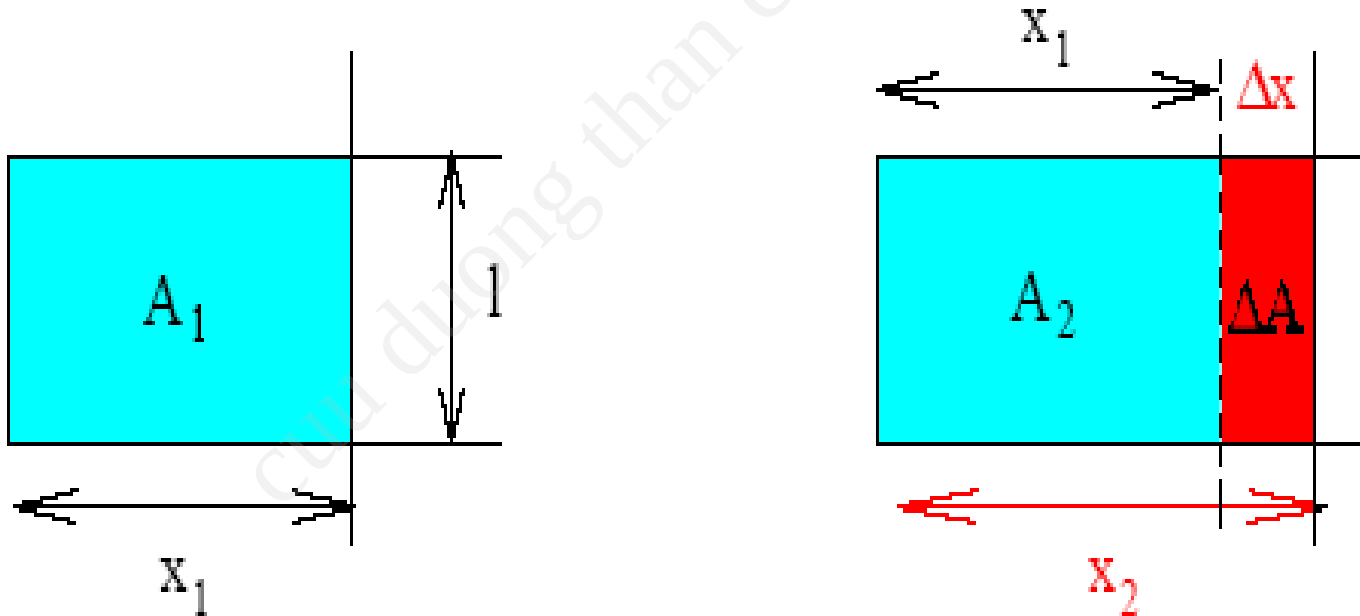
ds : độ tăng diện tích tiếp xúc

Khi $ds = 1 \Rightarrow$ $dG_s = \sigma$

σ : năng lượng tạo ra một đơn vị bề mặt (đvị ergs/cm²)

❖ Có thể tính sức căng bề mặt qua thí nghiệm sau:

Nhúng một khung hình vào dd xà phòng rồi rút ra, trên khung sẽ có màng xà phòng 2 mặt tạo thành như hình vẽ:



Để màng xà phòng không co lại, cần tác động lên cạnh có chiều dài l một lực f bằng sức căng bề mặt.

Khi dịch chuyển cạnh l một đoạn Δx , thì diện tích bề mặt tăng lên một giá trị là: $ds = 2l \Delta x$

Công thực hiện:

$$W = f \Delta x$$

cũng là công làm tăng năng lượng bề mặt dG_s

$$W = dG_s = \sigma \cdot ds = 2 \sigma l \Delta x$$

Do đó: $\sigma = f/2l$

⇒Thứ nguyên của σ là N.m^{-1} hoặc dyn.cm^{-1}

Sức căng bề mặt phụ thuộc:

*Bản chất của mỗi chất

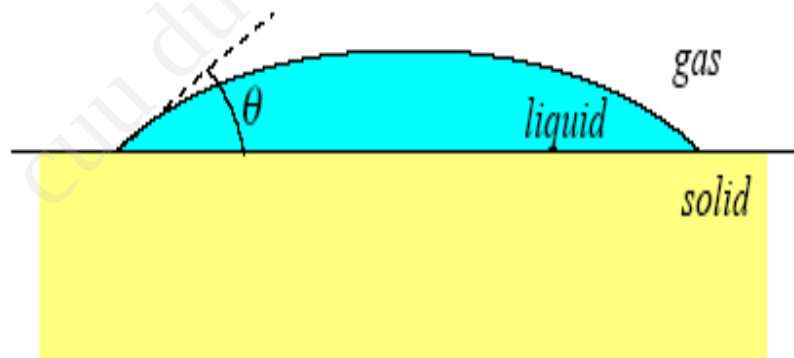
*Bản chất của chất tiếp xúc

**Typical values of γ for a few liquids at 20° C in
mN/m ($= 10^{-3} \text{ N/m}$) or in Jm^{-2}**

Water	72.8
Benzene	29
CCl_4	26
Ethanol	22
Octane	22
Perfluoro pentane	10

II. Hiện tượng thấm ướt (wetting behaviour)

- Năng lượng bề mặt của một chất còn phụ thuộc vào tính chất của chất tiếp xúc.
- Trường hợp 3 chất tiếp xúc nhau là rắn, lỏng và khí thì toàn hệ sẽ có cấu hình sao cho **thế năng toàn phần là cực tiểu**. Chính đặc trưng này đã xác định mức độ thấm ướt của chất lỏng lên bề mặt rắn.
- Chu vi giọt chất lỏng là giới hạn tương tác của 3 môi trường: lỏng, không khí và rắn



$\theta \rightarrow$ contact angle

Quá trình thấm ướt chỉ xảy ra khi năng lượng tự do của hệ giảm xuống

Độ thấm ướt được đo bằng góc thấm ướt θ

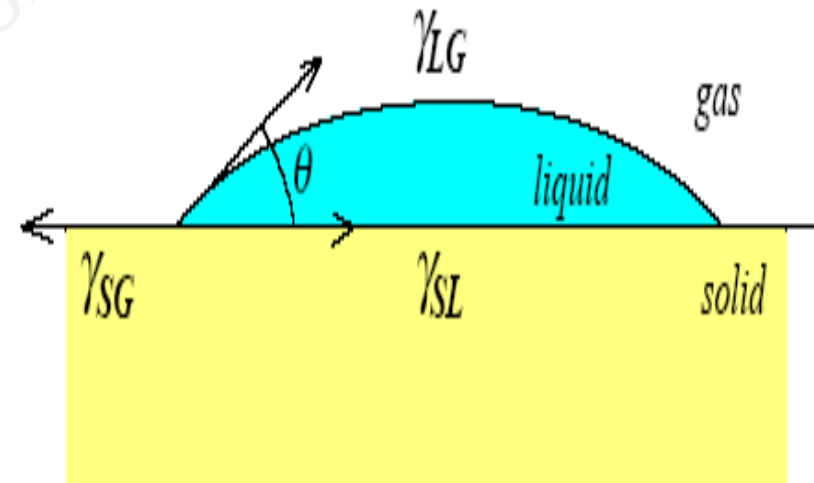
Góc θ càng nhỏ, thấm ướt càng tốt

Khi đạt cân bằng:

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

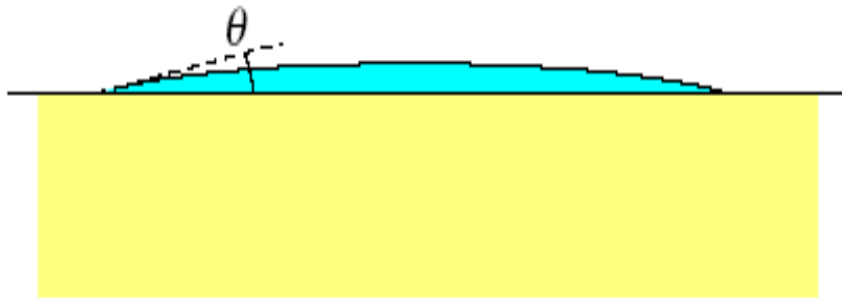
$\Rightarrow$

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{RK} - \sigma_{RL}}{\sigma_{LK}}$$

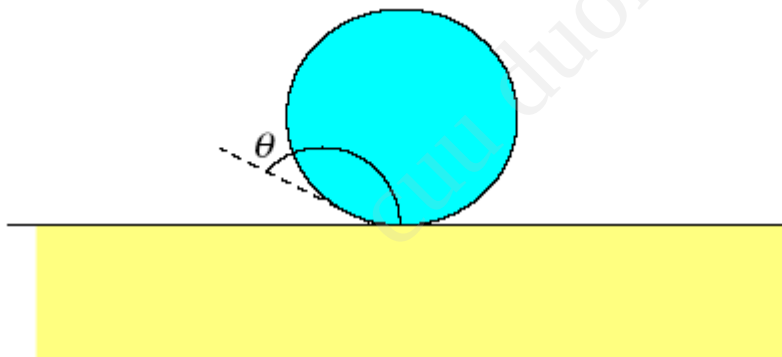


Chất lỏng thấm ướt hoàn toàn khi $\theta = 0^\circ$ hay $\cos\theta = 1$

Chất lỏng hoàn toàn không thấm ướt khi $\theta = 180^\circ$ hay $\cos\theta = -1$



$\theta \rightarrow 0^\circ \rightarrow \text{wetting}$



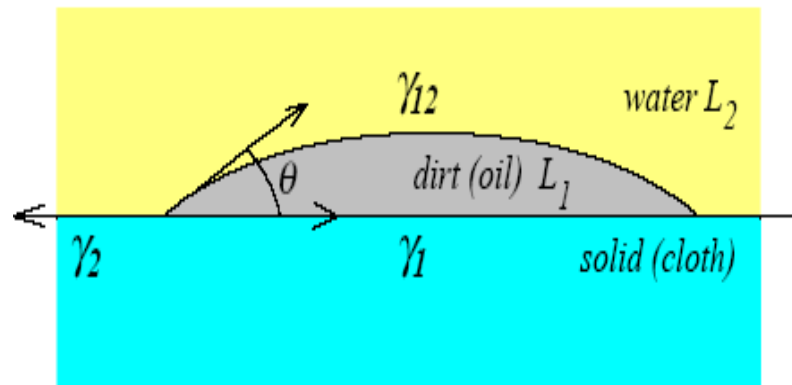
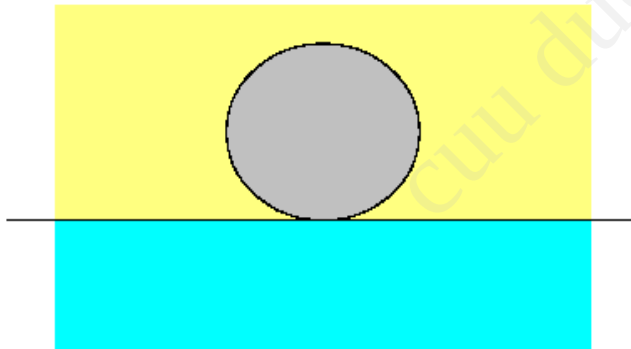
$\theta \rightarrow 180^\circ (\pi) \rightarrow \text{non-wetting}$

Liquid	Solid	θ
water	parafine	110°
	teflon	108°
	human skin	$75 - 90^\circ$
	gold	66°
	glass	0°

* $\cos\theta$ càng lớn thì chất lỏng thấm ướt bề mặt rắn càng tốt, có nghĩa là làm tăng σ_{RK} và làm giảm σ_{RL} và σ_{LK}

* Hiện tượng thấm ướt có nhiều ứng dụng thực tế như: trong tuyến nổi quặng, trong việc bảo vệ keo và nhũ tương, trong kỹ nghệ nhuộm, giặt tẩy,...

removal of dirt ($\theta \rightarrow 180^\circ$)



B. SỰ HẤP PHỤ

I. Một số khái niệm và định nghĩa

I.1/ Định nghĩa:

Sự hấp phụ (adsorption) là hiện tượng thay đổi nồng độ của chất ở trên ranh giới pha so với trong lòng của pha.

Sự hấp phụ phụ thuộc vào **bản chất** chất hấp phụ (adsorbent) và chất bị hấp phụ (adsorbate), phụ thuộc vào **hiệu nhiệt độ** và **nồng độ dung dịch** (nếu sự hấp phụ xảy ra trong pha lỏng) hoặc **áp suất** (nếu sự hấp phụ xảy ra trong pha khí).

Có nhiều dạng lực tương tác giữa phân tử bị hấp phụ với bề mặt rắn: từ những lực yếu không phân cực như lực Van der Waals cho đến những lực liên kết hóa học mạnh.

I.2/ Phân loại hấp phụ

Người ta phân làm 2 loại hấp phụ: hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học

TÍNH CHẤT	HẤP PHỤ VẬT LÝ	HẤP PHỤ HÓA HỌC
LOẠI LIÊN KẾT	Lực tương tác vật lý (liên kết Van der Waals)	Liên kết hóa học, có sự trao đổi điện tử
NHIỆT HẤP PHỤ	Vài Kcal/mol	Vài chục Kcal/mol
NL HOẠT HÓA	Không quan trọng	Quan trọng
NHIỆT ĐỘ	Ưu đãi ở nhiệt độ thấp	Ưu đãi ở nhiệt độ cao
SỐ LỚP HẤP PHỤ	Nhiều lớp	Đơn lớp
TÍNH ĐẶC THÙ	Ít phụ thuộc vào bản chất của bề mặt, phụ thuộc nhiệt độ, áp suất	Có tính đặc thù, chọn lọc cao
TÍNH THUẬN NGHỊCH	Có tính thuận nghịch	Thường bất thuận nghịch

II. Sự hấp phụ khí và hơi trên chất hấp phụ rắn

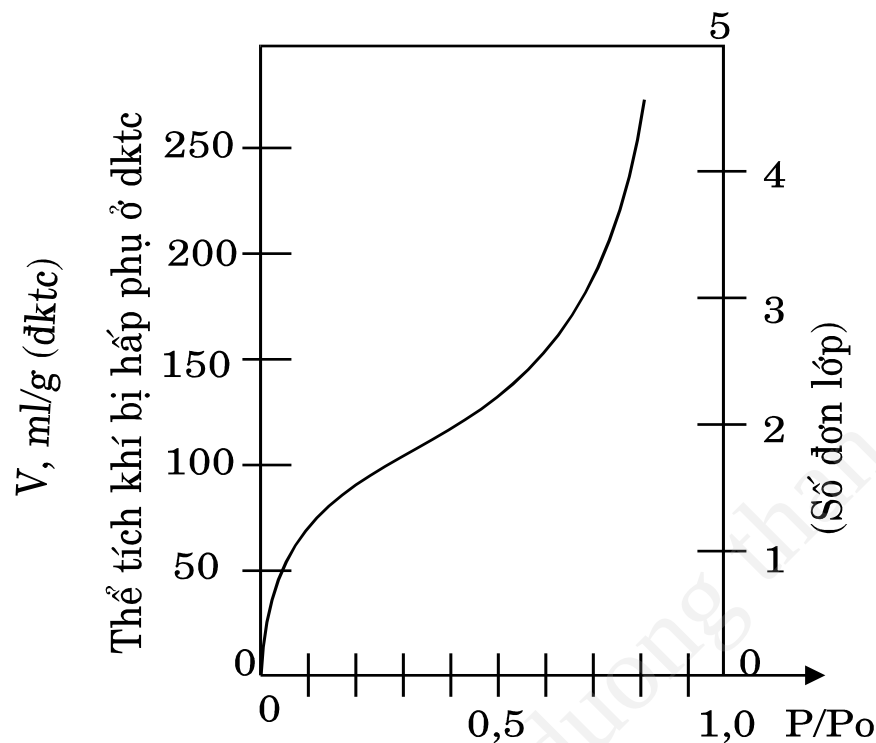
II.1 Độ hấp phụ x:

1/ Lượng chất bị hấp phụ tính cho một đơn vị khối lượng chất hấp phụ, thứ nguyên của đại lượng này là *mol/gam* hoặc *mmol/gam*.

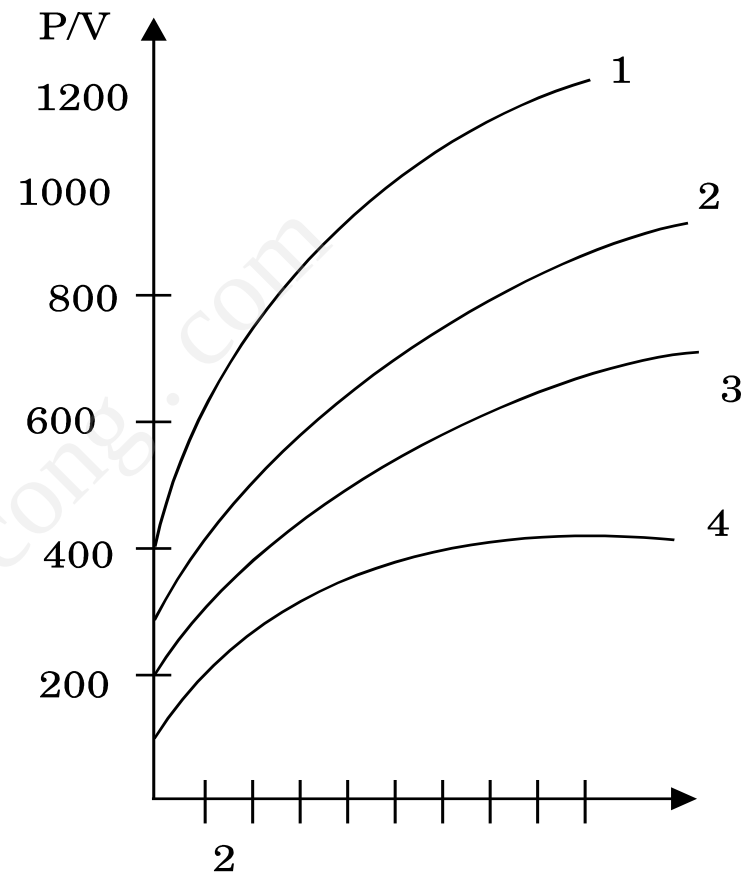
2/ Lượng chất bị hấp phụ tính cho một đơn vị diện tích bề mặt chất hấp phụ, thứ nguyên của đại lượng này là *mol/cm²* hoặc *mmol/cm²*.

*Đường cong biểu diễn sự thay đổi của độ hấp phụ theo nồng độ hoặc áp suất cân bằng của chất hấp phụ ở **nhiệt độ không đổi** được gọi là đường **đẳng nhiệt hấp phụ** hoặc ở **áp suất không đổi** được gọi là **đường đẳng áp hấp phụ**.*

Đường đẳng nhiệt hấp phụ được sử dụng phổ biến hơn



Đường đẳng nhiệt hấp phụ của nitơ trên chất rắn có bề mặt riêng lớn ở 77,4 K (điểm sôi của nitơ lỏng).



Các đường đẳng nhiệt hấp phụ của clor trên silicagel ở

1: 38°C; 2: 66,5°C; 3: 51°C; 4: 39,9°C (p-áp suất; V-thể tích Cl_2 bị hấp phụ tại P)

II.2/ Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freunlich

Đường đẳng nhiệt hấp phụ gần với dạng parabol, do đó Freundlich đã đưa ra phương trình kinh nghiệm biểu diễn sự phụ thuộc của độ hấp phụ vào áp suất của chất bị hấp phụ như sau:

$$x = bp^{1/n} \quad (*)$$

Trong đó:

x: độ hấp phụ tính theo mmol/g hoặc mol/g.

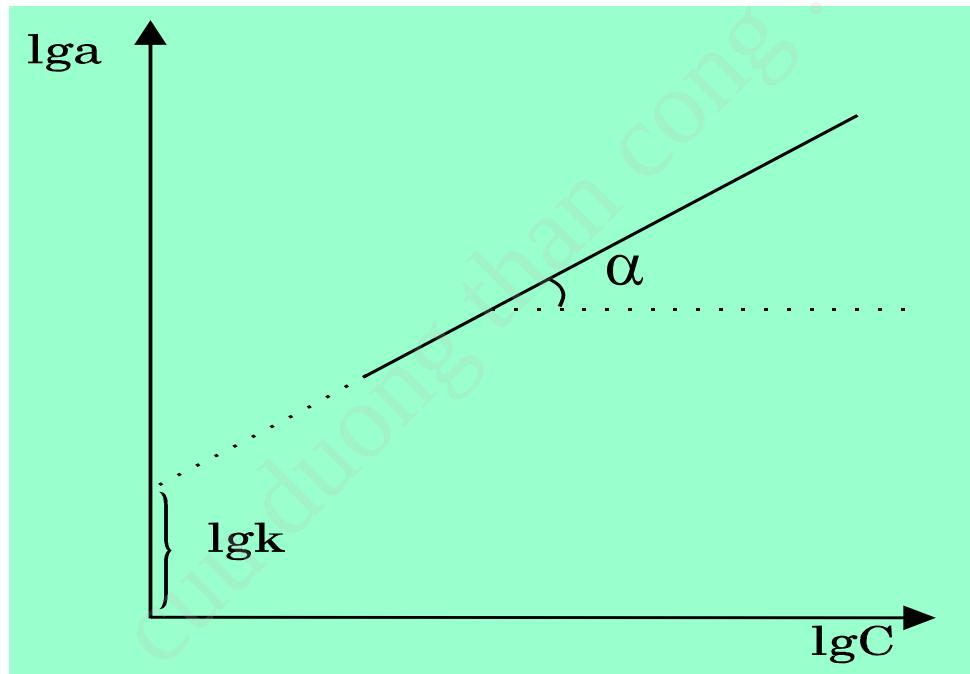
p: áp suất lúc cân bằng

b, n: hằng số thực nghiệm, không có ý nghĩa vật lý.

Từ phương trình (*) có thể đưa về dạng nt đường thẳng:

$$\log x = \log b + \frac{1}{n} \log p$$

Bằng thực nghiệm có thể tính được hệ số b và k



$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n}$$

II.3/ Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Phương trình đẳng nhiệt Langmuir được xây dựng dựa trên cơ sở những giả thiết sau (lý thuyết hấp phụ đơn lớp):

- Các phân tử bị hấp phụ (adsorbate) liên kết với những vị trí nhất định trên bề mặt chất hấp phụ (adsorbent);
- Mỗi “tâm liên kết” chỉ có thể nhận một phân tử bị hấp phụ (hấp phụ đơn lớp)
- Năng lượng của các phân tử bị hấp phụ trên tất cả các tâm của bề mặt đều bằng nhau, không phụ thuộc vào sự hiện diện hay không của các phân tử bị hấp phụ khác trên những tâm lân cận.

Bằng con đường động học, Langmuir đã đưa ra phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

Tốc độ hấp phụ:

$$V_{\downarrow} = k_1 \cdot p \cdot (1 - \theta)$$

P: áp suất khí

θ : phần bề mặt bị phân tử khí chiếm

$1 - \theta$: phần bề mặt còn trống

Tốc độ phản ứng giải hấp phụ:

$$V_{\uparrow} = k_2 \theta$$

Khi cân bằng hấp phụ được hình thành:

$$V_{\downarrow} = V_{\uparrow}$$

Ta có:

$$\theta = \frac{k_1 \cdot p}{k_2 + k_1 \cdot p}$$

Nếu đặt:

$$A = \frac{k_2}{k_1} \quad \theta = \frac{x}{x_m}$$

Với x : độ hấp phụ tại thời điểm nào đó

x_m : độ hấp phụ cực đại

Thì:

$$x = x_m \frac{p}{A + p}$$

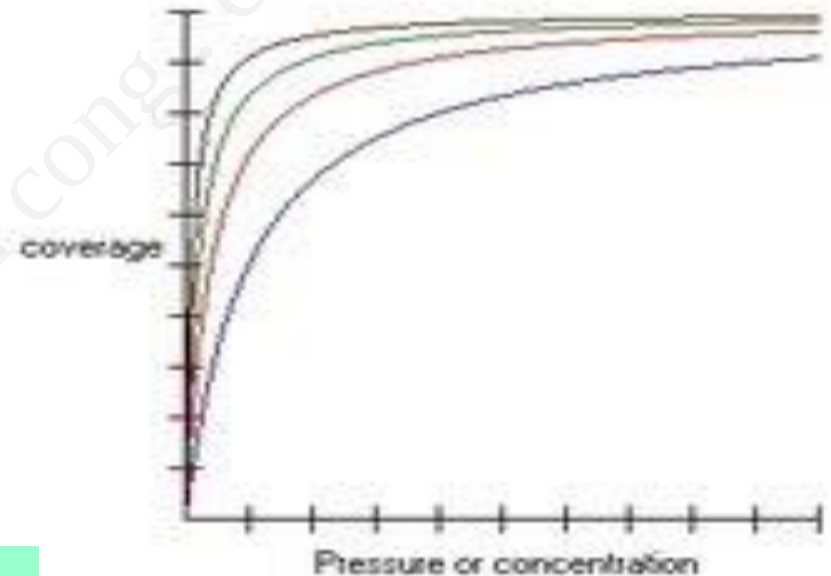
Như vậy:

$$\text{Ở } p \ll 1 \Rightarrow x = \frac{x_m}{A} p$$

$$\text{Ở } p \gg 1 \Rightarrow x = x_m$$

Để xác định A và x_m , có thể chuyển về dạng pt đường thẳng

$$\frac{p}{x} = \frac{A}{x_m} + \frac{1}{x_m} p$$



II.4/ Phương trình hấp phụ BET

(Brunauer- Emmett – Teller)

Những cơ sở chính của phương trình BET là:

- Bề mặt chất hấp phụ rắn là đồng nhất, tức là đối với việc hấp phụ phân tử khí trong lớp đầu tiên thì mọi “vị trí” đều tương đương nhau;
- Các phân tử đã hấp phụ trong lớp đầu tiên đều có tính cục bộ, nghĩa là chúng ở vào vị trí không thể chuyển động tự do trên bề mặt nữa;
- Mỗi phân tử hấp phụ trong lớp đầu tiên đều trở thành “vị trí” cho sự hấp phụ của một phân tử khác của lớp thứ hai ... và cứ thế tiếp diễn, không có sự giới hạn về số lớp hấp phụ;

- Trong mỗi lớp, không có tương tác giữa các phân tử đã bị hấp phụ;
- Tất cả các phân tử bị hấp phụ từ lớp thứ hai trở đi đều có những đặc trưng giống như trong lòng chất lỏng (khí): thí dụ về năng lượng ...; những phân tử hấp phụ trong lớp thứ nhất thì có năng lượng khác vì có tương tác trực tiếp về bề mặt rắn.

Phương trình BET có dạng:

$$\frac{p}{V(p_o - p)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{p}{p_o}$$

P_o : áp suất hơi bão hòa

V : thể tích khí hấp phụ ở áp suất p

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

C : thừa số năng lượng ($C = e^{\Delta q/RT}$, với Δq là hiệu số nhiệt hấp phụ khí trong lớp đơn phân tử và nhiệt hóa lỏng)

*Phương trình BET được sử dụng để xác định bề mặt chất hấp phụ

N : số Avogadro

W_m : bề mặt chiếm bởi 1ptử ở lớp đơn ptử

V_o : thể tích mol khí ở đkc

$$S_o = \frac{V_m \cdot N \cdot W_m}{V_o}$$

III. Sự hấp phụ trên ranh giới dung dịch lỏng -khí

III.1/ Phương trình hấp phụ Gibbs:

$$\frac{\Gamma}{C} = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{dC}$$

Với

Γ : biến thiên nồng độ chất trong lớp bề mặt, hay *độ hấp phụ*, mol/cm²;

C : nồng độ cân bằng trong dung dịch lỏng, mol/l;

σ : sức căng bề mặt, N/cm².

III.2/ Các chất hoạt động bề mặt

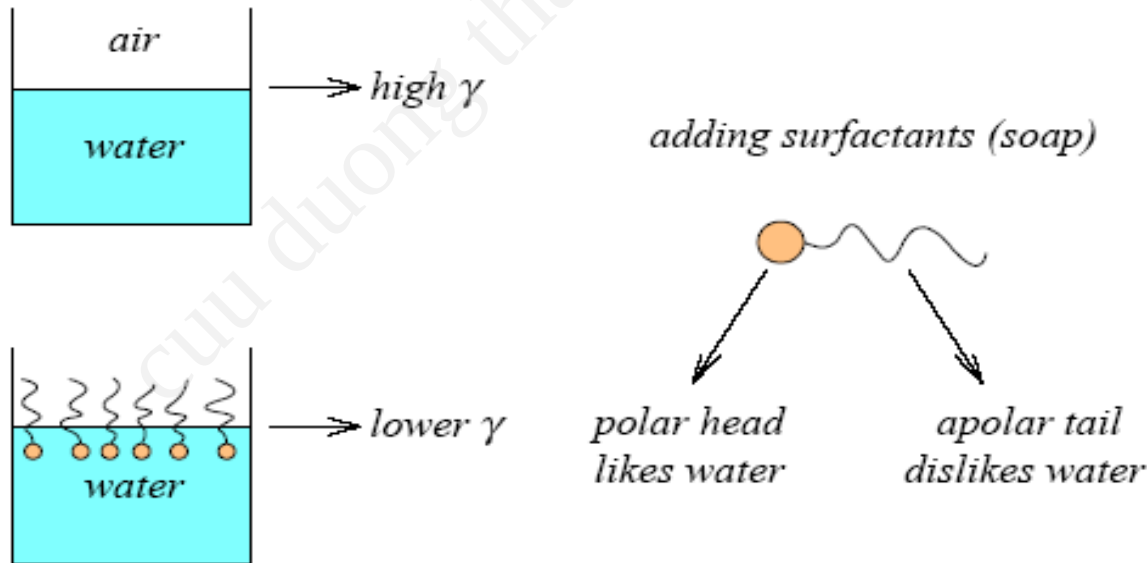
Từ phương trình Gibbs ta có các trường hợp sau:

- Trường hợp $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, $\Gamma < 0$ (nồng độ chất tan ở lớp bề mặt, thấp hơn trong thể tích), sức căng bề mặt tăng khi nồng độ chất tan tăng. Đây là sự hấp phụ âm. Chất tan làm tăng σ gọi là **chất không hoạt động bề mặt**. Đây là trường hợp của dung dịch các chất điện ly.
- Trường hợp $\frac{d\sigma}{dC} = 0$, $\Gamma = 0$: Chất không hoạt động bề mặt.
- Trường hợp $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, $\Gamma > 0$ (nồng độ chất tan ở lớp bề mặt cao hơn trong thể tích), sức căng bề mặt giảm khi nồng độ chất tan tăng. Đây là sự hấp phụ dương. Chất tan làm giảm σ gọi là **chất hoạt động bề mặt** (HĐBM)

Cấu trúc phân tử của chất HĐBM gồm 2 phần:

- Gốc không phân cực: dây hydrocarbon R
- Nhóm định chức phân cực: $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$,...

Chất HĐBM là những acid hay baz hữu cơ, các dẫn xuất halogen,...Gốc kỵ nước hydrocarbon được đẩy vào môi trường không phân cực, còn nhóm ưa nước nằm trong môi trường nước.



III.3/ Qui tắc Traube

Năm 1884, Traube đưa ra qui tắc thực nghiệm:

TÍNH HĐBM CỦA CÁC ACID HỮU CƠ NO TRONG NƯỚC TRONG 1 DÃY ĐỒNG ĐẲNG TĂNG LÊN THEO SỐ CACBON, TRUNG BÌNH CHO MỖI CACBON TĂNG TỪ 3 ĐẾN 3,5 LẦN.

Qui tắc Traube chỉ đúng cho trường hợp dung môi là nước (môi trường rất phân cực). Với dung môi không phân cực thì tính hòa tan của chất HĐBM sẽ tăng và làm giảm tính HĐBM.

IV. Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng - rắn

IV.1/ Sự hấp phụ phân tử

Lượng chất bị hấp phụ x (mmol/g) được tính từ công thức:

$$x = \frac{(C_o - C_1)V}{m} \cdot 100$$

C_o, C_1 : nồng độ ban đầu và cân bằng của chất bị hấp phụ (mol/l)

V : thể tích trong đó xảy ra sự hấp phụ (l)

m : lượng chất hấp phụ (g)

Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng-rắn có thể được biểu diễn bằng các đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir hay Freundlich

Sự hấp phụ phân tử chịu ảnh hưởng của các yếu tố sau:

- **Ảnh hưởng của dung môi:** giữa dung môi và chất tan thường có sự cạnh tranh hấp phụ lên bề mặt rắn. Cấu tử nào có SCBM nhỏ hơn sẽ ưu tiên hấp phụ.
- **Ảnh hưởng của tính chất chất hấp phụ:** bề mặt phân cực sẽ hấp phụ tốt chất bị hấp phụ phân cực và ngược lại.
- **Ảnh hưởng của tính chất chất bị hấp phụ**

— *Quy tắc Rebinder*: chất chỉ hấp phụ lên ranh giới pha khi sự hiện diện của nó trong lớp bề mặt làm cân bằng độ phân cực của hai pha.

Hiện tượng hấp phụ phân tử có ý nghĩa rất lớn vì nó diễn ra trong cơ thể động vật và trong nhiều quá trình kỹ thuật khác như: sắc ký, làm sạch chất lỏng,...

IV.2/ Sự hấp phụ các chất điện ly

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 lớp điện kép.

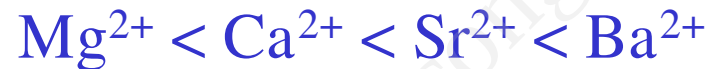
A- Hấp phụ chọn lọc

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

- Bề mặt chất hấp phụ có điện tích xác định nên chỉ hấp phụ các ion tích điện trái dấu với nó.
- Khả năng hấp phụ phụ thuộc bản chất các ion:

- Đối với ion cùng hóa trị, ion nào có bán kính lớn nhất sẽ có khả năng hấp phụ cao nhất:

VD: Khả năng hấp phụ của các ion cùng hóa trị



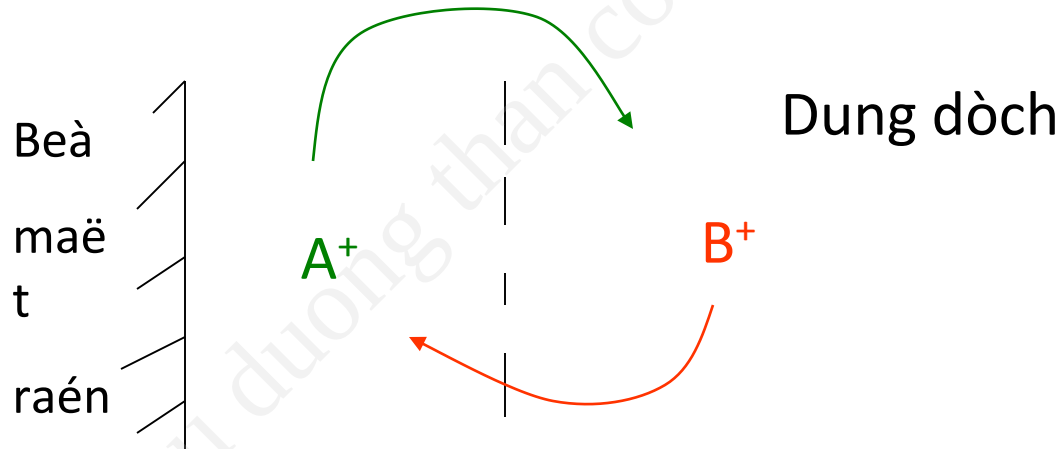
- Đối với các ion có hóa trị khác nhau, ion nào có hóa trị càng cao (điện tích lớn) càng dễ bị hấp phụ.



Trong hóa keo, vấn đề quan trọng là sự hấp phụ các ion trong dung dịch lên bề mặt tinh thể bằng lực hóa học để hình thành hệ keo.

B- Hấp phụ trao đổi

Trong hấp phụ trao đổi, chất hấp phụ hấp phụ một lượng ion xác định nào đó từ dung dịch và đồng thời đẩy một lượng tương đương các ion khác có cùng điện tích vào dung dịch



Sự hấp phụ trao đổi có một số đặc điểm sau:

- Có tính chọn lọc cao: sự trao đổi chỉ xảy ra với những loại ion xác định tùy thuộc bản chất chất hấp phụ và ion bị hấp phụ
 - Chất hấp phụ acid (SiO_2 , SnO_2 ,...) có khả năng trao đổi với cation
 - Chất hấp phụ baz (Fe_2O_3 , Al_2O_3 ,...) có khả năng trao đổi với anion
- Quá trình không phải luôn luôn là thuận nghịch
- Sự trao đổi có tốc độ nhỏ, nhất là đối 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

Sự hấp phụ trao đổi có ý nghĩa rất lớn trong việc nghiên cứu đất, trong sinh vật học cũng như trong kỹ thuật.

- Trao đổi các ion K^+ , NH_4^+ với các ion Ca^{2+} , Mg^{2+} trong hạt keo đất.
- Xử lý nước cứng (có các ion Ca^{2+} , Mg^{2+}) bằng phương pháp trao đổi ion, sử dụng nhựa trao đổi ion cationit



- Tách các chất điện ly ra khỏi nước biển



Nhựa trao đổi ion có thể tái sinh bằng cách xử lý với acid và baz.