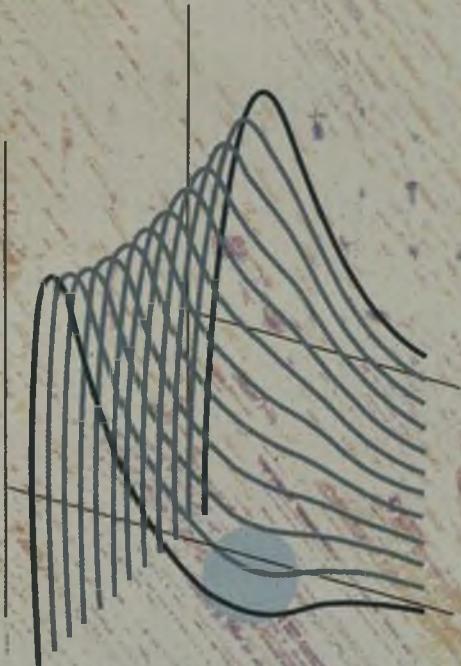


MAI HỮU KHIÊM

# HÓA KEO



NHÀ XUẤT BẢN  
ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP. HỒ CHÍ MINH

**ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA**

**Mai Hữu Khiêm**

# **HÓA KEO**

**(HÓA LÝ CÁC HỆ VI DỊ THỂ VÀ HIỆN TƯỢNG BÊ MẶT)**

*(Tái bản lần thứ tư)*

**NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA  
TP HỒ CHÍ MINH - 2011**

# MỤC LỤC

## LỜI NÓI ĐẦU

<i>Chương 1. TRẠNG THÁI KEO CỦA VẬT CHẤT</i>	5
1.1. Đặc điểm của các hệ phân tán cao	7
1.2. Các nguyên tắc phân loại hệ phân tán	7
1.3. Đặc trưng về cấu trúc	11
<b>CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ</b>	
<i>Chương 2. CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT</i>	16
2.1. Năng lượng bề mặt	16
2.2. Hiện tượng dính ướt	19
2.3. Hiện tượng mao dẫn	21
2.4. Các phương pháp xác định sức căng bề mặt	26
<i>Chương 3. SỰ HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI DUNG DỊCH LỎNG - KHÍ</i>	31
3.1. Các chất hoạt động bề mặt	31
3.2. Phương trình hấp phụ Gibbs. Độ hoạt động bề mặt	33
3.3. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.	37
<i>Chương 4. SỰ HẤP PHỤ KHÍ VÀ HƠI TRÊN CHẤT HẤP PHỤ RÁN</i>	40
4.1. Hấp phụ vật lý và hóa học	41
4.2. Các phương pháp thực nghiệm nghiên cứu sự hấp phụ khí	44
4.3. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt	46
4.4. Các loại chất hấp phụ và đặc tính cơ bản của chúng	56
<i>Chương 5. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT PHÂN CHIA PHA DUNG DỊCH LỎNG - RÁN</i>	59
5.1. Sự hấp phụ các chất không điện ly	59
5.2. Sự hấp phụ các chất điện ly	64
<b>CÁC HỆ PHÂN TÁN</b>	
<i>Chương 6. TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN</i>	68
6.1. Chuyển động Brown và sự khuếch tán	68
6.2. Sự sa lắng và cân bằng sa lắng của các hệ phân tán	73
6.3. Áp suất thẩm thấu	80
<i>Chương 7. TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN</i>	82
7.1. Sự phân tán ánh sáng của hệ phân tán	82
7.2. Sự hấp thụ ánh sáng của hệ phân tán	85
7.3. Các dụng cụ quang học dùng nghiên cứu hệ keo	86
7.4. Tính chất quang học của hệ keo với các hạt không hình cầu	88

<b>Chương 8. TÍNH CHẤT ĐIỆN HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN</b>	<b>89</b>
8.1. Cấu tạo lớp điện tích kép	89
8.2. Các hiện tượng điện động học	97
8.3. Xác định điện thế điện động	100
8.4. Các yếu tố ảnh hưởng đến điện thế điện động	103
8.5. Ý nghĩa thực tế của các hiện tượng điện động học	106
8.6. Cấu tạo mixen keo	107
<b>Chương 9. ĐIỀU CHẾ VÀ LÀM SẠCH DUNG DỊCH KEO</b>	<b>109</b>
9.1. Các phương pháp phân tán điều chế hệ keo	109
9.2. Các phương pháp ngưng tụ điều chế hệ keo	112
9.3. Làm sạch các hệ keo	117
<b>Chương 10. SỰ BỀN VỮNG CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN</b>	<b>119</b>
10.1. Sự bền vững, keo tụ và gel hóa	119
10.2. Tác dụng keo tụ của các chất điện ly	121
10.3. Động học của sự keo tụ	123
10.4. Lý thuyết bền của keo kỹ nước Thuyết DLVO	126
10.5. Sự solvat hóa các hạt keo	131
<b>Chương 11. CÁC TÍNH CHẤT CƠ HỌC CẤU THỂ CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN</b>	<b>133</b>
11.1. Các hệ kết cấu	133
11.2. Độ nhớt của các hệ phân tán trong môi trường lỏng	135
11.3. Các tính chất dẻo đàn hồi	138
<b>Chương 12. DUNG DỊCH HỢP CHẤT CAO PHÂN Tử</b>	<b>141</b>
12.1. Cấu tạo và tính chất của các hợp chất CPT	141
12.2. Tương tác giữa CPT và dung môi	145
12.3. Dung dịch hợp chất CPT	147
12.4. Dung dịch chất CPT điện ly	151
12.5. Sự bảo vệ keo kỹ lỏng bằng CPT	155
<b>Chương 13. CÁC HỆ PHÂN TÁN KHÁC TRONG MÔI TRƯỜNG LỎNG VÀ RẮN</b>	<b>157</b>
13.1. Các hệ mixen điện ly	157
13.2. Các hệ phân tán khô	162
13.3. Các hệ có môi trường phân tán rắn	166
<b>Chương 14. CÁC HỆ TRONG MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN KHÍ</b>	<b>168</b>
14.1. Đặc trưng chung	168
14.2. Tính chất điện học của keo khí	170

## **LỜI NÓI ĐẦU**

HÓA KEO trình bày các qui luật hóa lý của các hệ vi dị thể (hay còn gọi là hệ phân tán cao) và các hiện tượng bề mặt. Dựa trên quan điểm hóa keo hiện đại, tài liệu này sẽ giới thiệu những nét cơ bản nhất về năng lượng bề mặt và sự hấp phụ, tính chất quang học, động học phân tử, điện học và vấn đề bền vững của các hệ phân tán, tính chất hóa lý của dung dịch hợp chất cao phân tử, keo điện ly...

Tài liệu được PGS.TS. Mai Hữu Khiêm biên soạn dựa theo yêu cầu tham khảo của sinh viên hóa kỹ thuật và thực phẩm. Sau khi được sử dụng nhiều năm, nay tài liệu đã được sửa chữa, chỉnh lý lại nhằm đáp ứng nhu cầu tham khảo cho sinh viên, cán bộ kỹ thuật và học viên trong lĩnh vực hóa học, silicat, thực phẩm, hóa dược, vật liệu, môi trường và các ngành có liên quan muốn làm quen với môn khoa học về trạng thái vi dị thể của vật chất - trạng thái keo.

Bộ môn Công nghệ Hóa lý Trường Đại học Bách khoa Thành phố Hồ Chí Minh xin giới thiệu và rất mong nhận được nhiều ý kiến đóng góp của các đồng nghiệp, các độc giả và các học viên để cuốn sách được hoàn chỉnh hơn.

**BỘ MÔN CÔNG NGHỆ HÓA LÝ**

# Chương 1

## TRẠNG THÁI KEO CỦA VẬT CHẤT

### 1.1. ĐẶC ĐIỂM CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN CAO

Hóa lý của các hệ thống *phân tán* và các hiện tượng bề mặt (thường được gọi một cách ngắn gọn - *Hóa keo*) là một trong những khái niệm lý hóa quan trọng và độc lập.

Khoảng giữa thế kỷ 19, khái niệm về loại dung dịch “đặc biệt” được đưa vào khoa học, những chất cấu thành chúng bao gồm: những chất có tính chất kết dính (như: gelatin, gôm arabic, tinh bột v.v...). Những chất thuộc loại đó không có khả năng kết tinh từ dung dịch, không qua được màng bán thấm. Graham đã gọi loại chất đó là *sol* hay *colloid*<sup>(1)</sup> (có nghĩa là “chất keo”) để phân biệt với chất có thể kết tinh ở trạng thái rắn, mà khi tan trong dung dịch có thể qua được màng bán thấm. Nhưng Borsov đã chứng minh được rằng, trong những điều kiện nhất định ngay các chất mà Graham gọi là “chất keo” cũng có thể kết tinh được từ dung dịch. Ngoài ra, nhiều chất có khả năng kết tinh khác cũng có thể tồn tại được ở *trạng thái keo*. Vậy, từ bất kỳ chất nào cũng có thể tạo được trạng thái keo. Do đó không nên nói là “chất keo” mà chỉ có thể nói là *trạng thái keo* và phải xem chúng như là một trạng thái đặc biệt chung của vật chất - *trạng thái phân tán* (hay *trạng thái phân tán cao*). Trong Hóa keo khái niệm trạng thái phân tán cùng nghĩa với khái niệm “trạng thái được chia nhỏ”. Các hạt hay các lỗ xốp nhỏ ở trạng thái phân tán cao không quan sát được trong các loại kính hiển vi quang học thường, nhưng bản thân chúng thì lớn hơn kích thước phân tử. Vậy thuật ngữ “chất keo” nên dùng để chỉ các chất kết dính, và vấn đề mà chúng ta muốn đề cập trong giáo trình này là *hệ keo* hay *hệ phân tán cao*.

Các hệ keo hay các hệ phân tán bao gồm các hạt (hay các lỗ xốp) và môi trường nó tồn tại. Giữa các hạt (hay các lỗ xốp) dù ít dù nhiều đều có

<sup>(1)</sup> Sole – xuất phát từ chữ Latinh “*Solutio*” và từ chữ Hy Lạp “*kolla*” là hổ dán, keo.

quan hệ mật thiết với môi trường. Vậy, hệ keo bao gồm: *pha phân tán*, - các hạt hay các bọt khí và *môi trường phân tán*, - là môi trường mà các phần tử của pha phân tán tồn tại. Có nghĩa, chúng là hệ dị thể chứa các chất ở trạng thái phân tán cao.

Khái niệm về độ phân tán gắn liền với kích thước của phần tử pha phân tán. Dựa vào kích thước có thể phân các hệ dị thể thành 3 loại:

Tên hệ	Kích thước hạt (hay lỗ xốp), cm
Các hệ phân tán thô (huyền phù, nhũ tương...)	$> 10^{-4}$
Các hệ phân tán trung bình (khói, thể xốp)	$10^{-4} - 10^{-5}$
Các hệ phân tán cao (keo điển hình)	$10^{-5} - 10^{-7}$

Đối tượng của Hóa keo hiện đại không chỉ giới hạn trong các hệ keo điển hình mà cả các hệ phân tán khác: thô và trung bình, - được gọi chung là **hệ phân tán**.

Việc tách hóa keo thành lĩnh vực độc lập dựa trên cơ sở dấu hiệu kích thước (nêu ở trên) dường như chỉ mới có tính cơ học thuần túy. Tuy vậy, cách làm đó cũng có cơ sở cần thiết, vì kích thước xác định luôn đi đôi với nội dung tương ứng xác định. Chính ở đây, sự biến đổi về lượng dẫn đến sự biến đổi về "chất". Các hệ keo có sự bền vững về màu sắc và độ rắn chắc so với những hệ có kích thước lớn hơn (mặc dù cùng chất). Nhiều chất thực tế không tan (trong dung dịch thường) nhưng có khả năng rõ rệt hình thành trạng thái keo. Trong giáo trình này chúng ta sẽ khảo sát kỹ những đặc trưng đó cũng như những tính chất mới khác đặc trưng cho trạng thái keo của vật chất.

Các "tính chất" xuất hiện ở đây, - trong lĩnh vực hóa keo có thể nói là tất cả những thông số độc lập mới, chúng là một hàm của độ phân tán. Chính sự tăng lên của các thông số mới đó đã làm phức tạp thêm vấn đề. Như, nhiều định luật cơ bản (ví dụ, định luật thành phần không đổi, định luật Faraday, qui tắc pha Gibbs) trong hóa keo thực tế có ý nghĩa khác. Bởi vì những qui luật hóa lý, mà chúng ta đã nghiên cứu đều xuất phát trên giới hạn của các hệ lý tưởng (như: khí lý tưởng, dung dịch lý tưởng v.v...) cho nên sẽ phức tạp hơn rất nhiều, nếu sử dụng chúng trong những điều kiện thực. Như chúng ta đều biết, thế giới bao quanh chúng ta cấu thành từ các hệ thống phân tán, nên việc sử dụng các định luật hóa học đối với thế giới thực, thế giới của các hệ phân tán, tất nhiên, sẽ mang nhiều dấu hiệu đặc thù của hóa keo. Nghiên cứu các dấu hiệu đặc thù đó khi chuyển từ các hệ thống giới hạn (lý hóa lý tưởng) đến vật chất và vật thể thực được xem là đối tượng của Hóa keo. Hóa keo, nếu nói theo quan điểm nêu ở trên, có thể gọi là **hoa học của các vật thể thực**, mà chính qua nó có thể tìm thấy ý

nghĩa có tính nguyên tắc, tính độc lập và sự lôi cuốn đặc biệt của môn học. Vậy yếu tố nào có vai trò quyết định đối với những tính chất đặc thù của vật chất ở trạng thái keo?

Để trả lời cho câu hỏi chúng ta hãy quan sát sự biến đổi bề mặt khi vật chất bị chia nhỏ. Ở đây, *bề mặt riêng*  $S_o = \frac{S}{V}$  - là bề mặt phân chia pha qui về một đơn vị thể tích của pha phân tán, nó được xem là thước đo của độ phân tán (trong đó: S và V là tổng bề mặt và thể tích của pha phân tán). Để đơn giản, chúng ta chọn loại hạt có dạng khối lập phương, có cạnh  $l$  của cùng một chất để tính, thì:  $S_o = \frac{S}{V} = \frac{6l^2}{l^3} = \frac{6}{l}$ , còn đối với khối hình cầu, thì:  $S_o = \frac{S}{V} = \frac{4\pi r^2}{4/3\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$ , với các khối có hình dạng khác thì  $S_o$  tính theo d, trong đó d là đường kính tương đương. Kết quả tính toán đó cho thấy, *bề mặt riêng*  $S_o$  tỉ lệ nghịch với kích thước hạt, mà trong Hóa keo có thể thấy giá trị đó ( $S_o$ ) rất lớn. Ví dụ, nếu từ khối lập phương với mỗi cạnh là 1 cm (tức khối có thể tích là  $1\text{cm}^3$ ) được chia thành các hạt đến kích thước  $l = 10^{-6}\text{cm}$ , thì tổng bề mặt của pha phân tán là  $6 \cdot 10^6 \text{cm}^2$  hay  $600 \text{m}^2$ .

$S_o$  tăng lên theo với tỉ số các phân tử nằm trên bề mặt phân chia pha. Dựa theo sự phân bố trường lực không đối xứng (trên ranh giới phân chia pha) có thể phân chia các phân tử có trạng thái năng lượng “đặc biệt” ra khỏi các phân tử nằm trong thể tích của pha. Các phân tử “đặc biệt” đó trên bề mặt có năng lượng dư biểu hiện dưới dạng công cát các liên kết trong quá trình chia nhỏ các phân tử ra khỏi nhau. Sự khác biệt năng lượng này có ảnh hưởng không ít đến tính chất của vật chất. Trong các hệ phân tán giá trị  $S_o$  là lớn, nên giá trị năng lượng dư ở đây phải xem là đáng kể.

Nếu chỉ xét riêng giá trị  $S_o$  thì các hệ keo cũng đã chiếm một vị trí hoàn toàn đặc biệt trong số các hệ phân tán nói chung<sup>(\*)</sup>. Sự thực bề mặt riêng của các hệ phân tán phân tử (ví dụ: dung dịch thực) là không có, đó là hệ đồng thể, còn bề mặt riêng của các hệ phân tán thô rất nhỏ, chỉ có các hệ phân tán cao (kích thước các phân tử của pha phân tán vào khoảng  $10^{-5} - 10^{-7}\text{cm}$ ) mới có bề mặt riêng phát triển mạnh.

Trên hình 1.1 biểu diễn sự phụ thuộc của bề mặt riêng  $S_o$  và số phân tử “đặc biệt” f ( $f = \frac{6}{n}$ , trong đó n - số phân tử nằm trên một cạnh của hạt)

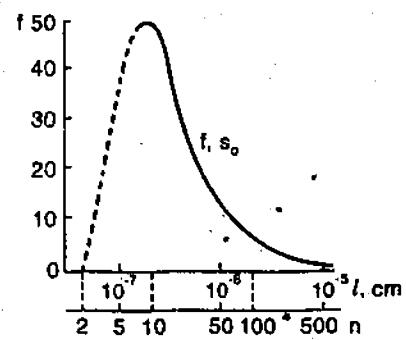
(\*) Trong giáo trình sẽ sử dụng các thuật ngữ: “hệ phân tán” để chỉ các hệ vi dị thể bao gồm các hệ keo, phân tán thô và phân tán trung bình. “Hệ phân tán cao” để chỉ riêng cho hệ keo.

vào kích thước hạt, đường có dạng dốc đứng khi kích thước hạt  $l$  giảm đến  $10^{-7}$  cm. Giá trị  $f$  gần đạt cực đại khi  $l \approx 10^{-7}$  cm và nhỏ nhất là khác không. Ví dụ, xác định  $f = 0,01$  khi  $l \approx 10^{-5}$  cm, đó là giới hạn trước của khu vực hệ keo, còn  $f = 10^{-3}$  khi  $l = 10^{-4}$  cm, trong khi đó  $f \approx 0,5$  khi  $l = 10^{-7}$  cm, nếu xem  $d = 2 \cdot 10^8$  cm. Vậy có thể nói, việc chọn ranh giới khu vực của các hệ keo không phải ngẫu nhiên, mà dựa trên tỉ số số phần tử "đặc biệt" so với số phần tử khác của pha phân tán, tỉ số đó phải đạt một giá trị cần thiết. Đại lượng  $f$  (cùng với  $S_0$ ) xác định tính đặc thù rõ rệt và các tính chất khác của các hệ phân tán cao, nó phân biệt với dung dịch phân tử và các hệ phân tán thô nữa. Độ phân tán tăng lên (khi  $l$  giảm), các giá trị  $f$ ,  $S_0$  đạt đến giá trị cực đại. Vậy sự tăng lên của độ phân tán gắn liền với số phần tử "đặc biệt", cũng như các hiện tượng xảy ra trên bề mặt.

Do bề mặt phân chia pha phát triển như vậy, nên trong hệ keo và các hệ vi dị thể nói chung có năng lượng tự do bề mặt ( $\Delta G_s > 0$ ) lớn. Do vậy, chúng không bền, có xu hướng dính kết các hạt của pha phân tán lại với nhau (– gọi là *keo tụ*) để bề mặt phân chia pha giảm, hay nói cách khác là chúng không bền nhiệt động. Trong những quá trình biến đổi như vậy thành phần hóa học của hệ không đổi, mà chỉ biến đổi về đặc trưng năng lượng. Đây cũng là điểm thể hiện tính đặc thù của Hóa keo. Mặt khác, nếu đứng trên quan điểm động học mà nói, thì độ bền tập hợp của các hệ vi dị thể được xác định bởi lực hút giữa các phần tử làm cho các phần tử đó có xu hướng tiến gần lại nhau, dính chập với nhau thành tập hợp lớn hơn, lực đẩy ngăn cản sự dính chập của các phần tử. Vậy tính bền vững của hệ vi dị thể được quyết định chủ yếu bởi độ lớn của hàng rào năng lượng ngăn cản sự tiến lại gần nhau của các hạt.

Có thể nói, tính *bền vững tập hợp* là một trong những đặc trưng quan trọng mà Hóa keo phải nghiên cứu, vì nó có tầm quan trọng trong thực tế. Nhiều ngành sản xuất có liên quan với các hệ vi dị thể, nhiệm vụ nghiên cứu giữ cho hệ ở trạng thái bền tập hợp hoặc ngược lại (tạo điều kiện cho nó keo tụ) có ý nghĩa lớn.

Nếu không nói quá rằng, mọi tính chất của hệ keo và hệ vi dị thể nói chung đều được giải thích bằng độ phân tán của nó, thì chính độ phân tán cao của các hệ này có ý nghĩa rất quyết định đối với nhiều đặc tính quan trọng của hệ như: tính chất động học, phân tán ánh sáng, v.v...



Hình 1.1. Sự biến đổi số phần các phần tử "đặc biệt" ( $f$ ), bề mặt riêng ( $S_0$ ) theo kích thước hạt ( $l$ )

## 1.2 CÁC NGUYÊN TẮC PHÂN LOẠI HỆ PHÂN TÁN

Cũng như trong nhiều lĩnh vực khoa học khác, trong Hóa keo cũng không thể chỉ có một cách phân loại duy nhất dựa trên một dấu hiệu này hay một dấu hiệu khác. Sự muôn hình, muôn vẻ về tính chất của các hệ vi dị thể yêu cầu phải sử dụng các phương pháp phân loại khác nhau để tiện cho việc hình dung một cách toàn diện các loại hệ.

### 1- Phân loại theo độ phân tán

Dựa vào kích thước của các phần tử của pha phân tán có thể phân các hệ phân tán thành: các hệ phân tán thô, trung bình và phân tán cao (như phần 1.1 đã đề cập). Các hạt có kích thước nhỏ hơn  $10^{-7}$  cm sẽ hình thành dung dịch phân tử hay ion, trong phần Hóa lý chúng ta đã có dịp nghiên cứu kỹ, giáo trình này sẽ không thảo luận.

Các hệ phân tán thô (ví dụ như, huyền phù, nhũ tương) khác với các hệ phân tán cao (hệ keo) ở chỗ các phần tử của pha phân tán thô sa lắng (hay nổi lên) nhanh dưới tác dụng của trọng trường, không qua được giấy lọc thường và có thể quan sát được trên kính hiển vi thường, còn các phần tử của các hệ keo qua được giấy lọc thường, nhưng bị giấy siêu lọc giữ lại, thực tế gần như không sa lắng (hay không nổi lên) và không quan sát được trong kính hiển vi quang học thường.

### 2- Phân loại theo trạng thái tập hợp

Nếu căn cứ vào trạng thái tập hợp thì hệ keo có thể được phân thành 9 loại (Bảng 1.1), trong đó tên hệ được ký hiệu theo thứ tự: pha phân tán / môi trường phân tán (ví dụ K/L - biểu thị hệ keo khí trong môi trường phân tán là lỏng).

Bảng 1.1. Các loại hệ phân tán.

TT	Pha phân tán	Môi trường phân tán	Ký hiệu hệ	Tên hệ
1	khí	khí	K/K	Hệ với sự thăng giáng mật độ khí (không khí)
2	lỏng	khí	L/K	Keo khí (sương mù, mây mù)
3	rắn	khí	R/K	Keo khí ((Bụi, khói))
4	khí	lỏng	K/L	Nhũ tương khí (bọt)
5	lỏng	lỏng	L/L	Nhũ tương
6	rắn	lỏng	R/L	Keo, huyền phù
7	khí	rắn	K/R	Bọt xốp, mao quản xốp, vật xốp (rắn)
8	lỏng	rắn	L/R	Nhũ tương rắn, gel xốp
9	rắn	rắn	R/R	Keo rắn, hợp kim

Trong đó, hệ đồng thể chỉ có thể tạo thành hệ phân tán khi có sự *thăng giáng nồng độ* (mật độ khí khác nhau). Dựa theo đặc trưng của môi trường phân tán người ta còn gọi tên chung của các hệ sau:

- Keo nước (*hydrosol*) - môi trường phân tán là nước.
- Keo hữu cơ (*organosol*) - môi trường phân tán là chất hữu cơ lỏng.
- Keo khí (*aerosol*) - môi trường phân tán là khí.

Các hệ phân tán khô R/L được gọi là huyền phù; L/L = *nhũ tương*; R/K - bụi khói.

Tuy cách phân loại theo trạng thái tập hợp của các pha phân tán và môi trường phân tán khá hợp lý, song cách phân loại đó vẫn còn bị hạn chế ở chỗ, trong trường hợp kích thước của các hạt chỉ lớn hơn phân tử một ít thì không những không có khái niệm bề mặt phân chia pha (hệ đồng thể), mà cả khái niệm trạng thái tập hợp của pha phân tán cũng không còn. Đối với các hệ phân tán phân tử riêng lẻ (chất cao phân tử) khái niệm trạng thái tập hợp cũng không được dùng vì bản thân chúng luôn tồn tại tương tác từng tập đoàn với nhau.

### *3. Phân loại theo tương tác giữa các pha*

Sự tương tác giữa các chất của pha phân tán và môi trường phân tán phát sinh do lực giữa các phân tử trên ranh giới phân chia pha, nhưng tương tác đó có mức độ khác nhau tùy thuộc vào bản chất của pha phân tán và môi trường phân tán. Dựa trên đặc điểm của tương tác có thể phân thành: *keo ưa lỏng* hay *lyophilsol* và *keo kỵ lỏng* hay *lyophobsol* (\*)

Đối với loại thứ nhất, tương tác giữa các phân tử của pha phân tán với môi trường là lớn. Nhờ vậy đã tạo thành lớp solvat hóa (hay lớp hydrat hóa, nếu môi trường phân tán là nước) ở trong hệ, tương tự như sự solvat hóa trong trường hợp dung dịch thường. Ví dụ, xà phòng, nhiều loại đất sét tự hòa tan vào trong nước, các hợp chất cao phân tử được hòa tan trong các dung môi thích hợp thành những phân tử lớn riêng.

Đối với loại thứ hai, tương tác giữa hai pha là yếu nên trong hệ không xảy ra sự tự phân tán (hay xảy ra không hoàn toàn do chúng có mức độ ưa lỏng thấp).

Nếu nhìn nhận theo khả năng hòa tan vào môi trường phân tán của kết tủa khô (đã thu được bằng cách cho bay hơi cẩn thận dung dịch), thì loại thứ nhất (*lyophilsol*) được gọi là *keo thuận nghịch* và loại thứ hai - *keo*

(\*) Lyophylle xuất phát từ chữ Hy Lạp λυω (lyō) - hòa tan, φιλεω (phileō) thích; lyophylle thích hòa tan. Vậy ở đây dùng thuật ngữ lyophilsol. Lyophobsol trong đó φιοβζ - sợ hay ghét; lyophobsol - ghét hòa tan nên chúng ta sử dụng thuật ngữ lyophobsol.

bất thuận nghịch.

Trong thực tế keo thuận nghịch thường gặp là dung dịch các hợp chất cao phân tử, như: cao su trong benzen, gelatin trong nước. Các *keo điển hình* (keo kim loại) hầu hết là các hệ lyophobsol (keo bất thuận nghịch). Trong giáo trình này chủ yếu sẽ nghiên cứu loại keo đó.

Cũng như các cách phân loại khác, cách phân loại này cũng chưa được hoàn hảo. Ví dụ, nếu dựa theo quan điểm trình bày trên dây, thì có một số hệ không phân loại được như: các keo hydroxyt kim loại  $\text{Al(OH)}_3$ ,  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Sn(OH)}_4$ . Chúng vừa có tính chất của keo thuận nghịch và vừa có tính chất của keo bất thuận nghịch.

Ngoài ra, người ta còn dựa trên sự tương tác giữa các phân tử của pha phân tán để phân loại:

- *Hệ phân tán tự do* là những hệ trong đó các hạt tồn tại độc lập với nhau.

- *Hệ phân tán liên kết* là hệ gồm các hạt liên kết với nhau bằng các lực phân tử nên hình thành trong môi trường phân tán một mạng lưới không gian, các hạt không thể chuyển động tự do mà chỉ có thể chuyển động dao động trong mạng lưới.

Nhìn chung, những nhận xét trên cho phép chúng ta hình dung một cách sơ bộ môn học mà chúng ta sẽ nghiên cứu. Ở đây có thể nói một cách ngắn gọn rằng: *Hóa keo là một khái niệm lý hóa quan trọng nghiên cứu các hệ vi di thể (các hệ phân tán) trên cơ sở của các hiện tượng bề mặt, cũng như những tính chất lý hóa chung nhất của các hợp chất cao phân tử và dung dịch của chúng.*

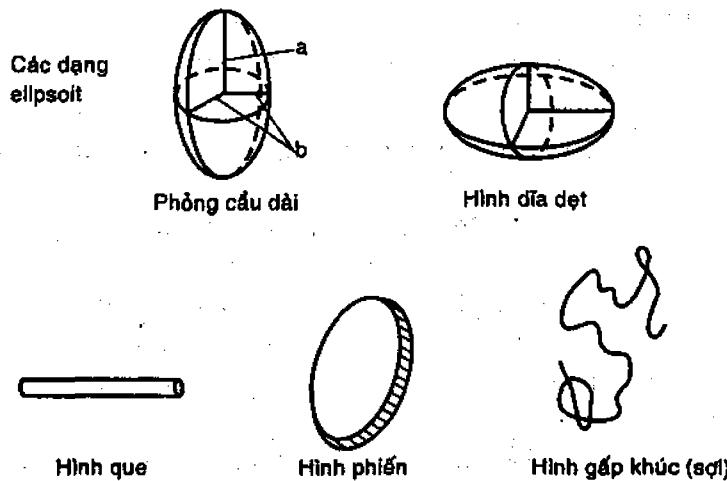
### 1.3. ĐẶC TRƯNG VỀ CẤU TRÚC

Hình dạng hạt là một trong những yếu tố rất quan trọng trong việc xác định tính chất của hệ phân tán. Dựa theo hình dạng có thể phân thành các loại: hạt hình cầu, phiến, que và sợi gấp khúc. Nhìn chung, thực tế hình dạng của các hạt keo khá phức tạp, song để đơn giản hóa có thể hình dung chúng theo mấy mô hình chính được mô tả trên hình 1.2.

Người ta nhận thấy, có rất nhiều hệ keo mà pha phân tán có các phân tử (hạt, bột khí ...) dạng hình cầu hay gần như hình cầu. Ví dụ như, nhiều loại huyền phù khác nhau, latech, keo khí trong môi trường lỏng v.v... đều có dạng hình cầu; ngay phân tử protit trong dung dịch, các hạt tinh thể trong hệ keo - như keo vàng cũng có dạng hình cầu và gần như hình cầu.

Các hạt có dạng hơi khác với hình cầu một ít thường thấy như các khối elipsoit tròn xoay có đặc trưng tỉ lệ bán trục khác nhau ( $a$  và  $b$ ). Trên cơ sở tỉ lệ khác nhau đó có tồn tại hai dạng: phồng cầu (giống quả bóng bầu

dục) và hình dĩa dẹt. Rất nhiều protit, thể ngưng tụ của oxyt sắt và đất sét có cấu trúc thuộc loại này. Các chất cao phân tử có dạng sợi dài thẳng hoặc nhánh, mắc xích. Do tương tác giữa các mắc xích trong cùng phân tử và với phân tử khác (liên kết cộng hóa trị, liên kết hydro hoặc Van der Waals) và sự móc nhau của các mạch polime, các chất loại này thường thể hiện tính bền vững cơ học cao mà các chất có dạng cầu, gần cầu hay phiến không thể có được.



**Hình 1.2. Một số hình dạng đặc trưng của hạt keo không hình cầu**

Khi các phân tử hợp lại với nhau cũng có thể tạo thành rất nhiều dạng khác nhau, mà những dạng ấy không nhất thiết tương ứng với hình dạng hạt ban đầu của các phân tử có.

Hầu hết các hệ keo là *đa phân tán* các hạt trong hệ là không đồng nhất về kích thước. Nếu chỉ dựa vào khối lượng các phân tử hoặc kích thước của nó để phân loại hệ một cách chính xác là không có khả năng. Song có thể chấp nhận cách đánh giá theo trị số trung bình. Ý nghĩa của từ trung bình ở đây còn tùy thuộc vào quan hệ tương ứng của các phân tử hoặc của hạt đối với đặc tính của hệ thống dùng để đánh giá.

Sau khi được trang bị một số khái niệm chung ban đầu của lĩnh vực hệ phân tán, chúng ta sẽ lần lượt nghiên cứu các tính chất của các hệ thống phân tán. Như đã đề cập, trong các hệ vi dị thể tính chất bề mặt là một trong những đặc trưng quan trọng của hệ, nghiên cứu nó không những giúp chúng ta thấu hiểu được bản chất của nhiều tính chất khác của hệ mà còn bổ sung thêm những tri thức cần thiết để thấu hiểu các quá trình hóa lý khác (quá trình phản ứng xúc tác, các quá trình điện hóa v.v...). Vậy ở đây trước tiên xin bắt đầu thảo luận đến các hiện tượng bề mặt.

## CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT và SỰ HẤP PHỤ

Các quá trình dị thể bất kỳ (như hình thành hay phân hủy các chất rắn, hòa tan các chất rắn, lỏng và khí, bay hơi, thăng hoa cũng như các quá trình xúc tác dị thể, các quá trình điện hóa v.v...) đều là những quá trình xảy ra trên bề mặt phân chia giữa chất rắn và khí, rắn-lỏng, rắn-rắn, lỏng-lỏng hay giữa chất lỏng và chất khí. Trạng thái các chất ở bề mặt phân chia pha rất khác với vật chất ở trong lòng các pha vì có sự khác biệt về tương tác giữa các phân tử với nhau. Sự khác biệt đó làm sản sinh các hiện tượng đặc biệt trên bề mặt phân chia pha. Ví dụ, trên ranh giới trạng thái lỏng và khí hay chất lỏng này với chất lỏng khác có sức căng bề mặt và nó làm xuất hiện một loạt các tính chất khác có ý nghĩa thực tế lớn, như các quá trình hình thành pha mới.

Trong những phần cần bằng dị thể mà chúng ta đã nghiên cứu (trong chương trình Hóa lý), bề mặt phân chia pha trong các hệ là không lớn lắm, cho nên những đặc thù của các tính chất vật chất ở bề mặt phân chia pha so với tính chất của bản thân khối vật chất khác nhau không lớn nên đã được bỏ qua. Nhưng trong những trường hợp khi bề mặt phân chia pha lớn, - đặc biệt là trong các hệ keo, tính chất đặc thù do bề mặt phân chia pha gây ra là không thể bỏ qua được. Thậm chí, khi bề mặt phân chia pha tăng lên đáng kể (khi độ phân tán tăng) các tính chất nói trên sẽ trở nên đóng vai trò khá quyết định trong các hệ.

Việc nghiên cứu hiện tượng bề mặt có sức lôi cuốn lớn vì nó có tầm quan trọng lý thuyết và thực tế. Nghiên cứu các hiện tượng bề mặt có thể đánh giá được năng lượng và hiểu rõ được bản chất tương tác phân tử. Ý nghĩa thực tế của các hiện tượng bề mặt là ở chỗ, vật chất có bề mặt phát triển lớn rất phổ biến trong tự nhiên và được áp dụng rộng rãi trong kỹ thuật. Ví dụ như, kỹ thuật cao su, kỹ thuật nhựa, sử dụng chất bôi trơn, chất màu và trong các quá trình quan trọng khác của kỹ nghệ hóa học như: phản ứng xúc tác dị thể, tách và làm sạch các khí, các quá trình sản xuất trong công nghiệp thực phẩm. Hiện tượng bề mặt còn có vai trò trong kỹ thuật bán dẫn, điện luyện kim, bảo vệ kim loại khỏi ăn mòn, phân tán vật liệu, nhuộm, tẩy rửa v.v...

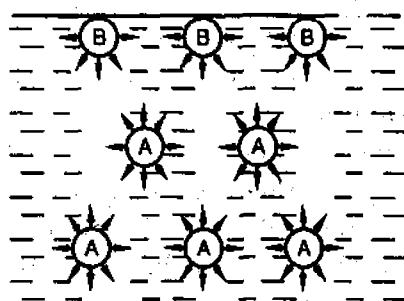
## Chương 2

# CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT

## 2.1. NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT

### I- Sức căng bề mặt

Xét trên bề mặt phân chia pha lỏng - khí có thể thấy lực tương tác giữa các phân tử trong lòng pha lỏng với các phân tử bao quanh nó là cân bằng, do trường lực đối xứng (như các phân tử A trong hình 2.1). Trên ranh giới phân chia pha lực tương tác của các phân tử về phía pha lỏng lớn hơn về phía pha khí (như các phân tử B), nên tạo ra lực ép lên phân chất lỏng về phía bên trong. Áp suất tạo ra đó (lực tác dụng lên một đơn vị bề mặt) được gọi là áp suất phân tử (chính là



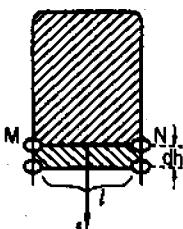
Hình 2.1. Lực tương tác giữa các phân tử trên bề mặt và trong lòng pha lỏng

nội áp) trong phương trình Van der Waals). Vậy, các phân tử ở lớp bề mặt có thể năng lượng lớn hơn so với thế năng của các phân tử ở bên trong. Phản năng lượng lớn hơn đó gọi là năng lượng bề mặt của chất lỏng. Muốn làm tăng bề mặt (trong khi thể tích của hệ không đổi), cần phải đưa thêm các phân tử từ trong lòng các pha đến lớp bề mặt, - tức là, đã thực hiện một công chống lại lực tương tác của các phân tử. Công đó trong điều kiện đẳng nhiệt thuận nghịch bằng độ tăng của *năng lượng dư bề mặt*  $dE_s$ . Khi bề mặt tăng một giá trị  $ds$  thì năng lượng bề mặt cũng tăng một giá trị  $dE_s$ :

$$dE_s = \sigma ds \quad (2.1)$$

trong đó  $\sigma$  - được xem là hệ số tỉ lệ, song rất rõ ràng,  $\sigma$  có quan hệ mật thiết với năng lượng bề mặt khi  $ds = 1$ ,  $dE_s = \sigma$ , nên có thể nói:  $\sigma$  là năng lượng tạo ra một đơn vị bề mặt, - được gọi là *sức căng bề mặt*. Ý nghĩa này của  $\sigma$  sẽ được làm sáng tỏ hơn ở các phần tiếp theo.

Khoảng vài trăm năm về trước người ta xem  $\sigma$  như là công cần thiết tạo ra một đơn vị bề mặt hay năng lượng tự do tạo ra một đơn vị bề mặt. Trong lĩnh vực vật lý đại lượng này đã được sử dụng rất sớm (trước khi xuất hiện khái niệm năng lượng). Người ta hình dung rằng, sức căng bề mặt là lực gây tác dụng kéo một màng tương tự (giống như màng đàn hồi) trên bề mặt chất lỏng song ngược với lực kéo căng. Nếu dựa trên quan điểm năng lượng và lực nhìn nhận vấn đề thì chúng ta có thể tính sức căng bề mặt qua thí nghiệm sau: nhúng khung như hình 2.2 vào dung dịch xà phòng rồi rút ra, trên khung có màng xà phòng hai mặt tạo thành.



Hình 2.2

Để màng xà phòng khỏi co lại cần tác động lên cạnh MN (có chiều dài  $l$ ) một lực  $f$  đúng bằng sức căng bề mặt. Khi dịch chuyển cạnh MN một đoạn  $dh$  thì diện tích mặt ngoài tăng lên giá trị:

$$ds = 2l \, dh \quad (2.2)$$

Có thừa số 2 ở vế phải của phương trình, vì màng xà phòng có 2 mặt ngoài ở 2 phía của khung.

Công thực hiện quá trình:

$$dw = f \, dh \quad (2.3)$$

Công đó dùng để làm tăng bề mặt lên  $ds$ , - tức là đã làm tăng năng lượng bề mặt của quá trình lên một giá trị  $dE_s$ . Vậy, từ các phương trình (2.1) và (2.2) suy ra được:

$$dE_s = \sigma ds = \sigma 2l \, dh \quad (2.4)$$

Công  $dw$  dùng để làm tăng diện tích mặt ngoài lên  $ds$ , - tức là đã làm tăng năng lượng bề mặt lên  $dE_s$ . Vậy trên cơ sở tương ứng  $dw$  bằng với  $dE_s$  trong thí nghiệm trên và kết hợp hai phương trình (2.3) và (2.4) thu được phương trình sau:

$$\sigma = \frac{f}{2l} \quad (2.5)$$

(2.5) là phương trình tính  $\sigma$  trong trường hợp màng có hai mặt ngoài tiếp xúc với không khí. (Trường hợp chung có:  $\sigma = f/l$ ).

Năng lượng tạo ra một đơn vị bề mặt, sức căng bề mặt  $\sigma$  (như trên đã nói) bằng lực tương ứng với một đơn vị chiều dài. Đơn vị của nó là  $\text{dyn.cm}^{-1}$ , mà đơn vị của năng lượng tự do bề mặt riêng là:

$$\text{erg/cm}^2 = \text{dyn.cm/cm}^2 = \text{dyn/cm} \quad (\text{vì } 1 \text{ erg} = 1 \text{ dyn.cm})$$

có nghĩa là chúng đều có cùng đơn vị. Vậy  $\sigma$  có thể xem như là lực kéo căng tác dụng lên một đơn vị chiều dài của chu vi mặt phân chia pha.

Sức căng bề mặt cũng như năng lượng tự do bề mặt là những đại lượng

có thể sử dụng cả cho trường hợp hai chất lỏng không tan lẫn vào nhau. Song ở đây mức độ không cân bằng của các lực tương tác phân tử không lớn như trường hợp trên bề mặt phân chia pha khí - lỏng. Sức căng bề mặt rõ ràng phụ thuộc nhiều vào bản chất của các chất tiếp xúc. Trên bảng (2.1) liệt kê các giá trị sức căng bề mặt của chất lỏng trong giới hạn với không khí hoặc trong chính hơi của chất đó  $\sigma_0$ , và trên bề mặt tiếp xúc với nước  $\sigma_1$ (\*) ở  $20^\circ C$ .

**Bảng 2.1. Sức căng bề mặt của các chất lỏng tiếp xúc với khí ( $\sigma_0$ ) và của chất lỏng tiếp xúc với nước ( $\sigma_1$ ) ở  $20^\circ C$  (dyn.cm<sup>-1</sup>)**

Chất lỏng	$\sigma_0$	$\sigma_1$	Chất lỏng	$\sigma_0$	$\sigma_1$
Nước	72,75		Rượu etylic	22,30	-
Benzen	28,88	35,00	n-Octanol	27,50	8,50
Axetic axit	27,60	-	n-Hexan	18,40	51,10
CCl <sub>4</sub>	26,80	45,10	n-Octan	21,80	50,80

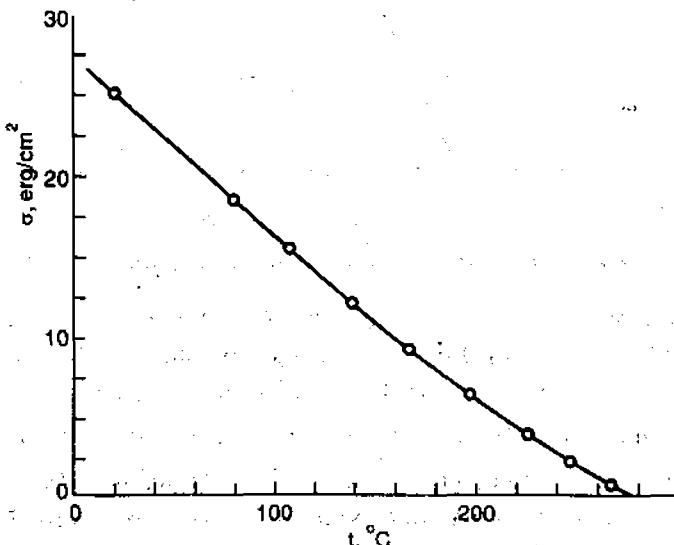
Xét trường hợp bề mặt của chất rắn trên ranh giới phân chia pha rắn - khí, chúng ta dễ dàng thấy rằng, bên trong chất rắn các phân tử (các nguyên tử, ion hay các phân tử) hình thành mạng lưới nối với nhau theo cấu trúc tinh thể, trong đó các lực tương tác là cân bằng. Trạng thái của các phân tử nằm trên bề mặt chất rắn là chưa được cân bằng (xét về lực tương tác). Do vậy bề mặt chất rắn sẽ hút cả những phân tử vật chất ở gần nó - nằm trong pha khí. Kết quả, nồng độ của chất đó ở trên bề mặt trở nên được tập trung nhiều hơn trong lòng thể tích pha khí, và người ta nói, *khí bị hấp phụ bởi bề mặt của chất rắn*. Vậy, *hấp phụ* là sự tập hợp vật chất lên trên bề mặt phân chia pha (như, rắn - khí và cả các trường hợp khác: rắn - lỏng, lỏng - lỏng, lỏng - khí). Chất mà ở trên bề mặt của nó có xảy ra sự hấp phụ được gọi là *chất hấp phụ*, còn chất bị thu hút từ trong lòng thể tích lại gọi là *chất bị hấp phụ*. Các vấn đề có liên quan về hấp phụ sẽ có dịp thảo luận kỹ ở các chương sau.

## 2. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sức căng bề mặt

Ngoài yếu tố bản chất trạng thái của các pha tiếp xúc có ý nghĩa quyết định đối với giá trị sức căng bề mặt  $\sigma$ ,  $\sigma$  còn phụ thuộc rất nhiều yếu tố khác, như: nhiệt độ, độ cong của bề mặt, áp suất cũng như trường điện tử, và đặc biệt là sự có mặt của chất thứ hai trong chất lỏng. Trong phần này,

(\*) Qui tắc Antonov cho phép tính gần đúng  $\sigma_1 = \sigma_{L,K} + \sigma_{L_2,K}$  trong đó  $\sigma_{L,K}$  - sức căng bề mặt của dung dịch lỏng 1 bao hòa chất lỏng 2 so với không khí,  $\sigma_{L_2,K}$  - của dung dịch lỏng 2 bao hòa chất lỏng 1 so với không khí.

trước tiên đề cập đến mối quan hệ giữa sức căng bề mặt và nhiệt độ, các yếu tố khác sẽ thảo luận sau.



Hình 2.3. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt của  $\text{CCl}_4$  đối với nhiệt độ

Sức căng bề mặt của đa số các chất lỏng giảm xuống gần như tuyến tính khi nhiệt độ tăng (H.2.3). Các tác giả đã đưa ra nhiều phương trình toán học khác nhau biểu thị mối quan hệ đó. Sau khi hiệu chỉnh phương trình R. Eotvos hai tác giả W. Ramsay và J. Shields đưa ra phương trình:

$$\sigma V^{2/3} = (T_c - 6 - T) \quad (2.6)$$

trong đó:  $V$  - thể tích mol của chất lỏng;  $T_c$  - nhiệt độ tới hạn, ở đó và thậm chí ở nhiệt độ thấp hơn  $T_c$  một ít, sức căng bề mặt bằng không  $\sigma_{T_c} = 0$ ;  $k$  là một hằng số, đa số chất lỏng có  $k = 2,1 \text{ erg/dộ}$ . Van der Waals và người theo trường phái của ông là Guggenheim còn đưa ra một phương trình có dạng sau:

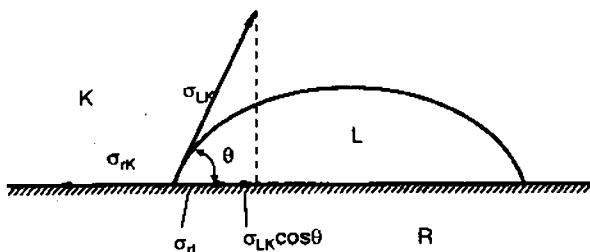
$$\sigma = \sigma_0 (1 - T/T_c)^n \quad (2.6a)$$

với chất hữu cơ có  $n = 11/9$ , các kim loại:  $n \approx 1$ .

## 2.2. HIỆN TƯỢNG DÍNH ƯỚT

Năng lượng bề mặt của một chất không chỉ phụ thuộc vào bản chất của chính chất đó, mà còn phụ thuộc vào các tính chất của chất tiếp xúc với nó. Trường hợp nếu có ba chất tiếp xúc nhau là chất rắn, lỏng và khí thì toàn hệ sẽ có cấu hình sao cho ứng với giá trị cực tiểu của thế năng toàn phần. Chính đặc trưng đó đã xác định mức độ dính ướt vật rắn này hay vật rắn khác bằng chất lỏng và có thể giải thích hiện tượng bằng tác dụng của sức

căng bề mặt. Xét một ví dụ về sự dính ướt như hình 2.4.



Hình 2.4. Giọt chất lỏng tiếp xúc với pha rắn và khí

Chu vi giọt chất lỏng là giới hạn tương tác của ba môi trường: lỏng, không khí và rắn. Chúng lập thành từng cặp phân cách: lỏng - không khí ( $\sigma_{lk}$ ), không khí - rắn ( $\sigma_{rk}$ ) và lỏng - rắn ( $\sigma_{rl}$ ). Vậy trên 1 cm chu vi giọt lỏng có tác dụng của ba lực  $\sigma_{lk}$ ,  $\sigma_{rk}$ ,  $\sigma_{rl}$  được biểu diễn bằng các vectơ tương ứng có chiều vuông góc với từng đoạn riêng biệt của chu vi và tiếp tuyến với các bề mặt tương ứng. Nếu tính cho đường cong kín giới hạn 3 chất (rắn, lỏng, khí) lên hướng mà các phần tử có thể dịch chuyển thì tổng các hình chiếu các sức căng bề mặt của các phần tử của 1 cm đường cong theo phương ấy (một vật rắn) phải bằng không.

$$\sigma_{rk} = \sigma_{rl} + \sigma_{lk} \cos \theta$$

$\theta$  là góc giữa tiếp tuyến của một chất rắn và một chất lỏng về phía chất lỏng, được gọi là **góc dính ướt**. Từ phương trình trên thu được:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{rk} - \sigma_{rl}}{\sigma_{lk}} \quad (2.7)$$

Phương trình (2.7) là biểu thức toán của định luật Young.  $\cos \theta$  đặc trưng cho khả năng dính ướt bề mặt của chất lỏng, - gọi là **độ dính ướt**.

Nếu độ dính ướt không thỏa mãn điều kiện:

$$\left| \frac{\sigma_{rk} - \sigma_{rl}}{\sigma_{lk}} \right| > 1 \quad (2.7a)$$

thì không thể có sự cân bằng. Có nghĩa là, có thể xảy ra 2 trường hợp:

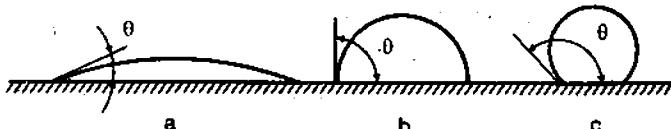
- $\sigma_{rk} > \sigma_{rl} + \sigma_{lk}$ , chất lỏng chảy loang vô hạn trên mặt chất rắn và được gọi là **sự dính ướt toàn phần**, do các phân tử chất lỏng tác dụng với các phân tử của chất rắn mạnh hơn tương tác giữa chúng với nhau. Ví dụ khi nhón một giọt nước lên bề mặt tách kính sạch.

- $\sigma_{rl} > \sigma_{rk} + \sigma_{lk}$ , các phân tử chất lỏng tương tác với nhau mạnh hơn là giữa các phân tử rắn - lỏng, và chất lỏng sẽ co lại. Vậy, mặt giới hạn chất lỏng với rắn thu về một điểm, chất lỏng coi như tách khỏi chất rắn, - đó là **sự không dính ướt toàn phần**.

Khi phương trình (2.7a) được thỏa mãn, phân tích phương trình (2.7)

nhận thấy có thể có ba trường hợp trung gian như sau (H.2.5):

- a:  $\sigma_{rk} > \sigma_{rl}$ ;  $\cos \theta > 0$ ;  $\theta < 90^\circ$  (dính ướt)
- b:  $\sigma_{rk} < \sigma_{rl}$ ;  $\cos \theta < 0$ ;  $\theta > 90^\circ$  (không dính ướt)
- c:  $\sigma_{rk} = \sigma_{rl}$ ;  $\cos \theta = 0$ ;  $\theta = 90^\circ$



Hình 2.5. Các trường hợp dính ướt không hoàn toàn của giọt chất lỏng

Sự dính ướt xảy ra trong hệ có 3 pha tiếp xúc nhau, chính là quá trình diễn ra sao cho phân bố năng lượng tự do bề mặt nhỏ nhất. Thực vậy, chất lỏng chảy loang ra trên bề mặt vật rắn nhằm thay thế trạng thái có sức căng bề mặt lớn  $\sigma_{rk}$  bằng trạng thái có sức căng bề mặt nhỏ hơn  $\sigma_{rl}$ . Do sự dính ướt có kèm theo sự giảm năng lượng bề mặt nên quá trình dính ướt có tỏa nhiệt. *Nhiệt dính ướt riêng* (tính cho  $1\text{ cm}^2$ ) thường có giá trị trong khoảng  $10^{-8} - 10^{-5}\text{ cal}$ . Có thể thông qua nhiệt dính ướt để xác định khả năng dính ướt của chất lỏng khi không thể xác định góc dính ướt.

Hiện tượng dính ướt có thể quan sát được cả khi hai chất lỏng không trộn lẫn tiếp xúc với một chất rắn. Trường hợp đó, có xảy ra sự cạnh tranh, và sự dính ướt bề mặt lúc đó sẽ ưu tiên cho chất lỏng nào mà sự khác biệt về tính chất phân cực với chất rắn ít hơn.

Để xác định góc dính ướt người ta nhô một giọt chất lỏng lên bề mặt vật rắn rồi chiếu chùm ánh sáng song song với bề mặt vật rắn đến màn chắn. Vẽ bóng giọt chất lỏng lên màn, dựa trên cơ sở đó xác định góc dính ướt.

Hiện tượng dính ướt được sử dụng để giải quyết một loạt các vấn đề thực tế trong kỹ nghệ sợi, nhuộm, tẩy, giặt; trong việc sử dụng các chất diệt sâu bọ, diệt các ký sinh trùng và ứng dụng rộng rãi trong tuyển khoáng - làm giàu quặng v.v...

## 2.3 HIỆN TƯỢNG MAO DẪN

### 1. Áp suất dưới mặt khum

Do hiện tượng dính ướt bề mặt vật rắn, nên khi đựng chất lỏng trong bình sẽ xuất hiện *mặt khum*. Mặt khum đó là lồi hay lõm tùy thuộc vào khả năng dính ướt của chất lỏng đối với thành bình. Ví dụ, mặt thủy ngân trong ống thủy tinh là *mặt khum lồi* (do thủy ngân không dính ướt thủy tinh), còn mặt nước trong ống thủy tinh là *lõm* (do nước dính ướt tốt thủy tinh).

Chính sự tạo thành mặt khum đã góp phần làm thay đổi tính chất bề mặt, - như gây ra *hiện tượng mao dẫn* (hay thường gọi là hiện tượng mao quản). Trước khi tìm phương trình biểu diễn áp suất trong pha thể tích khi có tồn tại lớp bề mặt cong, chúng ta xét một ví dụ về bọt xà phòng để rõ ý nghĩa vật lý của áp suất dư.

Nếu thổi bọt khí bằng một cái ống có đường kính nhỏ, sau khi ngừng thổi bọt ở cuối ống giảm kích thước và bị kéo trở về vị trí ban đầu (nếu tiếp tục thổi, không khí bên trong bọt sẽ thông với khí quyển xung quanh). Để giữ được trạng thái cân bằng, phải tạo được áp suất bên trong bọt lớn hơn bên ngoài. Nếu thông ống với áp kế sẽ thấy có sự chênh lệch áp suất ngoài và trong bọt khí một giá trị *áp suất dư*  $\Delta p$  (còn gọi là áp suất bổ sung). Loại áp suất dư như vậy có thể thấy trong nhiều trường hợp khi có mặt cong ở chỗ tiếp xúc pha.

Bây giờ xét hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  phân cách nhau bởi mặt cầu, tồn tại ở trạng thái cân bằng,  $T = \text{const}$ . Ví dụ bọt khí nhỏ  $\alpha$  trong môi trường lỏng  $\beta$  (hay giọt chất lỏng  $\alpha$  trong pha khí  $\beta$ ). Ở trạng thái cân bằng có biến thiên bề mặt  $ds$  và thể tích  $dv$  của bọt nhỏ mà không có sự chuyển chất từ pha này sang pha khác (có nghĩa là  $dn_i = 0$ ), từ phương trình nhiệt động tổng quát có xét đến hiện tượng bề mặt:

$$dF = -P^\alpha dv^\alpha - P^\beta dv^\beta + \sigma ds - SdT + \sum \mu_i dn_i \quad (2.8)$$

Sử dụng riêng cho trường hợp pha  $\alpha$  và  $\beta$  với các điều kiện trên ( $T = \text{const}$ ,  $dn_i = 0$ ) phương trình (2.8) có dạng:

$$dF = -P^\alpha dv^\alpha - P^\beta dv^\beta + \sigma ds \quad (2.9)$$

Ở trạng thái cân bằng trong điều kiện thể tích chung của toàn hệ không đổi, còn  $dn_i$ ,  $dT$ ,  $dF = 0$  (hệ không thực hiện và cũng không nhận một công nào khác) và xem  $dv^\alpha = dv^\beta$ , thì từ phương trình (2.9) có:

$$P^\alpha - P^\beta = \sigma \frac{ds}{dv^\alpha} \quad (2.10)$$

Phương trình cho thấy  $P^\alpha > P^\beta$

Nếu  $v^\alpha = \frac{4}{3}\pi r^3$  và  $s = 4\pi r^2$ , trong đó  $r$  - bán kính cong (dạng hình cầu), thì có thể tìm được giá trị  $ds/dv^\alpha$ .

$$\frac{ds}{dv^\alpha} = \frac{d(4\pi r^2)}{d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)} = \frac{2}{r} \quad (2.11)$$

Thay giá trị  $ds/dv^\alpha$  vào phương trình (2.10) sẽ được:

$$P^\alpha - P^\beta = \frac{2\sigma}{r} \quad (2.12)$$

(2.12) là một dạng riêng của phương trình Young, Laplace. Để đưa về dạng phương trình tổng quát có mặt  $r_1$  và  $r_2$ , sử dụng trong trường hợp elipxoit có bán trục  $r_1, r_2$ :

$$P^\alpha - P^\beta = \sigma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (2.12a)$$

Nếu dạng hình cầu, thì  $r_1 = r_2 = r$ , phương trình có dạng như (2.12) (Qui ước phương trình được sử dụng với mặt cong của chất lỏng lồi  $r > 0$ , còn mặt lõm  $r < 0$ ). Trong trường hợp mặt phẳng, thì  $r_1 = r_2 = \infty$ , nên  $\Delta p$  trên mặt phẳng bị triệt tiêu.

Chênh lệch áp suất  $P^\alpha - P^\beta = \Delta p$  đó được gọi là *áp suất mao dẫn* (hay áp suất dư - như trên đã gọi).

Phương trình (2.12) cho thấy, khi sức căng bề mặt  $\sigma$  tăng và bán kính cong giảm thì sự khác biệt áp suất trong các pha thể tích sẽ tăng.

Bây giờ thử tính cho giọt nước có  $\sigma = 73$  dyn/cm ở  $20^\circ C$ ; khi  $r = 10^{-5}$  cm, thì  $\Delta p = 73 \times 2 \times 10^5$  dyn/cm $^2 = 1,5$  MP $a$  (hay 15 atm), có nghĩa là áp suất trên mặt giọt chất lỏng (cân bằng với hơi của nó) có áp suất lớn hơn trong pha khí 15 atm. Còn khi  $r = 10^{-6}$  cm thì  $\Delta p = 150$  atm. Có thể xem áp suất dư đó như là do tác dụng của lực kéo màng bế mặt vào bên trong (tính trên 1 đơn vị bề mặt) - như hình 2.6.

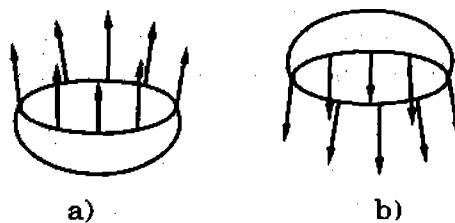
Phương trình (2.12) là cơ sở của phép thực nghiệm đo sức căng bế mặt  $\sigma/k$  bằng phương pháp áp suất hơi. Sự tồn tại của áp suất mao dẫn là nguyên nhân làm mực chất lỏng trong mao quản dâng lên hay hạ xuống (xem hình 2.7 và 2.8).

## 2- Thể hóa học và áp suất hơi trên mặt khum

Để dễ hình dung, chúng ta khảo sát giọt nhỏ chất lỏng  $\alpha$  tồn tại trong pha hơi  $\beta$ .

Biến thiên thể dâng áp G viết cho pha thể tích  $\alpha$ :

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i dn_i \quad (2.13)$$



Hình 2.6. Áp suất dưới mặt khum

a) Mát khum lõm

b) Mát khum lồi

$$\left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T,n_i} = V; \quad \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p|n_i} = \mu_i$$

Ký hiệu  $\underline{n_i}$  chỉ cho tất cả các cấu tử khác trừ cấu tử thứ i; ký hiệu ghi dưới biểu thức biểu thị các yếu tố đó không đổi như T,  $n_i$  và T, p,  $n_i = \text{const}$ . Từ biểu thức trên suy ra:

$$\left( \frac{\partial \mu_i}{\partial p} \right)_{T|\underline{n_i}} = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T,p|\underline{n_i}}}{\partial p} \right)_{T|\underline{n_i}} = \left( \frac{\partial \left( \frac{\partial G}{\partial p} \right)_{T|\underline{n_i}}}{\partial n_i} \right)_{T,p|\underline{n_i}} = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T,p|\underline{n_i}} = \bar{V}_i \quad (2.14)$$

Quá trình hình thành mặt cong trong hệ một cấu tử ( $i = 1$ ) có 2 pha ( $\alpha$  và  $\beta$ ), khi  $T, S$  và  $n_i = \text{const}$  và theo phương trình Young, Laplace (2.12).

$$d\mu = \bar{V} dP = \bar{V} d\left(\frac{2\sigma}{r}\right) \quad (2.15)$$

$\bar{V}$  - thể tích mol riêng phần, thực tế, trong trường hợp  $\bar{V}$  biến đổi không nhiều nên có thể xem  $\bar{V} = \text{const}$ . Ví dụ, đối với nước khi  $r = 10^{-5} \text{ cm}$ ,  $\sigma = 73 \text{ erg/cm}^2$  và áp suất dương bù mặt tính theo phương trình (2.12)  $\Delta p = 5 \cdot 10^8 \text{ dyn/cm}^2 \approx 15 \text{ atm}$  (giá trị này là nhỏ so với áp suất nội của nước  $\sim 10^4 \text{ atm}$ ). Vậy trong quá trình hình thành mặt khum có thể xem áp suất bổ sung là không đáng kể. Tích phân từ mặt phẳng ( $r = \infty$ ) đến mặt khum ( $r$ ):

$$\int_{\mu_f}^{\mu_r} d\mu = \bar{V} \int_{r=\infty}^r d\left(\frac{2\sigma}{r}\right); \quad \mu_r - \mu_f = \frac{2\sigma \bar{V}}{r} \quad (2.16)$$

trong đó  $\mu_f, \mu_r$  - thể hóa của các chất khi là mặt phẳng và mặt khum. Theo phương trình (2.16), giọt chất lỏng ( $r > 0$ ) có  $\mu_r > \mu_f$ , nhưng ở trạng thái cân bằng  $\mu_i = \mu_h$ . Vậy thay các giá trị tương ứng:

$\mu_i^f = \mu_h^f = \mu^0(T) + RT \ln p^r$  và  $\mu^f = \mu^0(T) + RT \ln p^f$  vào phương trình (2.16) sẽ được phương trình Thompson - Kelvin.

$$RT \ln \frac{p^r}{p^f} = \frac{2\sigma \bar{V}}{r} \quad (2.17)$$

Phương trình (2.17) cho thấy, khi sức căng bề mặt  $\sigma$  càng lớn, bán kính của giọt chất lỏng  $r$  càng nhỏ thì áp suất hơi bao hòa trên giọt chất lỏng nhỏ càng lớn. Ví dụ, đối với nước ( $\sigma = 73 \text{ dyn/cm}$ ,  $\bar{V} = 18$ ):

$$r = 10^{-5} \text{ cm}; \quad p^r / p^f = 0,01$$

$$r = 10^{-6} \text{ cm}; \quad p^r / p^f = 1,11$$

Phương trình Thompson - Kelvin cho phép dự đoán được khả năng chuyển pha đẳng nhiệt. Thực vậy, do có sự khác biệt thể hóa:

$$\mu_l^f = \mu_h^f > \mu_b^f = \mu_l^f$$

nên quá trình (thực tế không cân bằng) phải chuyển chất sao cho làm giảm thể hóa. Ví dụ, trong điều kiện có cùng độ quá bão hòa của hơi, các giọt nhỏ bắt đầu bị giảm xuống cho đến khi biến mất, còn giọt lớn thì tăng lên (quá trình tự diễn ra như nguyên lý II đã đề cập). Cũng dễ nhận thấy, trong quá trình bay hơi diễn ra trước tiên ở giọt nhỏ nhất, ngưng tụ - ở giọt lớn nhất và mặt phẳng.

Đối với mặt khum lõm, bán kính mặt cong ngược dấu so với bán kính giọt hình cầu, nên áp suất hơi  $p^r$  (trên mặt cong lõm) nhỏ hơn  $p^f$ . Nếu thay  $r = -r'$  ( $r'$  - bán kính mặt cong lõm) thì phương trình có dạng:

$$RT \ln \frac{p^f}{p^{r'}} = \frac{2\sigma\bar{V}}{r'} \quad (2.17a)$$

(bây giờ xem  $r' > 0$ )

Phương trình Thompson - Kelvin có phạm vi ứng dụng rất rộng, nó không bị hạn chế bởi trạng thái tập hợp. Nếu phương trình được thiết lập trên cơ sở tính cho giọt chất lỏng trong môi trường khí bay hơi, thì nó vẫn đúng cho cả môi trường lỏng-rắn. Cho nên,  $\mu^f$  của vật chất hình thành các hạt của pha phân tán như huyền phù, nhũ tương (keo) sẽ lớn hơn  $\mu^f$  của chính chất đó ở bề mặt phẳng. Sự chuyển chất từ nơi có thể hóa lớn đến nơi có thể hóa nhỏ trong trường hợp này cũng giống như quá trình bay hơi đẳng nhiệt của giọt lỏng trong môi trường khí, nhưng chỉ có khác là nếu trên kia là "hóa hơi" thì ở đây là "hòa tan" các chất. Do  $\mu = \mu_{T,p}^o + RT \ln C$  nên phương trình (2.17) có dạng:

$$RT \ln \frac{C^r}{C^o} = \frac{2\sigma\bar{V}}{r} \quad (2.17b)$$

trong đó  $C^o$  và  $C^r$  là các nồng độ tương ứng trong dung dịch bão hòa và trên giọt, hạt.

Tóm lại, trên cơ sở phương trình Thompson - Kelvin có thể nhận thấy giá trị áp suất hơi bão hòa trên chất lỏng tùy thuộc vào hình dạng và kích thước mặt cong.

- Mặt cong lồi (hay giọt chất lỏng) có  $p^r > p^f$  (mặt phẳng)
- Mặt cong lõm có  $p^r < p^f$
- $p^{r_1} > p^{r_2}$ , khi  $r_1 < r_2$

Mỗi tương quan theo phương trình Thompson - Kelvin cũng đúng cho cả các trường hợp các trạng thái tập hợp khác như rắn - khí, rắn - lỏng, lỏng - khí.

## 2.4. CÁC PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH SỨC CĂNG BỀ MẶT

Hiện nay người ta sử dụng rất nhiều phương pháp khác nhau để xác định sức căng bề mặt. Song được sử dụng phổ biến nhất là các phương pháp sau: xác định sự biến đổi mực chất lỏng trong mao quản, cân giọt chất lỏng, phương pháp Lecomte du Nouy, bắn phẳng L. Wilhelmy, áp suất cực đại của bọt khí, xác định hình dạng giọt và bọt khí v.v... Trong giáo trình chỉ trình bày nguyên tắc của một số phương pháp thông dụng.

### 1. Xác định sự biến đổi mực chất lỏng trong mao quản

Nhúng một phần mao quản thủy tinh vào nước. Do dính ướt thành ống, nên trong mao quản bề mặt chất lỏng hình thành mặt khum lõm áp suất hơi trên bề mặt này thấp hơn so với mặt phẳng (theo phương trình 2.17a). Lực kéo chất lỏng theo thành ống làm cho nó dâng lên cho đến khi trọng lượng của cột (chất lỏng) cân bằng với lực tác dụng.

Chúng ta sẽ khảo sát trạng thái cân bằng hai pha  $\alpha$  và  $\beta$  phân cách nhau bởi bề mặt cong (H.2.7). Ở chiều cao  $h = 0$  (ứng với mặt phẳng) áp suất cả 2 pha khi cân bằng đều có giá trị bằng  $p^o$ . Ở độ cao  $h$  của mặt khum có áp suất  $p^\beta$ . Trong pha  $\beta$ :  $p^\beta$  thấp hơn mức  $h = 0$  một giá trị bằng áp suất thủy tĩnh của cột chất lỏng có chiều cao  $h$ , - có nghĩa là:

$$p^\alpha - p^\beta = gh(d^\beta - d^\alpha) \quad (2.18)$$

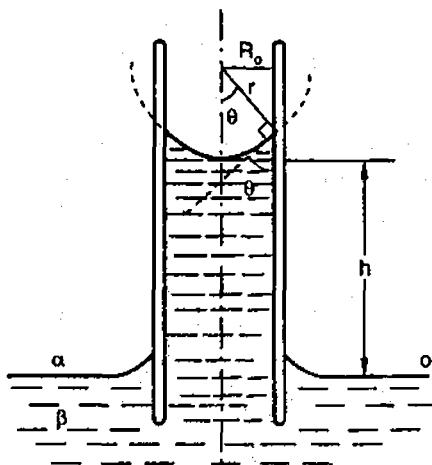
trong đó:  $d^\alpha, d^\beta$  - là khối lượng riêng của các pha  $\alpha$  và  $\beta$ .

Thay giá trị  $p^\alpha - p^\beta$  theo phương trình (2.12) và tính bán kính mặt khum  $r$  theo bán kính mao quản  $R_o$ :  $R_o = r \cos \theta$  (như H.2.7) sẽ thu được phương trình sau:

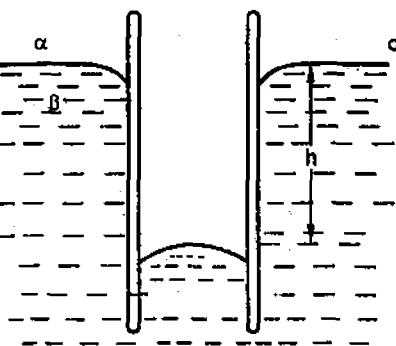
$$\sigma = \frac{1}{2} \frac{R_o gh(d^\beta - d^\alpha)}{\cos \theta} \quad (2.19)$$

Nếu  $\alpha$  là hơi hay không khí, thì  $d^\alpha$  là nhỏ ( $d^\beta \gg d^\alpha$ ) nên có thể bỏ qua số hạng  $d^\alpha$ .

Trong trường hợp chất lỏng không dính ướt thành mao quản  $\cos \theta < 0$  và phương trình (2.19) cho  $h < 0$ , - có nghĩa là mực chất lỏng trong mao quản thấp hơn mặt phẳng, như trường hợp thủy ngân trong mao quản thủy tinh (H.2.8).



**Hình 2.7. Hiện tượng mao dẫn khi chất lỏng định ướt thành mao quản**



**Hình 2.8. Hiện tượng mao dẫn khi chất lỏng không định ướt thành mao quản**

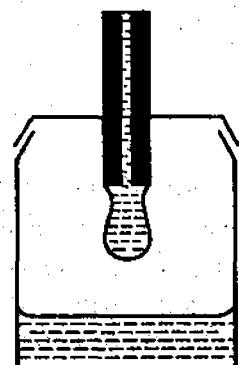
Hiện tượng dâng lên hay tụt xuống của mực chất lỏng trong mao quản (như trên đã nói) - gọi là *hiện tượng mao dẫn* (hay hiện tượng mao quản). Phương pháp mao quản là một trong những phương pháp chính xác nhất để xác định các đại lượng tương ứng trong phương trình (2.19), - đặc biệt là xác định  $\sigma$ , vì thực tế nó dựa trên cơ sở lý thuyết đúng đắn và thực nghiệm có thể tiến hành kiểm tra một cách dễ dàng và chính xác (đặc biệt là khi chất lỏng hoàn toàn định ướt thành mao quản). Nếu thực nghiệm tiến hành trong điều kiện thật nghiêm ngặt: mao quản hoàn toàn sạch, đặt thẳng đứng, tiết diện mao quản đều và dụng cụ đo chính xác, thì có thể thu được kết quả với sai số chỉ vài phần nghìn.

## 2. Phương pháp cân giọt chất lỏng

Đó là một phương pháp khá chính xác, được sử dụng tương đối phổ biến trong phòng thí nghiệm để xác định sức căng bề mặt trên ranh giới lỏng - không khí và lỏng - lỏng. Nguyên tắc đo như sau: thu các giọt chất lỏng hình thành dưới mao quản (H.2.9), cân để xác định chính xác khối lượng một giọt bằng phép lấy trung bình.

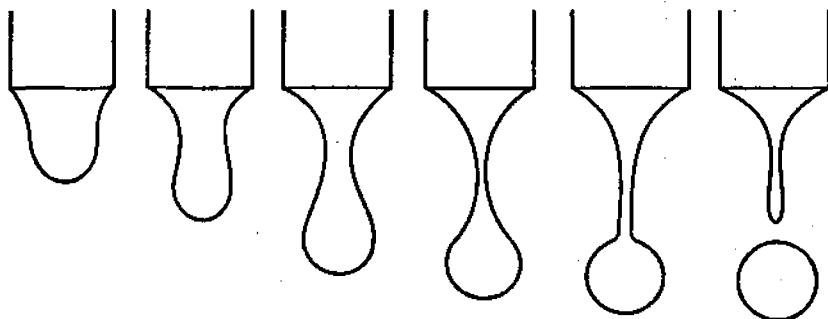
Biểu thức toán, - đồng thời cũng được xem là định luật Tate T. có dạng đơn giản sau:

$$w = 2\pi R' \sigma \quad (2.20)$$



**Hình 2.9. Phương pháp cân bằng giọt chất lỏng (một giọt và mao quản được phóng đại)**

Nguyên nhân có sự xuất hiện sức căng bề mặt ở đây là lực cực đại giữ giọt chất lỏng, nó đúng bằng sức căng bề mặt gây ra trên toàn chu vi của mao quản (có bán kính  $R_o$ ). Song có điều là, khối lượng do được  $w'$  thường nhỏ hơn giá trị "lý tưởng"  $w$ , do tính không bền cơ học của "cái đuôi" giọt chất lỏng. Khi tách ra khỏi mao quản, giọt nhỏ chỉ cắt đúng chỗ không bền nhất của "cái đuôi" của nó và luôn để lưu lại ở đầu mao quản đến 40% khối lượng (H.2.10).



Hình 2.10. Quá trình rơi của giọt chất lỏng dưới mao quản

Harkins W.D. và Brown F.E. đã đề nghị hiệu chỉnh  $w'$  theo phương trình sau:

$$w' = 2\pi R_o f^* \quad (2.21)$$

trong đó:  $f^*(R_o / v^{1/3})^{(1)}$  - hệ số hiệu chỉnh,  $v$  - thể tích của giọt.

Vậy, nếu thực nghiệm xác định được  $m$  - khối lượng một giọt, thì thông qua khối lượng riêng  $\rho$  tính được  $v$  và trên cơ sở đó tính  $R_o / v^{1/3}$ . Dựa vào các giá trị  $R_o / v^{1/3}$  - có thể tìm được  $f^*$  trong các sổ tay về sức căng bề mặt ( $R_o / v^{1/3}$  có giá trị vào khoảng 0,5 - 1,2 nên  $f^*$  biến đổi không nhiều).

Như vậy, xác định sức căng bề mặt theo phương pháp trọng lượng (hay thể tích) có thể dựa theo phương trình (thay  $w = mg$  hay  $Vdg$  vào phương trình (2.21)):

$$\sigma = \frac{mg}{2\pi R_o f^*} = \frac{Vdg}{2\pi R_o f^*} \quad (2.22)$$

Trường hợp chất lỏng không dính ướt thành mao quản ( $R_o$  là bán kính trong), cần dùng dụng cụ để điều khiển cho tốc độ của các giọt rơi chậm (~1 phút / giọt), ví dụ nối mao quản với buret. Phương pháp này có thể dùng để đo sức căng bề mặt trên ranh giới lỏng - lỏng với việc sử dụng phương trình (2.21), nhưng cần tính giá trị  $w$  và  $m$  tương ứng của chất lỏng kia.

<sup>(1)</sup>Có tác giả đề nghị sử dụng hệ số hiệu chỉnh  $\Phi = \frac{1}{f^*}$

### 3- Phương pháp kéo vòng Lecomte du Nouy

Phương pháp do du Nouy đề xuất (1919), dựa trên nguyên tắc xác định lực kéo vòng kim loại ra khỏi bề mặt chất lỏng. Dụng cụ đo được bố trí như hình 2.11, - gọi là dụng cụ đo sức căng bề mặt du Nouy.

Điều kiện là xem như có cân bằng các lực sau:

$$w_{\text{tổng}} = w_k + 4\pi R_o \sigma \quad (2.23)$$

trong đó  $w_k$  - khối lượng của vòng.

Để khắc phục sai số lớn của phương pháp đo vòng được dùng có tiết diện lớn, sử dụng thêm hệ số hiệu chỉnh  $\beta'$  (để bù trừ sự biến dạng mặt phẳng khi kéo vòng).

$$\beta' = \frac{\sigma}{p} = \varphi(R_o^3/V, R_o/r_o) \quad (2.24)$$

trong đó  $p$  - sức căng bề mặt "lý tưởng" được tính theo phương trình (2.23),  $V$  - thể tích mặt cong,  $r_o$  - bán kính tiết diện vòng,  $R_o$  - bán kính của vòng.

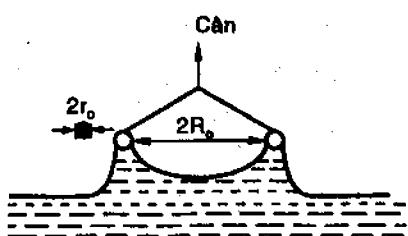
Sau khi hiệu chỉnh có thể tính theo phương trình sau:

$$\sigma = \frac{\beta' f}{4\pi R_o} \quad (2.24a)$$

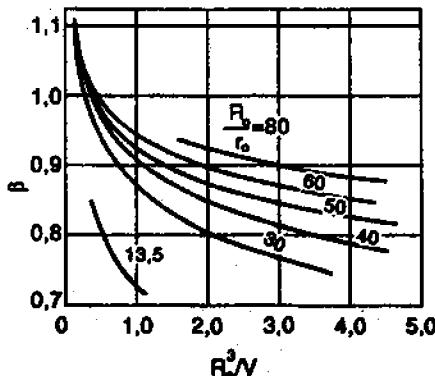
trong đó:  $f$  - lực kéo vòng (dyn),  $R_o$  - bán kính vòng.

Hệ số hiệu chỉnh  $\beta'$  có thể tra trong các bảng ở sổ tay về sức căng bề mặt hoặc dựa vào đồ thị Harkins W.D, Jordan H.F, cũng có thể tính được  $\beta'$  theo phương trình Znidema, Waters:

$$(\beta' - a)^2 = \frac{4b}{\pi^2 R_o^2} \cdot \frac{f}{4\pi R_o(d_1 - d_2)} + C \quad (2.25)$$



**Hình 2.11. Dụng cụ đo sức căng bề mặt bằng phương pháp kéo vòng du Nouy**



**Hình 2.12. Các đường  $\beta'$  phụ thuộc vào  $R_o^3/V$  và  $R_o/r_o$  theo phương pháp Lecomte du Nouy**

Ở đây  $d_1, d_2$  - khối lượng riêng của chất lỏng ở dưới và trên vòng;  $a = 0,7250$  và  $b = 9,075 \cdot 10^{-4}$  đối với mọi loại vòng;  $C = 0,04534 - 1,679 \frac{r_o}{R_o}$ .

Vòng được sử dụng ở đây thường làm bằng Pt (nói chung, tùy thuộc vào môi trường đo mà có thể sử dụng các vật liệu thích hợp, như benzen trong nước - dùng vòng làm bằng chất kỵ nước).

Phương pháp đo có thể đạt độ chính xác khá cao.

Đồ thị biểu diễn quan hệ:  $\beta' = \phi(R_o^3/v, R_o/r_o)$  có dạng sau:

#### 4. Phương pháp mảng Wilhelm L.

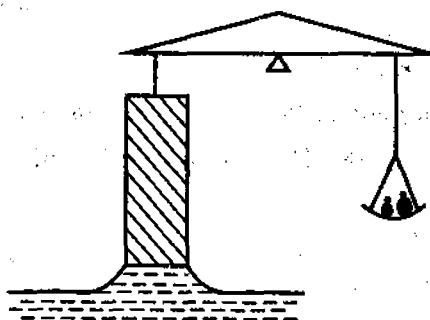
Như phương pháp kéo vòng, trong phương pháp này trọng lượng của bản mỏng (thủy tinh hay Platin) được nhúng trong chất lỏng cân bằng với lực gây nên do sức căng bề mặt tác dụng lên chu vi của đầu bản mỏng theo phương trình sau (ứng với góc dính ướt  $\theta = 0$ ):

$$w_{\text{tổng}} = w_{\text{bản}} + \sigma 2(x+y) \quad (2.26)$$

hay:

$$\Delta w = 2(x+y)\sigma$$

trong đó  $w_{\text{tổng}}$  - lượng cân chung toàn bộ;  $w_{\text{bản}}$  - khối lượng bản khi khô;  $x$ ,



Hình 2.13. Sơ đồ nguyên tắc cầu tạo dụng cụ đo sức căng bề mặt theo phương pháp Wilhelm L.

góc dính ướt khác không ( $\theta \neq 0$ ).

Phương pháp Wilhelm rất thuận tiện cho việc nghiên cứu sự hấp phụ trên bề mặt chất lỏng hay đơn lớp, tuy không cần hiệu chỉnh nhưng cũng có thể đạt độ chính xác đến 0,1%.

$y$  - chiều dài và rộng của đầu bản (chạm mặt chất lỏng). Nguyên tắc sơ đồ thực nghiệm như hình 2.13.

Ngày nay người ta thường dùng phương pháp nâng chất lỏng lên đến khi chạm bản. Bản mỏng được nối với cân điện có bộ phận tự ghi.

Công thức tổng quát hơn có dạng sau:

$$\sigma \cos \theta = \Delta w / 2(x+y) \quad (2.27)$$

trong đó  $\Delta w$  - sự biến đổi lượng cân của bản có nghĩa là lực tác dụng lên bản khi nó tiếp xúc với chất lỏng).

Phương trình thích hợp cho cả khi

## Chương 3

# SỰ HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI DUNG DỊCH LỎNG - KHÍ

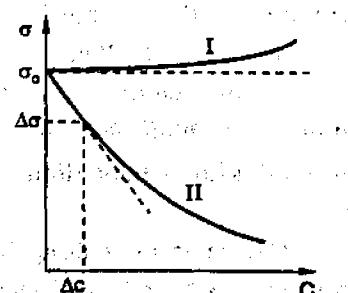
Chúng ta đều biết, tính chất của các hệ vi dị thể được đặc trưng không phải chỉ bởi thành phần của từng pha riêng rẽ, mà có thể nói chủ yếu xác định bởi thành phần của các lớp bề mặt  $n_i^*$  hay  $\Gamma_i = n_i^*/s$ , trong đó  $\Gamma_i$  là số đo sự biến đổi cấu tử ở lớp bề mặt tính cho một đơn vị bề mặt, hay còn gọi là thước đo sự hấp phụ, độ hấp phụ. Sự hấp phụ được đo bằng biến thiên của lượng chất bị hấp phụ (so với pha thể tích), - tính theo số mol ứng với một đơn vị bề mặt, biểu thị bằng  $\text{mol}/\text{cm}^2$  hay  $\text{mol}/\text{m}^2$ . Chúng ta tạm chia các hiện tượng hấp phụ thành một số phần khác nhau tương ứng với trạng thái của bề mặt phân chia pha. Ví dụ như sự hấp phụ trên bề mặt phân chia pha rắn - khí, rắn - lỏng v.v...

Trong chương này chủ yếu sẽ thảo luận đến các qui luật của hiện tượng hấp phụ xảy ra trên bề mặt phân chia pha lỏng - khí. Có thể nói đó là hệ thống đơn giản nhất, vì trong nhiều trường hợp trường lực từ phía pha khí là nhỏ, có thể bỏ qua.

### 3.1. CÁC CHẤT HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

Chương trước đã khảo sát sức căng bề mặt của hệ một cấu tử (chất lỏng nguyên chất). Đối với dung dịch - hệ ít nhất có hai cấu tử, tình hình sẽ phức tạp hơn do có hiện tượng hấp phụ. Dựa theo khả năng hấp phụ trên giới hạn lỏng - khí các chất tan được phân thành hai loại: chất hoạt động bề mặt và chất không hoạt động bề mặt.

Trên hình 3.1 biểu diễn sự phụ thuộc  $\sigma = f(c)$  của hai loại chất tan đó. Đối với



Hình 3.1. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt vào nồng độ cản bằng của các chất không hoạt động bề mặt (I) và hoạt động bề mặt (II)

trường hợp chất tan không hoạt động bề mặt (ký hiệu “không HĐBM”), khi nồng độ của nó trong dung dịch tăng lên thì  $\sigma$  cũng tăng, - tức là  $d\sigma/dc > 0$  và có độ hấp phụ âm  $\Gamma < 0$  (đường I).

Trường hợp đường I (H.3.1) nếu gọi  $C^s$ ,  $C^a$  là nồng độ chất tan ở lớp bề mặt và trong pha thể tích, thì  $C^s < C^a$ . Các chất không hoạt động bề mặt trong nước bao gồm: các chất điện ly vô cơ trong nước (axit bazơ, muối), các chất hữu cơ không hoạt động bề mặt có rất ít. Khi hòa tan vào nước các chất này phân ly thành những ion, đó là những phân tử phân cực mạnh hơn nước. Nếu lấy độ phân cực làm thước đo độ mạnh, yếu của trường lực phân tử, thì trong trường hợp này, ví dụ dung dịch NaCl trong nước, các ion  $Na^+$  hay  $Cl^-$  sẽ được kéo vào trong pha thể tích mạnh hơn các phân tử  $H_2O$ , do lực tương tác các ion  $Na^+$  với  $H_2O$  lớn hơn giữa  $H_2O-H_2O$  và ngoài ra cũng còn có lực Coulomb giữa  $Na^+$  và  $Cl^-$  nữa. Do vậy trên lớp bề mặt có ít ion chất điện ly hơn trong pha thể tích.

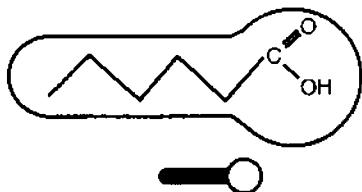
Đường II (H.3.1), mô tả sự phụ thuộc  $\sigma = f(C)$  của chất tan hoạt động bề mặt (HĐBM). Khi nồng độ chất tan tăng lên thì  $\sigma$  giảm xuống, - có nghĩa là  $d\sigma/dc < 0$  và  $\Gamma > 0$  (hấp phụ dương). Ví dụ, rượu hòa tan trong nước, các phân tử rượu nằm trên bề mặt bị kéo sâu vào pha thể tích yếu hơn các phân tử nước, do tác dụng giữa các phân tử nước với nhau mạnh hơn giữa các phân tử nước với rượu. Chính vì vậy, trên lớp bề mặt các phân tử rượu trở nên giàu hơn trong pha thể tích ( $C^s < C^a$ ).

Có thể dễ dàng nhận thấy rằng, trong khoảng c nhỏ  $\sigma$  giảm nhanh - đường II, trong lúc đó  $\sigma$  hầu như không khác mấy so với  $\sigma_0$  - theo đường I. Nguyên nhân có hiện tượng đó là do thể tích của lớp bề mặt thường bé so với thể tích pha lỏng, lượng nhỏ chất hoạt động bề mặt được chuyển từ thể tích đến lớp bề mặt (ở nồng độ c bé) có thể làm biến đổi thành phần ở đó rất lớn, do đó  $\sigma$  cũng biến đổi lớn (đường II). Ngược lại, đối với dung dịch chất không hoạt động bề mặt nồng độ trong lớp bề mặt còn nhỏ hơn nồng độ hòa tan vào dung dịch rất nhiều, - có nghĩa là khi c bé ở lớp bề mặt gần như chỉ có dung môi, cho nên  $\sigma$  gần bằng  $\sigma_0$  (qua đó có thể hiểu vì sao gọi là chất không hoạt động bề mặt mà không gọi là chất hoạt động bề mặt âm).

Các chất hoạt động bề mặt trong nước đa số là các hợp chất hữu cơ, như các axit, các muối của chúng, rượu, este, amin, axit amin, protit v.v... Các phân tử chất hoạt động bề mặt bao gồm 2 phần:

- Phân phân cực (thường chứa các nhóm:  $-COOH$ ,  $-CH_2OH$ ,  $-NH_3OH$ ) có mô men luồng cực lớn và dễ hydrat hóa, nên nhóm này làm cho chất hoạt động bề mặt có ái lực lớn với nước và bị kéo vào phía lớp nước.

- Nhóm không phân cực (gồm có gốc hydrocacbon) kỵ nước, nên bị đẩy đến pha không phân cực, - tức là nằm trên bề mặt phân chia pha lỏng - khí. Sự giảm năng lượng tự do bề mặt được thực hiện ở đây do sự có mặt của lớp đơn phân tử chất hoạt động bề mặt.



Biểu diễn phân tử chất HDBM (H.3.2): Vòng tròn biểu diễn nhóm phân cực, đoạn thẳng - gốc không phân cực.

**Hình 3.2. Biểu diễn chất hoạt động bề mặt**

### 3.2. PHƯƠNG TRÌNH HẤP PHỤ GIBBS. ĐỘ HOẠT ĐỘNG BỀ MẶT

#### I- Phương trình hấp phụ Gibbs J.W

Gibbs đã thiết lập mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt dung dịch và nồng độ chất hoạt động bề mặt trong dung dịch c, sức căng bề mặt σ trên giới hạn dung dịch lỏng - khí. Ở đây sẽ xét hàm Gibbs G (thể đẳng áp) trong hệ 2 cấu tử (gồm dung môi và chất tan). Như đã biết ở phần nhiệt động học, hàm G của hệ nhiều cấu tử khi T,P = const là  $G = \sum_i \mu_i dn_i$ .

Nếu có sự thay đổi ở bề mặt phân chia pha thì cần đưa thêm thừa số có liên quan: σs vào phương trình:

$$G = \sigma s + \sum_i \mu_i n_i \quad (3.1)$$

hay  $dG = \sigma ds + s d\sigma + \sum_i n_i dn_i + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.2)$

Mặt khác, từ phương trình cơ bản của nhiệt động học nếu có kể đến yếu tố biến đổi tính chất bề mặt:

$$dG = -SdT + vdp + \sigma ds + \sum_i \mu_i dn_i \quad (3.2a)$$

So sánh 2 phương trình (3.2) và (3.2a), giả định các đại lượng nhiệt động giống nhau và khảo sát trong điều kiện đẳng nhiệt và đẳng áp ( $dT = 0, dp = 0$ ), thu được phương trình sau:

$$s d\sigma + \sum_i n_i d\mu_i = 0 \quad (3.3)$$

Để sử dụng các thông số ứng với các tính chất bề mặt dùng ký hiệu (s). Vậy:

$$s d\sigma + \sum_i n_i^* d\mu_i = 0 \quad (3.3a)$$

(3.3a) là phương trình cơ bản của Gibbs đối với lớp bề mặt phân chia pha. Phương trình có dạng giống như phương trình Gibbs - Duhem viết cho pha

thể tích.

Đại lượng  $n_i^s$  phụ thuộc vào bề mặt phân chia pha s, cho nên khó dùng để so sánh với các hệ thống khác. Người ta thường chuyển nó sang đại lượng tuyệt đối: tính cho một đơn vị bề mặt  $\Gamma_i$  (như đã nói qua):

$$\frac{n_i^s}{s} = \Gamma_i \quad (3.4)$$

$\Gamma_i$  - là đại lượng tuyệt đối của sự hấp phụ Gibbs hay độ hấp phụ cấu tử i trên một đơn vị bề mặt.

Vậy từ phương trình (3.3a) có thể chuyển thành phương trình hấp phụ Gibbsn (chia 2 về phương trình cho S):

$$d\sigma = - \sum_i n_i^s / s d\mu_i = - \sum_i \Gamma_i d\mu_i \quad (3.5)$$

Khảo sát phương trình trên trong hai trường hợp:

- Sự hấp phụ hơi ở áp suất hơi bão hòa  $p_2$  (cấu tử 2) trên bề mặt chất lỏng (cấu tử 1), trong đó chúng không tan lẫn vào nhau như hydrocacbon (2) và nước (1) thì phương trình Gibbs có dạng:

$$-d\sigma = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.6)$$

Vì chất tan (2) không hòa tan trong dung môi (1) cho nên thế hóa của dung môi  $\mu_1$ , không thay đổi ( $d\mu_1 = 0$ ). Vậy, phương trình còn dạng:

$$-d\sigma = \Gamma_2 d\mu_2 \quad (3.7)$$

Nếu xem thế hóa của hơi (lý tưởng) có áp suất  $p_2$  là:

$\mu_2 = \mu_{2(T)}^0 + RT \ln p_2$  và  $d\mu_2 = RT d\ln p_2$  thì phương trình (3.7) chuyển thành:

$$\Gamma_2 = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p_2} \right) = -\frac{p_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial p_2} \right)_T$$

hay có dạng tổng quát:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{\partial \sigma}{\partial \ln p} = -\frac{P}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T \quad (3.8)$$

Vậy, nếu biết sự phụ thuộc  $\sigma$  của chất lỏng với áp suất hơi bão hòa p của cấu tử 2 trên chất lỏng 1, thì qua phương trình trên có thể xác định được độ hấp phụ của hơi cấu tử đó.

- Sự hấp phụ trên bề mặt pha lỏng một chất hòa tan trong chất lỏng đó. Ví dụ, rượu phân tử lượng thấp hòa tan trong nước. Trong trường hợp này  $\mu_1$  có thay đổi, song có thể sử dụng phương trình (3.6) với biểu thức rút gọn (3.7), nếu chọn vị trí trên bề mặt sao cho tại đó đại lượng hấp phụ dung môi là  $\Gamma_1 = 0$ . Điều này có thể thực hiện được khi chuyển bề mặt s về

phía pha 1 hay pha 2 cho đến khi độ dư dương (+) của cầu từ 1 theo một phía của bề mặt s được điều hòa bởi độ dư âm (-) theo phía bên kia. Vậy:

$$d\sigma = \Gamma_2^1 d\mu_2 \quad (3.9)$$

trong đó ký hiệu 1 (trên  $\Gamma_2^1$ ) chỉ rằng vị trí được chọn là trên bề mặt sao cho  $\Gamma_1 = 0$ . Gibbs đã chứng minh rằng điều kiện đó có thể thực hiện được với bất kỳ hệ thống nào, nếu biết được sự phân bố trên bề mặt.

Khi  $T = \text{const}$ ,  $d\mu_2 = RT d\ln a_2$  trong đó  $a_2$  - hoạt động của cầu từ 2 trong thể tích dung dịch, phương trình (3.9) chuyển thành:

$$\Gamma_2^1 = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial \ln a_2} \right)_T = -\frac{a_2}{RT} \left( \frac{\partial \sigma}{\partial a_2} \right)_T \quad (3.9a)$$

hay viết một cách tổng quát với qui ước nồng độ của chất tan (cầu từ 2) có thể không cần viết ký hiệu:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\sigma}{da}$$

Đối với dung dịch loãng dùng C thay cho hoạt độ a:

$$\Gamma \approx -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC} \quad (3.9b)$$

Phương trình hấp phụ Gibbs không những sử dụng trong trường hợp tính sự hấp phụ trên bề mặt lỏng - khí mà cho cả trường hợp lỏng - lỏng (không tan lẫn). McBain J.W. đã dùng dụng cụ đặc biệt cắt lớp bề mặt để đo và xác minh tính đúng đắn của phương trình.

## 2. Độ hoạt động bề mặt. Qui tắc Traube

Nhiệm vụ của Hóa keo khi nghiên cứu hiện tượng hấp phụ trước tiên phải xác định được sự phụ thuộc khả năng hấp phụ các chất đối với thành phần của nó, nhằm chọn được đại lượng thích hợp để đánh giá khả năng hấp phụ tốt. **Độ hoạt động bề mặt** là một trong số các đại lượng thuộc loại như vậy.

-  $\frac{d\sigma}{dC}$  hay  $\frac{d\sigma}{da}$  là **độ hoạt động bề mặt** hay còn gọi là **đại lượng Gibbs**.

Ký hiệu -  $\frac{d\sigma}{dC} = G^*$  (để kỷ niệm người ta sử dụng nó đầu tiên).  $G^*$  được sử dụng như là số đo độ hoạt động bề mặt (như đã dẫn giải ở phần 3.1).

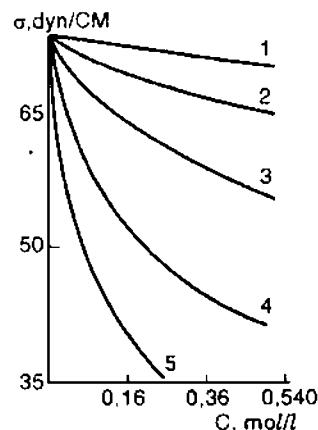
Từ phương trình (3.9a) cho thấy, cùng một khoảng nồng độ thì  $\Gamma$  tỉ lệ với  $G^*$ . Rất rõ ràng,  $G^*$  có quan hệ mật thiết với thành phần phân tử chất hòa tan. Ví dụ, đối với dung dịch nước  $G^*$  tăng lên khi độ phân cực giảm, các chất mà phân tử có chứa số lớn nhóm phân cực - giá trị  $G^*$  là nhỏ và trong một số trường hợp  $G^*$  gần bằng không, như khi hòa tan đường vào trong nước, σ hầu như không biến đổi.

Người ta nhận thấy, độ hoạt động bề mặt của các chất trong một dãy đồng đẳng biến đổi có qui luật. H.3.3 cho thấy, trong dãy đồng đẳng axit có  $2 \leq n_c \leq 6$  khi c tăng lên, sức căng bề mặt của acid mà trong phân tử có mạch cacbon dài hơn sẽ giảm nhanh hơn. Hiện tượng tương tự cũng có thể thấy ở các dãy đồng đẳng của rượu, amin và nhiều dãy đồng đẳng khác của chất HDBM.

Trên cơ sở thực nghiệm Duclaux và Traube tổng kết thành qui tắc, - thường gọi là *qui tắc Traube: Độ hoạt động bề mặt tăng lên 3 - 3,5 lần khi tăng chiều dài mạch cacbon lên một nhóm  $\text{CH}_2$*

Qui tắc Traube là cơ sở để tổng hợp chất hoạt động bề mặt có độ hoạt động bề mặt cao theo yêu cầu. Loại chất này, như đã nói, gồm hai phần: phần không phân cực có mạch cacbon dài và phần phân cực. Chính nhờ phần phân cực này của phân tử mà làm cho chất HDBM hòa tan được vào trong nước. Các chất như vậy ngày nay có giá trị thực tế rất lớn.

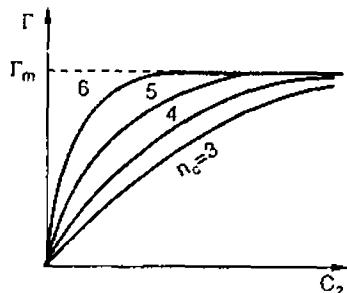
Bây giờ trở lại vấn đề chung đáng quan tâm hơn, đó là mối quan hệ giữa đại lượng và hoạt độ  $a$  (hay  $C$ , khi dung dịch loãng). Dựa trên cơ sở phân tích giản đồ  $\sigma$  -  $C$  (H.3.1) cũng có thể rõ được mối quan hệ phụ thuộc  $\Gamma$  -  $a$ . H.3.4 biểu diễn các đường đồng nhiệt hấp phụ được xây dựng theo phương trình (3.9) và qui tắc Traube. Giản đồ cho thấy: sự hấp phụ tăng tỉ lệ với sự tăng lên của chiều dài mạch cacbon trong dãy đồng đẳng và các đường đều đạt giá trị giới hạn  $\Gamma_m$  (- gọi là *độ hấp phụ giới hạn*) khi nồng độ chất tan đủ lớn. Ở khoảng nồng độ này các chất hoạt động bề mặt đã đủ bão hòa ở lớp bề mặt. Giản đồ còn cho thấy: sự đồng nhất của giá trị  $\Gamma_m$  đối với các chất có  $n_c = 3+6$  khi nồng độ  $C$  đủ lớn, hay nói một cách khác là, ở khoảng nồng độ đó trong 1 đơn vị bề mặt có chứa cùng một số phân tử chất HDBM có chiều dài phân tử khác nhau. Nhận xét đó thoạt tiên có thể làm chúng ta ngạc nhiên, song nếu nghiên cứu cấu tạo lớp HDBM trên ranh giới lỏng - khí sẽ rõ nguyên nhân. Langmuir J. cho rằng, khi bị hấp phụ nhóm phân cực của chất HDBM bị pha phân cực (nước) kéo mạnh về



**Hình 3.3. Các đường đồng nhiệt sức căng bề mặt của dãy đồng đẳng chất HDBM - axit hữu cơ**

1.  $\text{HCOOH}$
2.  $\text{CH}_3\text{COOH}$
3.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$
4.  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$
5.  $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{COOH}$

phía lớp nước, trong lúc đó góc không phân cực bị đẩy ra phía pha không phân cực, cho nên phân tử chất HDBM được phân bố thành một lớp phân tử.



**Hình 3.4.** Các đường đẳng nhiệt hấp phụ trên ranh giới dung dịch - khí của dãy đồng đẳng ở hình 3.3



**Hình 3.5.** Sự hình thành

lớp đơn phân tử

a. Nồng độ chất HDBM còn nhỏ

b. Nồng độ chất HDBM đủ lớn

Quá trình diễn ra sẽ làm giảm năng lượng bề mặt phân chia pha. Khi nồng độ C còn nhỏ (xa vùng bão hòa) mạch hydrocacbon bị đẩy về phía không khí và “boi” trên bề mặt nước (có thể bị ngã nghiêng do mạch hydrocacbon dẻo và khôi lượng riêng bé), còn nhóm phân cực nhúng trong nước (H.3.5a). Khi số phân tử chất HDBM tăng lên, mạch hydrocacbon bị dựng lên và sắp xếp dựng đứng song song nhau, vuông góc với mặt nước tạo thành màng xít chặt, - gọi là *màng ngưng tụ*. Giá trị  $\sigma$  lúc đó giảm cho đến bằng giá trị sức căng bề mặt của chất hoạt động bề mặt khi nó tồn tại ở trạng thái lỏng tiếp xúc với không khí.

Vậy, theo quan điểm tạo thành *màng ngưng tụ* đó có thể giải thích được sự đồng nhất giá trị  $\Gamma_m$  cho mọi chất trong dãy đồng đẳng. Các phân tử trong màng ngưng tụ chiếm cùng diện tích dù cho chúng có chiều dài mạch cacbon khác nhau, do chúng đều sắp xếp thẳng đứng với mặt nước.

### 3.3. PHƯƠNG TRÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT LANGMUIR J

#### 1- Phương trình Sirkopski

Ở phạm vi nồng độ các chất HDBM còn nhỏ, nằm trong khoảng quan hệ bậc nhất đối với sức căng bề mặt (đoạn đầu của các đường trên H.3.1, H.3.3) phương trình quan hệ có dạng:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = kC \quad (3.10)$$

trong đó  $\Delta\sigma$  - độ giảm sức căng bề mặt;  $\sigma_0$ ,  $\sigma$  - sức căng bề mặt của dung môi nguyên chất và dung dịch có nồng độ C; k - hằng số.

Khi nồng độ lớn sự phụ thuộc  $\Delta\sigma$  theo C tuân theo phương trình thực

nghiệm của Sitkopski.

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \sigma_0 Bl \ln \left( \frac{C}{A} + 1 \right) \quad (3.11)$$

trong đó  $B$  - hằng số ít phụ thuộc vào bản chất của chất hoạt động bề mặt và  $B_{20^\circ} = 0.2$ ;  $\frac{1}{A}$  - hằng số mao dẫn riêng, nó đặc trưng cho mỗi chất hoạt động bề mặt.

## 2. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của Langmuir trên bề mặt dung dịch lỏng - khí

Năm 1917 Langmuir dựa trên cơ sở động học của chất khí đã thiết lập phương trình đẳng nhiệt hấp phụ khí trên bề mặt phân chia pha rắn - khí, phương trình có thể sử dụng cho cả sự hấp phụ trên bề mặt lỏng - khí. Tác giả đã cho thấy, khi sử dụng phương trình Sitkopski dưới dạng vi phân có thể chuyển từ phương trình Gibbs sang phương trình Langmuir. Thực vậy, phương trình có thể viết dưới dạng sau:

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 Bl \ln \left( \frac{C}{A} + 1 \right) = \sigma_0 Bl \ln(C + A) - \sigma_0 B \ln A$$

và dạng vi phân:  $-d\sigma = \sigma_0 Bd l \ln(C + A) = \frac{\sigma_0 Bd C}{C + A}$

hay  $-\frac{d\sigma}{dC} = \frac{B\sigma_0}{A + C}$  (3.12)

Thay phương trình (3.12) vào phương trình Gibbs (3.9b):

$$\Gamma = \frac{C}{RT(A + C)} = \frac{B\sigma_0 \frac{1}{A} C}{\left(1 + \frac{1}{A} C\right)RT} \quad (3.13)$$

Khi  $T = \text{const}$  xét sự hấp phụ đối với chất HĐBM xác định, thì thấy các giá trị  $\frac{1}{A} = k_1$ ,  $\frac{B\sigma_0}{RT} = k_2$  đều là những hằng số. Vậy phương trình (3.13) được viết gọn lại như sau:

$$\Gamma = \frac{B\sigma_0}{RT} \cdot \frac{\frac{1}{A} C}{1 + \frac{1}{A} C} = \frac{k_2 k_1 C}{1 + k_1 C} \quad (3.13a)$$

Đây chính là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Rõ ràng có thể nhận thấy rằng, phương trình Sitkopski là dạng chuyển tiếp giữa phương trình Gibbs (thiết lập trên cơ sở nhiệt động học) và phương trình Langmuir (thiết lập trên cơ sở thuyết động học phân tử, - sẽ được xem xét kỹ ở chương sau). Đó có thể xem là một ví dụ điển hình về mối quan hệ chuyển tiếp giữa hai tính chất khác nhau của hệ trong lĩnh vực lý hóa nói chung.

Từ phương trình (3.13a) hay (3.13) có thể nhận xét được rằng:

- Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt còn bé  $C \ll A$  (hay  $k_1 C \ll 1$ ) thì phương trình có dạng  $\Gamma = k_1 k_2 C$ , - có nghĩa là  $\Gamma$  phụ thuộc tỉ lệ với nồng độ chất HDBM (thường quan sát thấy đoạn đầu của đường hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir)

- Khi nồng độ đủ lớn  $C \gg A$  (hay  $k_1 C \gg 1$ ), độ hấp phụ đạt giá trị tới hạn  $\Gamma_m = k_2 = \frac{B\sigma_0}{RT}$ .  $\Gamma_m$  có giá trị như nhau đối với mọi chất trong một dãy đồng đẳng và nói chung khác nhau không lớn đối với các chất HDBM thông thường (axít béo, rượu v.v...).

Vậy phương trình (3.13a) có thể biểu diễn tổng quát theo dạng sau:

$$\Gamma = \Gamma_m \frac{k_1 C}{1 + k_1 C} \quad (3.13b)$$

Để có thể tìm các hằng số trong phương trình người ta thường đưa phương trình (3.13b) về dạng phương trình đường thẳng bằng cách chia hai vế phương trình cho  $C$  và lấy nghịch đảo.

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_m k_1} + \frac{C}{\Gamma_m} \quad (3.13c)$$

Nếu từ các số liệu thực nghiệm theo  $\Gamma$  và  $C$  dựng đường thẳng trên các trục tọa độ  $\frac{C}{\Gamma}$  và  $C$ , thì có thể dễ dàng xác định các hằng số  $\Gamma_m$  và  $k_1$ .

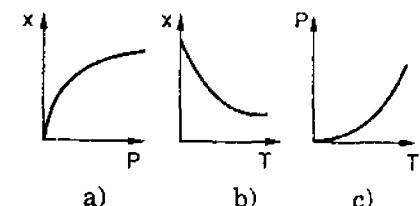
## SỰ HẤP PHỤ KHÍ VÀ HƠI TRÊN CHẤT HẤP PHỤ RẮN

Các quá trình hấp phụ (đặc biệt là xảy ra trên bề mặt phân chia pha rắn - khí) được sử dụng trong việc làm sạch các khí và hơi, tách các hỗn hợp có giá trị, xúc tác dị thể, phân tích các hỗn hợp bằng phương pháp sắc ký, nói chung được sử dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau, nên cần được chú trọng nghiên cứu kỹ.

Trong trường hợp này chất rắn mà ở trên bề mặt của nó xảy ra sự hấp phụ được gọi là *chất hấp phụ* và chất khí hay hơi bị thu hút và giữ trên bề mặt của chất hấp phụ được gọi là *chất bị hấp phụ*. Thường thì chất hấp phụ là những chất có nhiều lỗ xốp, các chất có độ phân tán cao với bề mặt riêng lớn. Khác với trường hợp đã khảo sát (trên bề mặt phân chia pha lỏng - khí), trên bề mặt chất rắn trường lực nội phân tử trở nên mạnh hơn. Do sự sắp xếp có trật tự (có qui luật) nên các thông số của mạng tinh thể thường có thể biết được, song khó khăn lớn nhất vẫn là sự thiếu hiểu biết một cách chính xác về bề mặt riêng  $S_0$  ( $\text{cm}^2/\text{g}$ ). Vì vậy, sự hấp phụ ở đây được đánh giá bằng lượng khí hay hơi (tính theo mol) bị hấp phụ trong một đơn vị khối lượng X ( $\text{mol/g}$ ). X tỉ lệ với  $\Gamma$ . Ngoài ra người ta còn hay sử dụng đại lượng thể tích ở điều kiện chuẩn  $v = X/22400$  ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ). Các giá trị X hay v có thể xác định bằng thực nghiệm (khác với bề mặt chất lỏng). Còn khó khăn khác nữa, đó là việc xác định trực tiếp sự biến đổi  $\sigma$ , song lại có khả năng khắc phục bằng cách xác định sự biến đổi năng lượng khác bằng thực nghiệm - đó là nhiệt hấp phụ  $q_h$ .

Vậy, trong trường hợp này bằng thực nghiệm có thể cho phép chúng ta xác định được hai đại lượng x và  $q_{hp}$ .

Độ hấp phụ x là một hàm của hai thông số  $x = f(P, T)$ . Trên giản đồ hấp



**Hình 4.1. Đường đẳng nhiệt (a),  
đường đẳng áp (b),  
đường đẳng lượng (c)**

phụ thường biểu diễn theo các đường đẳng nhiệt  $T = \text{const}$  (H.4.1a), đẳng áp  $p = \text{const}$  (H.4.1b) và đẳng lượng  $x = \text{const}$  (H.4.1c).

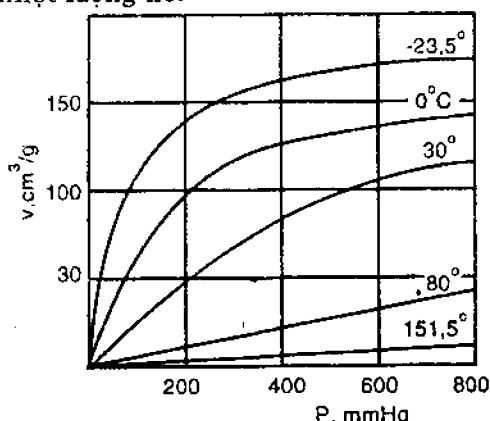
Nếu dựa vào bản chất tương tác giữa chất bị hấp phụ và chất hấp phụ có thể phân thành hai loại hấp phụ vật lý và hóa học.

Song song với sự hấp phụ là quá trình đặc trưng diễn ra trên bề mặt, có thể còn xảy ra *sự hấp phụ khí hơi* hay hơi trong toàn thể tích của vật rắn (ví dụ, như sự hấp phụ  $H_2$  bởi Pd). Về cơ bản mà nói, sự hấp phụ không có quan hệ gì đối với các quá trình Hóa keo, nhưng trong các thí nghiệm hấp phụ khi quan sát sự thu hút khí chất rắn trong nhiều trường hợp chúng ta không thể phân biệt rõ được hai quá trình riêng biệt đó. Khi cơ chế quá trình không rõ hay đồng thời diễn ra các quá trình hấp thụ và hấp phụ đồng thời người ta sử dụng thuật ngữ chung - *sự hấp phụ*.

## 4.1 HẤP PHỤ VẬT LÝ VÀ HÓA HỌC

### 1. Nhiệt hấp phụ

Trong sự hấp phụ dù xảy ra dưới hình thức nào chúng cũng đều không khác nhau về phương diện nhiệt động. Khi xảy ra sự hấp phụ, khí hoặc bị giữ cố định hay chúng chỉ di động theo hai chiều (trên mặt phẳng) - tức là khí bị chuyển từ trạng thái có xác suất nhiệt động lớn (chuyển động tự do trong không gian) sang trạng thái có xác suất nhiệt động nhỏ hơn. Cho nên, quá trình hấp phụ làm cho entropy giảm xuống. Đồng thời, quá trình hấp phụ (như đã biết) làm giảm năng lượng tự do của hệ, vậy từ phương trình nhiệt động:  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  có thể thấy  $\Delta H$  là âm ( $\Delta H < 0$ ), có nghĩa là, tất cả các quá trình hấp phụ là *tỏa nhiệt*. Độ hấp phụ tăng lên khi nhiệt độ giảm xuống (H.4.2). Nhiệt hấp phụ ( $\Delta H$  hay  $q_{hp}$ ) có thể đo bằng các phương pháp nhiệt lượng kế.



**Hình 4.2. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ ở các nhiệt độ khác nhau:** 151,5°C; 80°C; 30°C; 0°C; -23,5°C (sự phụ thuộc  $v - p$  của khí bị hấp phụ)

- **Nhiệt lượng kế** (nhiệt lượng tூa ra do quá trình hấp phụ së) được xác định một cách gián tiếp qua lượng nước đá biến thành nước (dạng lỏng) ở  $T = \text{const}$ .

- **Nhiệt lượng kế đoạn nhiệt**: nhiệt lượng thoát ra do hấp phụ được xác định sự **tăng** nhiệt độ của nhiệt lượng kế.

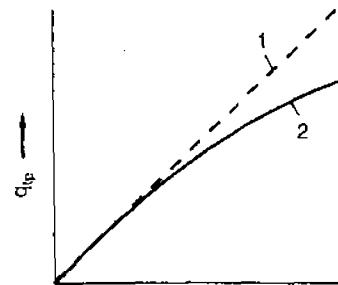
Thường sử dụng hai cách biểu diễn nhiệt hấp phụ.

**a- Nhiệt hấp phụ tích phân**  $q_{tp}$ , - nhiệt lượng thoát ra khi hấp phụ tính cho 1 gam chất hấp phụ.

$$q_{tp} = \frac{q}{m} \quad (4.1)$$

trong đó  $q$  - tổng lượng nhiệt thoát ra khi hấp phụ (cal),  $m$  - khối lượng chất hấp phụ (g),  $q_{tp}$  - được biểu diễn theo đơn vị cal/g (chất hấp phụ).

Hình 4.3 biểu diễn sự phụ thuộc đối với lượng chất bị hấp phụ  $x$  (độ hấp phụ). Lúc mới bắt đầu, quá trình hấp phụ diễn ra trên các trung tâm hoạt động nhất, - có nhiệt hấp phụ cực đại. ( $q_{tp}$  tỉ lệ thuận với  $x$ , theo đường 1), cuối quá trình diễn ra ở cả những trung tâm kém hoạt động hơn và nhiệt hấp phụ thoát ra tương đối nhỏ (nhỏ hơn quá trình mới bắt đầu xảy ra sự hấp phụ), đường 2 thấp hơn đường 1.



**Hình 4.3. Quan hệ giữa nhiệt hấp phụ tích phân  $q_{tp}$  và độ hấp phụ  $x$**

1. Đường tỉ lệ  $q_{tp} - x$ ;

2. Đường thực nghiệm  $q_{tp} - x$

**b- Nhiệt hấp phụ vi phân**

Giả thiết rằng ở tại thời điểm nào đó trên bề mặt hấp phụ được  $n$  mol chất bị hấp phụ và thoát ra  $q_{cal}$ . Nếu ở cùng nhiệt độ, bề mặt hấp phụ thêm  $d n$  mol chất bị hấp phụ và giải phóng  $d q$  cal. Vậy, nhiệt hấp phụ vi phân sẽ là:

$$q_{vp} = \left( \frac{\partial q}{\partial n} \right)_T \quad (4.2)$$

Từ đó có thể nói, nhiệt hấp phụ vi phân là lượng nhiệt thoát ra khi hấp phụ thêm một lượng nhỏ chất bị hấp phụ và qui về ứng với 1 mol.

Đơn vị của nhiệt hấp phụ vi phân là cal/mol (chất bị hấp phụ)

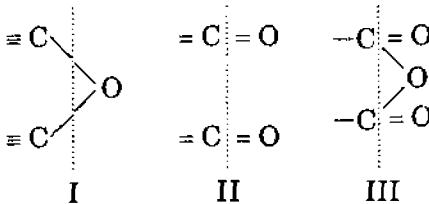
Nhiệt hấp phụ vi phân giảm theo quá trình vì các phân tử của chất bị hấp phụ lần lượt hấp phụ các trung tâm hoạt động nhất rồi đến các trung tâm kém hoạt động hơn trên bề mặt.

Việc nghiên cứu nhiệt hấp phụ các chất khí khác nhau trên các loại bề mặt khác nhau có ý nghĩa lớn, giúp chúng ta hiểu được bản chất của các quá trình hấp phụ và các hiện tượng xúc tác dị thể cũng như giải quyết hàng loạt nhiệm vụ do thực tế đặt ra. Ví dụ như, chọn xúc tác.

## 2. Hấp phụ vật lý và hóa học

Các loại lực tương tác trong sự hấp phụ của khí hay hơi trên bề mặt chất rắn có thể phân thành lực Van der Waals và lực hóa học (lực tạo liên kết ion, đồng hóa trị và phổi trị). Trên cơ sở đặc trưng của tương tác đó tương ứng có hai loại hấp phụ: vật lý và hóa học. Tuy vậy cũng cần thấy giữa hai loại hấp phụ này không có ranh giới rõ rệt. Ví dụ, một chất khí A bị hấp phụ trên chất hấp phụ B, thì có thể ở điều kiện này quá trình mang tính chất vật lý và ở điều kiện khác sự hấp phụ đó mang tính chất hóa học. Thông thường các chất bị hấp phụ trên bề mặt do các lực vật lý và sau đó liên kết với chất hấp phụ bởi các lực hóa học.

Sự khác biệt rõ rệt giữa hai loại hấp phụ này biểu hiện rõ ở các điểm sau: sự hấp phụ vật lý hoàn toàn thuận nghịch và ít có tính chọn lọc, nhiệt hấp phụ vật lý  $q_{tp}$  thường vào khoảng 2 - 10 kcal/mol, - có nghĩa là vào cỡ nhiệt ngưng tụ, trường hợp này chất bị hấp phụ tạo thành nhiều lớp trên mặt chất hấp phụ. Trái lại, hấp phụ hóa học xảy ra do tương tác rất đặc thù của liên kết hóa học, nên quá trình là không thuận nghịch, có tính chọn lọc cao. Nhiệt hấp phụ loại này vào cỡ 10 - 200 kcal/mol (vào cỡ giá trị nhiệt phản ứng). Ví dụ, hóa hấp phụ trên than. Trong quá trình đó, do kết quả oxy hóa các nguyên tử cacbon trên bề mặt có thể tồn tại các loại liên kết sau tùy điều kiện khác nhau:



Màng hóa hấp phụ vững chắc trên bề mặt làm ngan oxy thẩm vào sâu trong pha rắn. Cũng như phản ứng hóa học, quá trình hấp phụ hóa học cũng cần năng lượng hoạt hóa  $E$ . Nếu tốc độ quá trình là  $w = \frac{dx}{dt}$ , mà  $k$  là hằng số hấp phụ thì giá trị  $k$  được biểu diễn theo phương trình sau:

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (4.3)$$

Đường biểu diễn thế năng của các dạng hấp phụ (H.4.4) cho thấy: Giai đoạn đầu, khi khoảng cách giữa các phân tử chất bị hấp phụ và bề mặt chất hấp phụ còn xa ( $r$  lớn), quá trình sẽ diễn ra nhanh. Giai đoạn này được biểu diễn bằng đường v/c với tốc độ  $w$  lớn,  $E = 0$ . Giai đoạn sau, khi  $r$

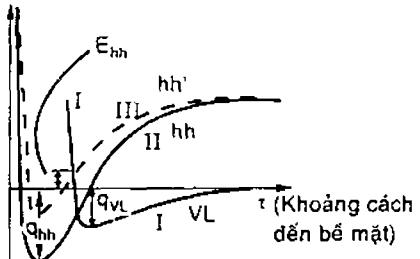
nhỏ, quá trình diễn ra chậm. Giai đoạn này được biểu diễn bởi đường  $hh$ . Sự chuyển từ đường  $vl$  sang đường  $hh$  không có hàng rào năng lượng ( $u \leq 0$ ), ứng với điều kiện bề mặt chất hấp phụ còn trống. Nếu tiếp sau đó bề mặt bị phủ một phần (ví dụ che khoảng 80%), để chuyển từ đường  $vl$  sang  $hh$  cần vượt qua hàng rào năng lượng hoạt hóa  $E$ .

Giữa nhiệt độ và hàng rào năng lượng phải vượt qua khi hấp phụ có liên quan mật thiết với nhau (H.4.5), lúc  $T$  còn thấp ( $E \gg RT$ ) tốc độ hấp phụ hóa học còn nhỏ (theo phương trình (4.3)) và hấp phụ vật lý diễn ra là chủ yếu - đường I (H.4.5), khi  $T$  lớn - hấp phụ là hóa học (đường II). Ở  $T$  trung bình diễn ra giai đoạn hấp phụ chuyển tiếp của hai loại trên (đường III).

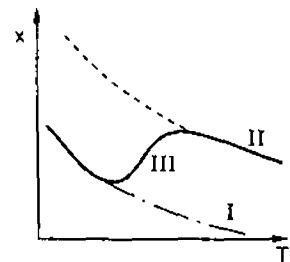
Sự hấp phụ vật lý cũng như hóa học, có một vai trò rất lớn trong phản ứng xúc tác dị thể, vì thường trên bề mặt xúc tác các khí tác dụng với nhau với tốc độ lớn. Có quan điểm cho rằng, do chất hấp phụ (ở đây đồng thời cũng là chất xúc tác) qui tụ và định hướng một hay hai cấu tử tham gia phản ứng trên bề mặt của nó và thúc đẩy sự tiến triển của phản ứng. Sự xúc tiến ở đây có thể do các lực bề mặt, các lực này đã gây ra được sự phân ly các phân tử thành những phân tử có khả năng phản ứng lớn hoặc do làm yếu các liên kết giữa các nguyên tử trong phân tử cũ.

## 4.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP THỰC NGHIỆM NGHIÊN CỨU SỰ HẤP PHỤ KHÍ

Trước khi bắt đầu nghiên cứu các thuyết hấp phụ chất khí trên bề mặt chất hấp phụ rắn chúng ta điểm qua một số phương pháp thực nghiệm thông dụng dùng nghiên cứu sự hấp phụ.



**Hình 4.4.** Các đường thể năng ( $u$ ) đổi với sự hấp phụ vật lý ( $vl$ ) và hóa học: khi bề mặt còn trống ( $hh$ ) và khi bị che một phần ( $hh'$ );  
 $r$  – khoảng cách giữa phân tử chất bị hấp phụ với bề mặt chất hấp phụ



**Hình 4.5.** Đẳng áp hấp phụ ở vùng chuyển từ hấp phụ vật lý sang hấp phụ hóa học

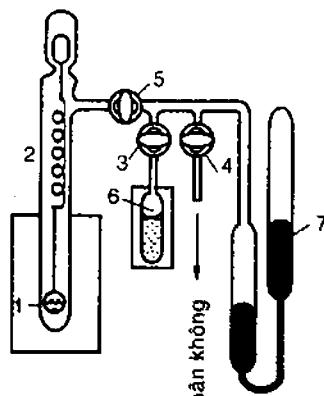
## 1. Phương pháp trọng lượng

Dựa trên cơ sở cân chất hấp phụ trước và sau khi cho tiếp xúc với chất bị hấp phụ (H.4.6).

Chất hấp phụ được cho vào cân vi lượng làm bằng dây xoắn sợi thủy tinh thạch anh, gắn trong hệ thống kín. Sau khi hệ thống thông với khí hay chất lỏng cần hấp phụ, xác định độ tăng trọng lượng ứng với thời điểm quá trình đạt cân bằng. Để xác định độ kéo căng dây thạch anh, ngày nay người ta dùng kính hiển vi đo vạch hay dụng cụ cảm ứng của trường điện từ v.v... (độ nhạy của các loại cân đó có thể đạt đến  $10^{-8}$  g).

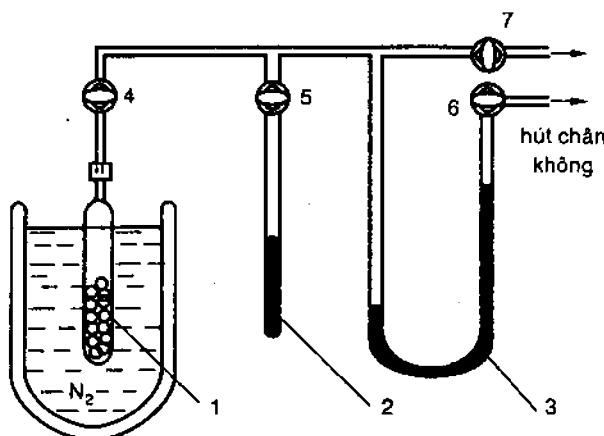
## 2. Phương pháp thể tích

Chất lỏng dùng cho hấp phụ được chứa trong microburet. Khi cho hấp phụ, chất lỏng đó bay hơi và bị chất hấp phụ hấp phụ. Lượng chất lỏng bị hấp phụ bằng lượng chất lỏng ban đầu trừ đi lượng chất lỏng còn ở buret sau khi hấp phụ và lượng hơi còn lại trong hệ thống (qui về lượng lỏng tương ứng), không gian của hệ thống đó cần được xác định trước bằng cách sử dụng khí He (là khí ít bị hấp phụ). Cấu tạo của hệ thống được mô tả trên H.4.7.



Hình 4.6. Cân hấp phụ  
McBain I.W., Bakt A.M

1. đĩa cân có chứa chất hấp phụ;
2. dây xoắn bằng thạch anh;
- 3, 4, 5. các van;
6. ampul chứa chất lỏng bị hấp phụ (hay dùng bình chứa khí);
7. áp kế.



Hình 4.7. Dụng cụ đo hấp phụ khí theo phương pháp  
thể tích ở  $-196^{\circ}\text{C}$

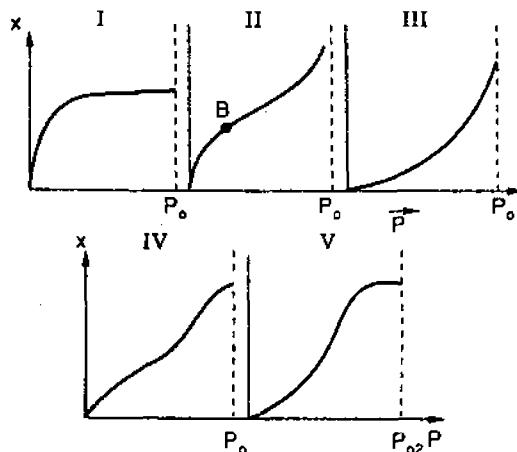
1. ampul chứa chất hấp phụ;
2. buret chứa chất lỏng (sẽ là chất bị hấp phụ);
3. áp kế;
- 4, 5, 6, 7. các van.

Ngày nay, thành tựu tạo độ siêu chân không được ứng dụng rộng rãi không những trong quang phổ, nhiễu xạ nghiên cứu bề mặt mà còn dùng trong nghiên cứu hấp phụ trên bề mặt chất tinh khiết.

### 4.3. CÁC PHƯƠNG TRÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT

Dựa vào kết quả phân tích các số liệu thực nghiệm Brunauer S. chia thành 5 dạng đường hấp phụ đẳng nhiệt quan trọng nhất, như biểu diễn trên H.4.8.

Trường hợp I, hấp phụ là đơn lớp, tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir J. Có thể nói, đây là loại hấp phụ hóa học ở áp suất thấp hơn  $p^*$  ( $-p^*$  là áp suất hơi bão hòa của chất lỏng), gần giá trị  $p^*$  độ hấp phụ gần như không tăng. Đường đẳng nhiệt II thường thấy trong sự hấp phụ vật lý có tạo thành nhiều lớp phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ rắn. Điểm B được xem là giới hạn của sự che phủ một lớp với nhiều lớp trên bề mặt. Đường III ít gặp, nó đặc trưng cho sự hấp phụ mà nhiệt hấp phụ của nó là bằng hay thấp hơn nhiệt ngưng tụ của chất bị hấp phụ. Dạng các đường IV và V tương ứng với sự hấp phụ dạng II và III có kèm theo ngưng tụ mao quản, nó đặc trưng cho hệ hấp phụ trên các vật thể xốp. Các số liệu thực nghiệm thu được đó cho thấy nhiệm vụ rất phức tạp của lý thuyết trong việc giải thích cũng như tìm các qui luật chung của sự hấp phụ.



Hình 4.8. Năm loại đường hấp phụ đẳng nhiệt theo Brunauer S

#### 1. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich

Để mô tả dạng nhánh đường Parabol của đường đẳng nhiệt hấp phụ (H.4.8,) Freundlich H. đưa ra phương trình thực nghiệm:

$$x = bp^{1/n} \quad (4.4)$$

trong đó  $x$  - độ hấp phụ;  $p$  - áp suất khí cân bằng trên chất hấp phụ;  $b$  và  $n$

là các hằng số. Dạng đường thẳng rút ra từ phương trình (4.4):

$$\lg x = \lg b + \frac{1}{n} \log p \quad (4.5)$$

Nếu dựa vào số liệu thực nghiệm dựng đồ thị với trục tung là  $\lg x$  và trục hoành là  $\lg p$  thì có thể tìm được các hằng số  $b$  và  $\frac{1}{n}$  một cách dễ dàng.

Thực nghiệm cho thấy  $\frac{1}{n}$  có giá trị khoảng 0,2 - 1 trong hấp phụ khí - rắn (Trong trường hợp lỏng - rắn thì vào khoảng 0,1 - 0,5) và phương trình Freundlich chỉ thích hợp ở khoảng áp suất trung bình. Dạng phương trình cũng có thể sử dụng trong trường hợp hấp phụ các chất trên bề mặt phân chia pha lỏng - rắn (lúc đó áp suất  $p$  được thay bằng nồng độ C).

## 2. Phương trình Langmuir

Để có thể hiểu rõ được cơ sở phát triển các thuyết hấp phụ hiện đại chúng ta trước hết xem xét thuyết hấp phụ cổ điển được đưa ra từ đầu thế kỷ 20, - thuyết hấp phụ Langmuir.

Năm 1915 Langmuir đưa ra thuyết hấp phụ đơn phân tử của khí trên chất hấp phụ rắn. Chúng ta đã có dịp gặp phương trình dãng nhiệt hấp phụ Langmuir, khi nghiên cứu sự hấp phụ trên bề mặt phân chia pha lỏng - khí (chương 3). Song, bước đầu chỉ mới giới thiệu mối tương quan chuyển tiếp từ phương trình khác trong sự hấp phụ các chất từ dung dịch. Ở đây sẽ nhìn nhận vấn đề trên cơ sở động học của chất khí.

Theo Langmuir trên bề mặt chất hấp phụ có trường lực hóa trị chưa bão hòa, vì vậy có khả năng hấp phụ các phân tử chất bị hấp phụ ở những vị trí này (trung tâm hấp phụ). Lực hấp phụ (theo Langmuir) có bán kính tác dụng nhỏ, là lực có bản chất gần với lực hóa học, nên mỗi trung tâm chỉ giữ được một phân tử chất bị hấp phụ và trên bề mặt tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ. Các phân tử chất bị hấp phụ này chỉ tương tác với bề mặt chất hấp phụ mà không tương tác và ảnh hưởng đến các phân tử khác.

Để thiết lập phương trình hấp phụ, Langmuir đưa ra các giả định sau:

- Các chất bị hấp phụ hình thành một lớp phân tử.
- Năng lượng hấp phụ các phân tử là đồng nhất (bề mặt đồng nhất).
- Sự hấp phụ là thuận nghịch: các phân tử chất bị hấp phụ bị dứt ra khỏi bề mặt hấp phụ và chuyển vào pha khí, trung tâm hấp phụ vừa được giải phóng đó lại có thể hấp phụ phân tử chất bị hấp phụ trong thể tích khí.

Tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ với nhau có thể bỏ qua.

Nếu xem rằng, trên bề mặt chất hấp phụ có số vị trí (hay trung tâm)

hấp phụ xác định  $S$ , phần bị chiếm bởi các phân tử chất bị hấp phụ là  $S_1$ , còn lại  $S_0 = S - S_1$  là còn trống (tự do). Vậy tốc độ giải hấp phụ (phản hấp phụ) là: tỉ lệ với bề mặt bị che phủ và mức độ hoạt động của quá trình giải hấp phụ, - tức là tỉ lệ thuận với đại lượng năng lượng  $e^{-E'/RT}$ , trong đó  $E'$  - năng lượng hoạt hóa của sự giải hấp phụ. Còn tốc độ hấp phụ phụ thuộc vào bề mặt còn trống, áp suất khí (hay hơi) trên bề mặt chất hấp phụ, mức độ hoạt động của quá trình hấp phụ - theo đại lượng  $e^{-E/RT}$ , trong đó  $E$  - năng lượng hoạt hóa của quá trình hấp phụ.

Vậy, khi quá trình hấp phụ đạt cân bằng, sẽ có:

$$k_{o_2} P(S - S_1) e^{-E/RT} = k_{o_1} S_1 e^{-E'/RT} \quad (4.6)$$

trong đó  $k_{o_1}, k_{o_2}$  là các hằng số tỉ lệ, có thể biểu diễn thành dạng sau:

$$P = \frac{S_1}{S - S_1} \frac{k_{o_1}}{k_{o_2}} e^{q/RT} \quad (4.7)$$

Ở đây  $q = E - E'$  là nhiệt hấp phụ. Theo giả định của Langmuir thì nhiệt hấp phụ không phụ thuộc vào mức độ che phủ bề mặt. Nếu gọi  $\theta = \frac{S_1}{S}$

là tỉ số bề mặt bị che phủ bởi chất bị hấp phụ và đặt  $\frac{k_{o_1}}{k_{o_2}} e^{q/RT} = \frac{1}{K}$  trong

đó  $K$  - hằng số, nó phụ thuộc vào nhiệt độ, nhưng không phụ thuộc vào mức độ che phủ bề mặt. Phương trình (4.7) có thể chuyển thành:

$$\theta = \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (4.8)$$

Thay  $\theta = \frac{v}{v_m}$  (hay  $\frac{x}{x_m}$ , vì chúng đều tỉ lệ với nhau), trong đó  $v$  và  $v_m$

là thể tích khí bị hấp phụ cân bằng ứng với áp suất  $p$  xác định và thể tích khí phủ kín một lớp bề mặt ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), vậy phương trình (4.8) có các dạng tương ứng.

$$v = v_m \frac{Kp}{1 + Kp} \quad (4.9)$$

hay  $x = x_m \frac{Kp}{1 + Kp}$

(4.8) và (4.9) là các dạng cơ bản của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Để tiện cho việc xử lý các số liệu thực nghiệm, chia hai về phương trình (4.9) cho  $p$  và lấy nghịch đảo, sẽ thu được phương trình sau:

$$\frac{p}{v} = \frac{1}{Kv_m} + \frac{p}{v_m} \quad (4.9a)$$

hay  $\frac{P}{x} = \frac{1}{Kx_m} + \frac{p}{x_m}$

Đó là các dạng phương trình đường thẳng. Nếu từ các số liệu thực nghiệm dựng đồ thị  $\frac{P}{v} = f(p)$  (hay  $\frac{P}{x} = f(p)$ ) thì có thể dễ dàng xác định được giá trị K và  $V_m$  (hay  $x_m$ ). Ví dụ đường thẳng của sự hấp phụ đẳng nhiệt benzen trên muội than (H.4.9).

Từ giá trị đó có thể tính được bề mặt riêng của chất hấp phụ theo phương trình (4.10):

$$S_o = \frac{V_m N A_o}{V_0} \quad (4.10)$$

trong đó  $A_o$  - bề mặt chiếm bởi một phân tử chất bị hấp phụ ở lớp đơn phân tử,  $V_0$  - thể tích của 1 mol khí ở điều kiện chuẩn (22,400). N - số Avogadro. Vậy khi biết A,  $V_m$  thì tính được  $S_o$ .

Phân tích phương trình (4.9) có thể thấy, khi áp suất còn bé ( $1 + Kp \approx 1$ ) lượng khí bị hấp phụ tỉ lệ thuận với áp suất

$$v = v_m Kp \quad (4.11)$$

khi áp suất đạt giá trị đủ lớn, đường hấp phụ tiến đến giá trị giới hạn

$$v \rightarrow v_m \quad (4.11a)$$

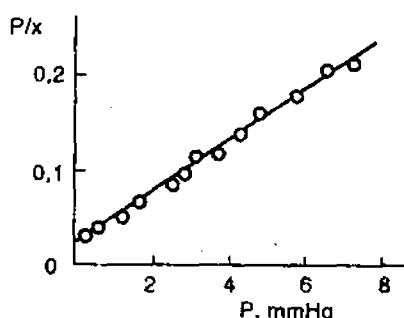
Vì  $1 + Kp \approx Kp$

Để xem xét và đánh giá một thuyết hấp phụ theo Brunauer S. cần phải dựa theo ba tiêu chuẩn tổng quát sau:

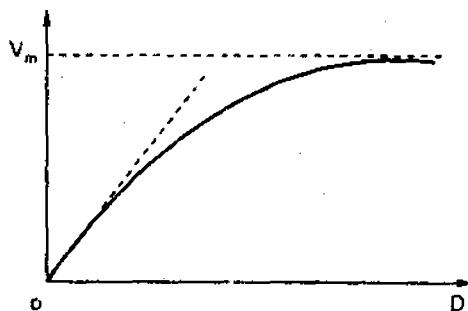
- Phương trình phản ánh đúng đặc trưng  $x(p)$  từ thực nghiệm.
- Tính các giá trị hằng số hoàn toàn đúng.
- Lý thuyết cần phản ánh đúng sự phụ thuộc của hấp phụ đối với nhiệt độ.

Nếu kiểm tra phương trình

Langmuir theo những tiêu chuẩn đó, có thể thấy rằng: Trước hết phải nói, phương trình Langmuir phản ánh khá trung thực cho trường hợp (H.4.8)



Hình 4.9. Đường hấp phụ đẳng nhiệt benzen trên muội than ở 20°C



Hình 4.10. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

hay cả khi  $p < p_B$  ở (H.4.8 II). Song nhiều trường hợp khác, khi  $p$  có giá trị lớn phương trình không thích hợp (như với các đường III, IV, V H.4.8). Mỗi quan hệ phụ thuộc  $\frac{P}{V} = f(P)$  (theo phương trình 4.9a) khi  $p$  còn nhỏ là theo qui luật đường thẳng, nhưng khi  $p$  tăng đến giá trị đủ lớn thì qui luật đó bị phá.

Căn cứ các tiêu chuẩn thứ 2 thì có thể thấy các giá trị hằng số  $K$  và  $v_m$  tính toán theo quan điểm động học của Langmuir (trong phạm vi giáo trình này không trình bày), so với các giá trị thu được từ thực nghiệm theo quan hệ  $\frac{P}{V} = f(p)$  có sai khác nhau khoảng 3 - 30%. Ngoài ra còn có sự không trùng hợp giữa tính toán và thực nghiệm  $v_m$  trong các quá trình đẳng nhiệt khác nhau (theo tiêu chuẩn 3). Langmuir còn đưa ra giả thiết về năng lượng không đồng nhất của các trung tâm hoạt động và sự hấp phụ diễn ra ở các trung tâm hoạt động mà không phải trên mọi vị trí còn trống. Theo quan điểm hiện đại thì khái niệm này của Langmuir là hoàn toàn phù hợp. Song, sự thực trong phạm vi của thuyết quan điểm này chưa được sử dụng có hiệu quả để rút ra phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

Thuyết hấp phụ của Langmuir chưa thật hoàn chỉnh đối với việc mô tả sự hấp phụ trên ranh giới rắn - khí (khác với tình hình trong trường hợp hấp phụ dung dịch - khí). Nhưng phương diện đáng quan tâm nhất vẫn là ở chỗ, nó được xem là cơ sở cần thiết để hiểu rõ tất cả các thuyết khác được đề xuất sau đó. Thực tế phương trình Langmuir cho phép giải quyết được nhiều trường hợp có tính chất gần đúng nhưng lại khá chính xác đối với nhiều mục đích thực tế và lý thuyết. Do vậy thuyết hấp phụ Langmuir không bị mất giá trị to lớn của mình trong lĩnh vực hấp phụ.

### 3. Sự hấp phụ đa lớp. Thuyết BET

#### a- Phương trình hấp phụ BET

Như chúng ta đều biết, bức tranh về sự hấp phụ là phức tạp, thuyết hấp phụ Langmuir chỉ hoàn toàn thích ứng trong một số trường hợp. Thuyết hấp phụ BET (do Brunauer S., Emmett P.H, Teller E. đề xuất) được xem là thuyết đầu tiên thành công mô tả quá trình đẳng nhiệt hấp phụ, nó được sử dụng rộng rãi trong thực tế để xác định lượng chất bị hấp phụ (ở điều kiện  $p$  và  $T$  xác định) cũng như xác định bề mặt riêng của chất hấp phụ  $S_0$ . Xuất phát điểm của thuyết BET, cũng như thuyết của Polany<sup>(\*)</sup> đều dựa trên cơ sở của thuyết Langmuir. Thuyết hấp phụ BET dựa theo các

---

<sup>(\*)</sup> Theo Polany hấp phụ tạo thành nhiều lớp phân tử do lực Van der Waals và trường lực hấp phụ trong giáo trình này không thảo luận riêng thuyết Polany.

quan điểm sau:

- Hấp phụ vật lý tạo thành nhiều lớp phân tử.
- Lớp đầu tiên của chất bị hấp phụ được hình thành do kết quả tương tác của lực Van der Waals giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. Nhiệt hấp phụ của lớp này là  $q_1$ . Các lớp tiếp theo được hình thành do sự ngưng tụ của các phân tử hơi “lạnh”, tương ứng quá trình này có hiệu ứng nhiệt  $q_n$ <sup>(\*)</sup> (thấp hơn nhiệt ngưng tụ một ít).
- 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 được tìm ra có dạng sau:

$$v = \frac{v_m cp / p_o}{(1 - p/p_o)(1 + cp/p_o - p/p_o)} \quad (4.12)$$

hay  $v = \frac{v_m cp}{(p_o - p)[1 + (c - 1)p/p_o]} \quad (4.12a)$

trong đó  $p_o$  - áp suất hơi bão hòa của khí;  $v$  - thể tích khí bị hấp phụ ở áp suất  $p$ ;  $v_m$  - thể tích khí bị hấp phụ trong lớp đơn phân tử;  $c$  - thừa số năng lượng  $c \approx e^{-(q_n - q_1)/RT}$

Nếu đặt  $x = \frac{p}{p_o}$ , phương trình (4.12) có dạng.

$$v = \frac{v_m cx}{(1 - x)(1 + cx - x)} \quad (4.12b)$$

### b- Tính chất phương trình BET

Phương trình BET (năm 1938) dựa trên cơ sở thuyết hấp phụ, dần dần được xem là phương trình đáng tin cậy nhất để sử dụng xác định bề mặt riêng  $S_o$  theo các số liệu thực nghiệm về hấp phụ. Phương trình thường dùng dưới dạng tiện lợi để xử lý các số liệu thực nghiệm:

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_o}{p_o - p} = \frac{p_o}{v_m c} + \frac{c - 1}{v_m c} p \quad (4.13)$$

hay  $\frac{x}{v(1 - x)} = \frac{1}{cv_m} + \frac{(c - 1)x}{cv_m} \quad (4.13a)$

Đó là các dạng phương trình đường thẳng nếu xét sự phụ thuộc:

$$\frac{p}{v} \cdot \frac{p_o}{p_o - p} = f(p) \quad \left( \text{hay } \frac{x}{v(1 - x)} = f(x) \right)$$

Từ số liệu thực nghiệm có thể xác định được  $v_m$ ,  $c$  và từ đó có thể tính được bề mặt riêng của chất hấp phụ cần nghiên cứu theo phương trình:

<sup>\*</sup> Lực tương tác ở đây cũng là lực Van der Waals, tương tác giữa các phân tử cùng loại với nhau.

$$v_m = \frac{22.400 S_o}{N A_o} \beta \quad (4.14)$$

trong đó  $\beta$  - yếu tố hình học phụ thuộc sự sắp xếp của phân tử chất bị hấp phụ, nói chung  $\beta \approx 1$  nếu các phân tử sắp xếp theo kiểu xít chặt, số phôi trị là 6. Phương trình gần giống phương trình (4.10). Các thông số khác được biểu diễn tương tự như phương trình (4.10).

Nếu sự hấp phụ là đa lớp, theo lý mà nói,  $A_o$  sử dụng không phải bề mặt trung tâm hấp phụ mà là bề mặt cắt ngang của các phân tử chất bị hấp phụ (tính theo khối lượng riêng của chất lỏng hay rắn của chất bị hấp phụ ở nhiệt độ khảo sát). Thường dùng đơn vị  $\text{\AA}$ : (đơn vị  $\text{\AA}^2$ ):

$$N_2 - 16,2; O_2 - 14,1; Ar - 13,8; K_r - 19,5; n-C_4H_{10} - 18,1$$

(Cũng cần lưu ý rằng, các giá trị được đưa ra ở đây gần với tính toán khối lượng riêng ở nhiệt độ sôi của chúng, nên tiện lợi cho việc sử dụng đối với hấp phụ đa lớp).

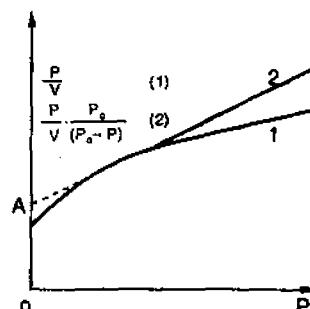
Phương trình BET được chuyển sang dạng đường thẳng (H.4.11), nên nó rất tiện xử lý số liệu thực nghiệm. Nói chung phương pháp BET dùng xác định  $S_o$  rất thích hợp cho tất cả các hệ có đường đẳng nhiệt dạng đường 4.8II. Phương trình (4.13a) đúng cho khoảng  $\frac{P}{P_o} = 0,05 - 0,3$

Phương trình BET bao quát cả ba trong số năm trường hợp được phân loại của các dạng đường hấp phụ đẳng nhiệt (mô tả trên H.4.8).

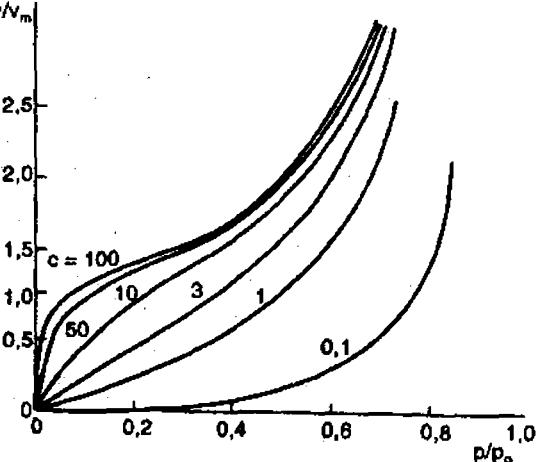
\* Khi  $c$  lớn, có nghĩa là  $q_1 > q_n$ , phương trình (4.12b) được đưa về phương trình Langmuir:

$$\theta = \frac{v}{v_m} = \frac{cx}{1+cx}$$

Vậy, dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ I (H.4.8) là một trường hợp riêng của phương trình



Hình 4.11. Các dạng đường hấp phụ đẳng nhiệt  $\text{NH}_3$  trên  $\text{CaF}_2$  được dựng theo phương pháp Langmuir (1) và BET (2)



Hình 4.12.  
Đường đẳng nhiệt hấp phụ BET

BET.

\* Khi  $c$  nhỏ sẽ có dạng đường hấp phụ III (dường  $c = 1$  và  $c < 1$  ở H.4.12).

\* Nếu quá trình hấp phụ khí tương đối trơ (như  $N_2$ ,  $A_r$ , v.v...) trên bề mặt phân cực,  $c \approx 100$  thì thu được đường đẳng nhiệt II. Đối với các hệ như vậy phương trình (4.12b) có thể chuyển gần đúng thành dạng:

$$\frac{v}{v_m} = \frac{1}{1-x} \quad (4.15)$$

Phương trình này mô tả khá tốt số liệu thực nghiệm ở khu vực mà phương trình BET thích ứng. Phương trình (4.15) được dùng để xác định bề mặt riêng.

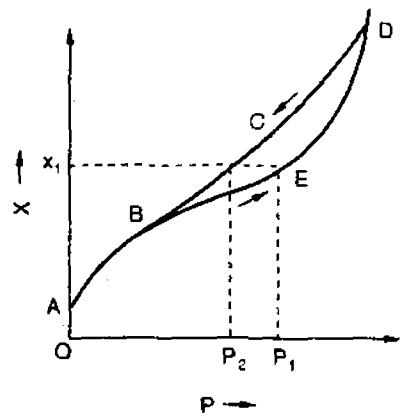
Nếu đánh giá phương trình BET theo 3 tiêu chuẩn của Brunauer thì thấy: Đối với tiêu chuẩn đầu phương trình BET khá thích ứng. Ví dụ, H.4.11<sub>2</sub> đáp ứng tốt cho phương trình (4.13), còn đường 1 H.4.11 là đường thẳng ở khoảng  $p$  không lớn lắm theo phương trình (4.9a). Trong khoảng  $p$  rất nhỏ ( $p \rightarrow 0$ ) hai đường có xu hướng lệch khỏi đường thẳng

$\left( \frac{P_0}{P_0 - p} \rightarrow 1 \text{ thì } \frac{p}{v} \cdot \frac{P_0}{P_0 - p} \rightarrow \frac{p}{v} \right)$ . Tiêu chuẩn thứ 2 và thứ 3 của Brunauer cũng được thỏa mãn. Khi tính các hằng số  $v_m$ ,  $c$  và đem so sánh  $v_m$ ,  $c$  thu được từ thực nghiệm theo phương trình (4.13).  $v_m$  tìm được cũng hầu như không phụ thuộc vào  $T$ .

#### 4. Sự ngưng tụ mao quản

Sự ngưng tụ mao quản không phải là sự hấp phụ đặc biệt mà đó là sự ngưng tụ hơi của chất bị hấp phụ trong các mao quản của chất hấp phụ diễn ra tiếp sau sự hấp phụ và được gọi là *sự hấp phụ - ngưng tụ mao quản hay ngưng tụ mao quản*.

Quan sát đường hấp phụ - ngưng tụ mao quản (H.4.13) có thể dễ dàng nhận thấy: khi áp suất tăng đến gần áp suất hơi bão hòa thì đường  $p - x$  dốc đứng. Do kết quả của sự hấp phụ (thông thường) màng mỏng chất bị hấp phụ hình thành trên thành mao quản hẹp. Nếu chất lỏng đó (chất bị hấp phụ) đính ướt thành mao quản của chất hấp phụ thì sẽ tạo thành mặt cong lõm trong các mao quản hẹp. Hơi chất bị hấp phụ bây



Hình 4.13. Hiện tượng "trễ" trong sự ngưng tụ mao quản

giờ bắt đầu ngưng tụ trên các mặt cong đó, do áp suất hơi cân bằng  $p^r$  trên mặt cong lõm nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa của  $p^o$  (Trên mặt phẳng), sự chênh lệch  $p^r < p^o$  càng nhiều khi bán kính mao quản càng nhỏ (theo phương trình (2.17a)).

Số liệu thực nghiệm của trường hợp ngưng tụ mao quản đều có dạng H.4.13. Đường ABED là đường ngưng tụ, còn đường DCBA là đường "bay hơi" hay thường gọi là đường giải hấp phụ. Sự không trùng lặp nhau của hai quá trình đó làm xuất hiện hiện tượng "trễ". Tại "vùng trễ" một giá trị  $x$  tương ứng có hai giá trị áp suất  $p$ . Ví dụ, tại  $x_1$  có  $p_1 > p_2$ . Vậy có thể thấy, ít nhất một trong hai nhánh đó chứa các thông số của trạng thái không cân bằng.

Có nhiều cách giải thích hiện tượng trễ.

Zsigmondy khi nghiên cứu sự ngưng tụ và khử nước trên silicagen nhận thấy: màng không khí hấp phụ trên thành mao quản silicagen khô làm ngăn cản sự dính ướt của nước, nên muốn đạt giá trị  $x_1$  hệ cần có giá trị áp suất  $p_1$  cao hơn áp suất cân bằng  $p_2$  ( $p_1 > p_2$ ). Khi "bay hơi", các giá trị góc dính ướt  $\theta$  và  $p$  là gần với cân bằng. Vậy, do hiện tượng diễn ra hai trạng thái khác biệt nhau đó đã dẫn đến hiện tượng trễ. Thực nghiệm cho thấy, khi đuổi hoàn toàn không khí, thì làm giảm hiện tượng trễ rất nhiều.

Sự thực, cấu trúc hình học của các lỗ xốp cũng có thể là một trong những nguyên nhân gây ra hiện tượng "trễ". Ví dụ một số dạng lỗ xốp chủ yếu được mô tả một cách đơn giản như (H.4.14). Dựa vào các dạng cấu trúc đơn giản đó chúng ta có thể giải thích được hiện tượng "trễ" trong sự ngưng tụ mao quản. Trong các mao quản hình nón (H.4.14a) màng khí bị hấp phụ tạo ra mặt cong lõm dạng cầu với  $r'$  ở đỉnh là nhỏ nhất, nên theo phương trình Thompson - Kelvin (2.17a):

$$\ln \frac{p^o}{p_{cầu}^r} = \frac{2\sigma V}{r' RT} \quad (*)$$

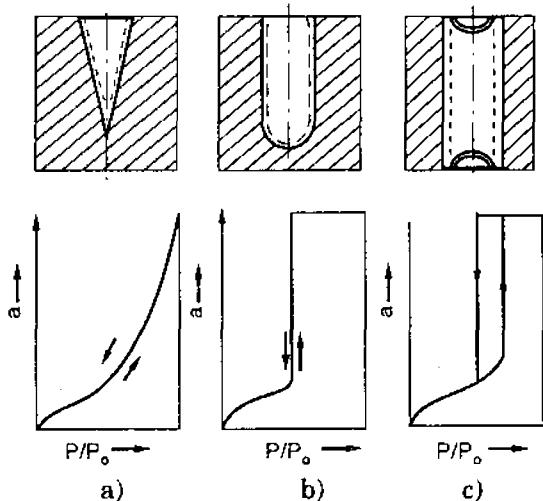
áp suất hơi cân bằng bắt đầu xảy ra sự ngưng tụ là khá thấp (vì  $p_{cầu}^r < p^o$ ). Quá trình ngưng tụ diễn ra, chất lỏng ngưng đầy dần mao quản nên  $r'$  tăng lên, muốn sự ngưng tụ tiếp tục xảy ra (theo phương trình (2.17a)) áp suất hơi phải tăng lên. Nếu giảm áp suất, thì chất lỏng từ mao quản giải hấp phụ. Vậy đường đẳng nhiệt theo hai phía thuận, nghịch đều trùng nhau, có nghĩa là sự ngưng tụ mao quản trong các lỗ xốp hình nón là hoàn toàn thuận - nghịch. Đối với các mao quản hình trụ có một đầu kín (H.4.14b), lớp chất bị hấp phụ tạo thành mặt cong lõm dạng cầu ở đầu kín của mao quản, nên sự ngưng tụ xảy ra ở mặt cong lõm hình cầu có  $p_{cầu}^r < p^o$  ( $p^o$  áp suất hơi bão hòa trên mặt phẳng) và có giá trị không đổi (đường đẳng nhiệt H.4.14b) cho đến khi toàn bộ mao quản

được ngưng tụ đầy chất lỏng (vì  $r' = \text{const}$ ). Quá trình giải hấp phụ xảy ra theo hướng ngược lại, - tức là quá trình hoàn toàn thuận - nghịch. Trong trường hợp mao quản hình trụ có hai đầu hở (H.4.14c), màng chất bị hấp phụ trên mặt xung quanh của mao quản không tạo được mặt cong lõm hình cầu (nó chỉ tạo mặt cong thôi), nên sự ngưng tụ bắt đầu xảy ra khi áp suất khí (hay hơi) đạt cân bằng với áp suất hơi trên mặt cong lõm tạo bởi mặt xung quanh của mao quản hình trụ:

$$\ln \frac{p^o}{p_{\text{tr}'}^{r'}} = \frac{\sigma V}{r' RT} \quad \text{hay} \quad p_{\text{tr}'}^{r'} = p_o e^{-\frac{\sigma V}{r' RT}} \quad (**)$$

So sánh 2 phương trình (\*) và (\*\*) có thể thấy rõ  $p_{\text{tr}'}^{r'} < p_{\text{cầu}}^{r'}$ , nếu các thông số khác hoàn toàn như nhau: quá trình ngưng tụ tiếp tục diễn ra, chiều dày của màng chất lỏng tăng lên cho đến khi mao quản hình trụ rỗng hai đầu đã được chứa đầy khói chất lỏng. Đường đẳng nhiệt có dạng dốc đứng giống như dạng đường H.4.14b, nhưng quá trình diễn ra tại  $p_{\text{tr}'}^{r'}$  (lớn hơn  $p_{\text{cầu}}^{r'}$  của trường hợp trước, H.4.14b). Sau khi ngưng tụ đầy mao quản, đầu các mao quản tạo thành mặt cong lõm dạng cầu, tương ứng có  $p = p_{\text{cầu}}^{r'}$ . Nếu tiếp tục nâng áp suất hơi lên từ  $p_{\text{tr}'}^{r'}$  đến  $p^o$  thì mặt cong lõm sẽ biến dần thành mặt phẳng. Ở giai đoạn này hơi ngưng tụ với lượng không lớn (x gần như nằm ngang). Khi giảm áp suất hơi, quá trình hóa hơi xảy ra. Lúc đầu lượng nhỏ chất lỏng bị hóa hơi, - quá trình ở khu vực này là thuận nghịch. Khi áp suất hơi  $p = p_{\text{cầu}}^{r'}$ , chất lỏng trong mao quản đã được ngưng tụ bây giờ hóa hơi tại áp suất  $p_{\text{cầu}}^{r'}$  ( $p_{\text{cầu}}^{r'} < p_{\text{tr}'}^{r'}$ ). Vậy, sự không trùng nhau của đường hấp phụ (ngưng tụ mao quản) và giải hấp phụ trên mao quản hình trụ đầy rỗng tạo ra *vùng trễ*.

Thực tế, trên cùng một chất hấp phụ luôn chứa các mao quản có kích thước và hình dạng rất khác nhau, nên sự ngưng tụ cũng như sự bay hơi diễn ra trên các mao quản là không đồng thời. Điều đó có thể xem là nguyên nhân phát



**Hình 4.14.** Sơ đồ mô tả các đường ngưng tụ mao quản trên các loại hình lỗ xốp khác nhau  
 a. dạng hình nón; b. dạng hình trụ một đầu kín;  
 c. dạng hình trụ hai đầu rỗng

sinh hiện tượng trễ và dường ngưng tụ có dạng như (H.4.13) trong sự ngưng tụ mao quản.

Hiện tượng ngưng tụ mao quản được ứng dụng rộng rãi trong sản xuất công nghiệp.

#### 4.4. CÁC LOẠI CHẤT HẤP PHỤ 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 biểu diễn bằng tỉ số giữa tổng thể tích lỗ hổng với tổng thể tích của hệ phân tán (khối chất hấp phụ). Khái niệm độ xốp được sử dụng rộng rãi để phân loại và đánh giá đặc tính của chất hấp phụ. Dựa vào độ xốp có thể phân các chất hấp phụ thành các loại sau:

\* Các chất không xốp: Loại này dù kết cấu chặt vẫn hình thành cấu trúc có lỗ hổng. Các lỗ hổng đó chính là các khe mà các hạt nguyên tố (cấu thành vật chất) sắp xếp sát lại nhau tạo ra, tùy thuộc vào kích thước và hình dạng các hạt nguyên tố mà có thể có lỗ xốp lớn hay vi xốp (có dạng như H.4.15).

\* Các chất hấp phụ xốp - là loại trong đó cấu trúc bao gồm các hạt với lỗ xốp bên trong hay mạng không gian chứa lỗ hổng nhỏ.

Các chất hấp phụ không xốp được tạo ra bằng cách cho kết tủa các chất kết tinh khó tan của muối, oxyt (như  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{TiO}_2$  ...) hay đem nghiền các chất kết tinh và không kết tinh rồi đem nén lại. Loại này có bề mặt riêng không lớn, thường thì  $S_o < 100 \text{ m}^2/\text{g}$  (nói chung chỉ vào khoảng 2-1  $\text{m}^2/\text{g}$ ).

Các chất quan trọng tiêu biểu cho hệ phân tán cao với các hạt không xốp là: muội graphit và muội trắng ( $\text{SiO}_2$  có độ phân tán cao). Muội trắng có thể điều chế bằng cách thủy phân  $\text{SiCl}_4$  hay  $\text{SiF}_4$  trong môi trường hơi nước. Sự thủy phân trong điều kiện đặc biệt có thể tạo được khối chứa các hạt hình cầu kích thước khoảng  $100\text{\AA}$  và khi ngưng tụ bột nhuyễn  $\text{SiO}_2$  sẽ được hình thành. Các loại muội trắng được sử dụng rất rộng rãi làm chất hấp phụ, xúc tác và các chất độn cho vật liệu polyme.

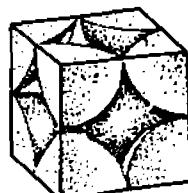
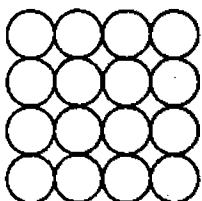
Các chất hấp phụ xốp với bề mặt riêng  $S_o$  lớn có thể điều chế bằng nhiều cách, trong đó có hai phương pháp quan trọng nhất. Phương pháp *thứ nhất* là tạo thành kết cấu rắn từ các hạt nhỏ có kích thước keo với bề mặt trong phát triển lớn. Ví dụ tiêu biểu của loại chất hấp phụ từ cấu trúc hạt đó là silicagel, alumogel, aluminosilicat và dạng hoạt động của oxyt mangan. Silicagel cũng có thành phần hóa học là  $\text{SiO}_2$ , nhưng được điều chế trong các điều kiện khác với muội trắng, người ta cho silicat Natri hay Kali (thủy tinh lỏng) tác dụng với axít trong dung dịch nước, ở đó gel của polyaxit silic - được tạo thành. Sau khi tách nước sẽ thu được các hạt

silicagel có nhiều lỗ xốp. Bằng cách tương tự có thể điều chế được alumogel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Bề mặt riêng của các chất hấp phụ thuộc chủ yếu vào kích thước các hạt nguyên tố cấu thành và cấu trúc có trật tự của chúng. Ví dụ các chất hấp phụ hình thành từ các hạt nguyên tố có dạng hình cầu, kích thước gần bằng nhau, tiếp xúc nhau hợp thành như (H.4.15). Bề mặt riêng có giá trị  $S_o = (2r)^2 n\pi$ , trong đó  $2r$  - đường kính trung bình của các hạt;  $n$  - số hạt trong một gam chất hấp phụ. Thể tích 1 gam chất hấp phụ:  $v = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{6}\pi(2r)^3$  ( $\rho$  - khối lượng riêng của một hạt nguyên tố). Từ đó thu được:

$$S_o = \frac{6}{\rho 2r}; \quad 2r = \frac{6}{\rho S_o} \quad (4.16)$$

Vậy, khi biết bề mặt riêng  $S_o$  của chất hấp phụ, có thể đánh giá được giá trị trung bình của các hạt nguyên tố. Ví dụ, Silicagen có  $\rho = 2,2 \text{ g/cm}^3$ ,  $2r = \frac{27300}{S_o} (\text{A}^\circ)$ . Nếu  $S_o = 100 \text{ m}^2/\text{g}$  (Silicagen hoạt tính thấp),  $2r \approx 300 \text{ A}^\circ$ ; còn khi  $S_o = 800 \text{ m}^2/\text{g}$  (Silicagel hoạt tính)  $2r \approx 40 \text{ A}^\circ$ ; Vậy từ đây có thể thấy rằng, bề mặt riêng của các chất hấp phụ hoạt tính lớn khi các hạt nguyên tố có kích thước không lớn.



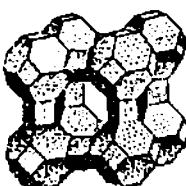
Hình 4.15. Kiểu cấu trúc liên kết hạt nguyên tố cầu - số phôi trí 6

Trong phương pháp thứ hai người ta thu các chất hấp phụ có cấu trúc xốp bằng cách 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. Than hoạt tính là một ví dụ thuộc loại này, nó được nghiên cứu lâu nhất và sử dụng rộng rãi trong thực tế. Thủy tinh xốp có chứa nhiều mao quản là một trong những loại có cấu trúc xốp được tạo ra cách đây không lâu nhưng hiện đang có sức hấp dẫn rất lớn. Người ta tạo loại thủy tinh xốp đó bằng cách loại trừ các cầu từ kiềm và kiềm thổ khỏi thủy tinh có thành phần đặc biệt trong dung dịch nước.

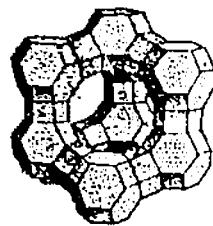
Chất hấp phụ tinh thể có lỗ xốp tiêu biểu nhất là các Zeolit tự nhiên và tổng hợp. Zeolit là một loại aluminosilicat tinh thể có công thức, xác định

được biểu diễn dưới dạng chung:

$R_2^{2+}$  (hay  $R^{2+}$ )O·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·nSiO<sub>2</sub>·mH<sub>2</sub>O, trong đó  $R_2^{2+}$ ,  $R^{2+}$  là các cation hóa trị 1 và 2 như: K<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Ag<sup>+</sup> và Ca<sup>2+</sup>, Ba<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>. Tế bào sơ đẳng cấu thành tinh thể Zeolit là tứ diện SiO<sub>4</sub> và (AlO<sub>4</sub>)<sup>-1</sup>. (các hóa trị âm ở đây được bù trừ bởi các cation  $R_2^{2+}$ ,  $R^{2+}$ ). Các tứ diện đó (thường bao gồm 24 khối) sắp xếp có qui luật trong không gian tạo thành khối bát diện đơn vị bậc 2, - được gọi là sodalit và các tinh thể Zeolit có mạng không gian xốp. Tùy thuộc vào cách lắp ghép khác nhau của các sodalit mà thu được các loại Zeolit khác nhau. Trong các loại Zeolit A các sodalit ghép thành mạng khối lập phương đơn giản như kiểu tinh thể muối ăn (H.4.16a).



a)

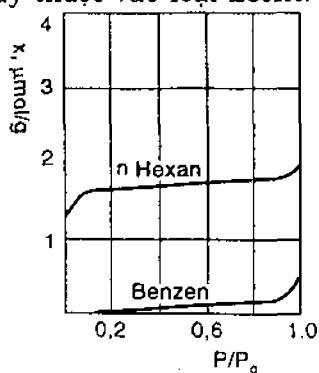


b)

Hình 4.16. Mô hình mạng tinh thể Zeolit A(a) và X(b)

#### Zeolit X mạng tinh thể

có cấu trúc theo kiểu kim cương. Trong cả 2 trường hợp (Zeolit A và X) đều có khoang rỗng khá lớn và thông nhau. Khoang Zeolit A có cửa sổ hình 8 cạnh, rộng khoảng 8 Å°; Zeolit X, Y – cửa sổ hình 12 cạnh, rộng 12,5 Å°. Kích thước các cửa sổ còn bị co lại do các ion bao quanh Si và Al, và cũng còn phụ thuộc vào diện tích, kích thước của cation được đưa vào để bù trừ hóa trị âm (như trên đã nêu) v.v... Vì vậy, thực tế các Zeolit có thể cho các phân tử có kích thước cỡ 4 - 7,5 Å° đi qua tùy thuộc vào loại Zeolit. Do đặc điểm này mà Zeolit được dùng làm "rây phân tử" để tách một loại cấu tử xác định ra khỏi hỗn hợp khí. Ví dụ phân tử benzen không thể đi qua cửa sổ của Zeolit 5A, nhưng có thể đi qua được cửa sổ Zeolit X một cách tự do. Vì vậy, Zeolit 5A chỉ hấp phụ n-hectan mà không hấp phụ benzen, cho nên, ở đây Zeolit 5A đóng vai trò như rây phân tử, n-Hectan và Benzen đều chui qua được các khoang của Zeolit X, nên Zeolit X có thể là chất hấp phụ tốt các chất trên.



Hình 4.17. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ hơi benzen và n-hectan trên Zeolit 5A (hay CaA)

## **Chương 5**

# **SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT PHÂN CHIA PHA DUNG DỊCH LỎNG - RĂN**

Trong chương này chúng ta chủ yếu nghiên cứu các hiện tượng hấp phụ thường gặp nhất trong lĩnh vực Hóa keo, cũng như một số hiện tượng có liên quan đến các quá trình thực tế khác (làm sạch nước, sắc ký lỏng v.v...) - đó chính là các hiện tượng hấp phụ xảy ra trên bề mặt các chất rắn trong dung dịch lỏng.

Nhìn chung, sự hấp phụ trên bề mặt phân chia pha rắn - dung dịch có nhiều điểm giống với sự hấp phụ trên ranh giới phân chia pha rắn - khí. Song hiện tượng ở đây có phần phức tạp hơn do có mặt của dung môi. Các phân tử dung môi có thể cạnh tranh với các phân tử chất tan hay thậm chí có tương tác với các phân tử chất tan, do vậy phần nào cũng ảnh hưởng đến sự hấp phụ.

### **5.1. SỰ HẤP PHỤ CÁC CHẤT KHÔNG ĐIỆN LÝ (HẤP PHỤ PHÂN TỬ)**

#### **1. Các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ phân tử**

Trong sự hấp phụ các chất tan từ dung dịch, ngoài trường lực của pha rắn, còn có sự tương tác giữa các phân tử trong pha lỏng với nhau. Ở đây ít nhất có mặt của hai cấu tử: dung môi và chất tan. Các cấu tử đó hấp phụ và cạnh tranh nhau các vị trí trên lớp bề mặt làm cho độ dư bề mặt  $x_i$  của các cấu tử có khác nhau về dấu. Độ dư  $x_i$  thường được xác định bằng thực nghiệm, nó biểu thị sự biến đổi nồng độ của một cấu tử trong dung dịch trước và sau khi hấp phụ. Nếu các phân tử chất tan chiếm đa số các vị trí trên bề mặt, thì có sự đẩy các phân tử dung môi ra khỏi bề mặt  $x_2 > 0$ ;  $x_1 < 0$  (điều này không xảy ra trong sự hấp phụ các chất khí).

Có thể biểu thị độ dư qua nồng độ thể tích  $c_i^0$  và  $c_i$  (trước và sau khi hấp phụ đạt cân bằng) – mol/l.

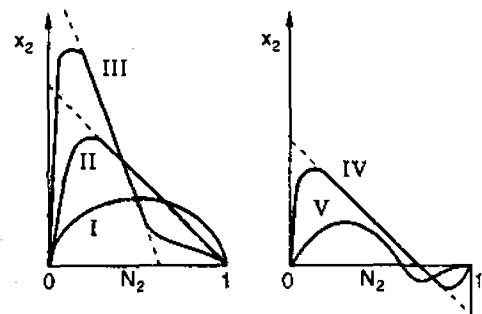
$$x_2^{(v)} = \frac{(c_2^o - c_o)V^o}{m} \quad (5.1)$$

Ở đây  $V^o$  là thể tích chung của dung dịch;  $m$  - lượng chất hấp phụ (g), số 2 dưới các ký hiệu chỉ cho chất tan, số 1 - chỉ dung môi. Ngoài ra, người ta cũng còn biểu diễn theo số mol đối với một đơn vị chất hấp phụ.

Các đường hấp phụ đẳng nhiệt thực nghiệm trên ranh giới rắn - dung dịch có thể phân thành 5 dạng cơ bản (như H.5.1). Khi biểu diễn nồng độ chất hấp phụ theo mol phần  $N_i$ , thì trong dung dịch  $N_i = 0$  và  $N_i = 1$  sẽ có  $x_i^{(v)} = 0$  (do hệ chỉ còn 1 cấu tử), nếu sự biến đổi thể tích có thể bỏ qua được. Vậy các đường đẳng nhiệt  $x_2^{(v)}$  sẽ qua điểm cực đại và sau đó giảm xuống, khi  $N_2$  trong pha lỏng tiếp tục tăng lên (Nếu biểu diễn theo chất tan 2).

Các đường I-III đặc trưng ở tất cả các giá trị  $N_2$ ,  $x_2 > 0$ . Các đường IV và V biểu diễn sự đổi dấu của  $x_2$ . Trên các đường I và II có thể thấy,  $x_{2\max}$  của đường I ở vào khoảng  $N_2$  trung bình,  $x_{2\max}$  của đường II rất nhọn và nằm vào khoảng  $N_2$  nhỏ, sau đó  $x_2$  giảm xuống theo qui luật đường thẳng. Đường đẳng nhiệt loại đó là tiêu biểu cho đặc điểm của sự hấp phụ các chất hoạt động bề mặt và sự hấp phụ chọn lọc các chất trên các loại "rây phân tử". Đường III, sau khi  $x_2$  giảm khá dốc theo qui luật đường thẳng thì chuyển sang đoạn giảm chậm (uốn theo đường cong), khi  $N_2$  tăng lên. Trên đường IV có xuất hiện cực đại và cực tiểu trong khoảng  $N_2: 0 \div 1$  và khoảng giữa các điểm cực trị chúng giảm theo qui luật đường thẳng. Thành phần ở giao điểm của đường  $x_2$  với trục hoành được gọi là điểm *đẳng hấp phụ*. Tại đó thành phần trong pha thể tích bằng thành phần trên lớp bề mặt. Đường V, khác với đường IV là không có đoạn thẳng.

Đến nay vẫn chưa có phương trình chung thích hợp cho 5 đường đẳng nhiệt thực nghiệm như trên đã mô tả. Song, với loại đường I (rất phổ biến) phương trình thực nghiệm Freundlich mô tả khá có kết quả. Phương trình đó cho chúng ta khả năng xác định một cách gần đúng  $x_2$  ở các giá trị  $N_2$  (hay nồng độ  $c_2$  cho trước).



Hình 5.1. Các dạng đường đẳng nhiệt của sự hấp phụ phân tử trong dung dịch trên bề mặt chất hấp phụ rắn

## 2. Qui luật cơ bản của sự hấp phụ

Như trên đã trình bày, sự tương tác giữa các phân tử trong pha lỏng có ý nghĩa khá quyết định, cho nên để tìm được qui luật chung của quá trình hấp phụ trên ranh giới rắn - dung dịch cần phải rõ các qui luật có liên quan đến trạng thái lỏng. Trong phần này chúng ta chỉ giới hạn nghiên cứu 2 qui luật quan trọng có liên quan.

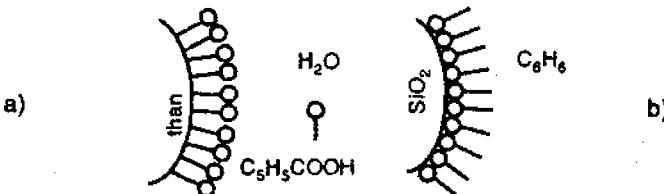
### a- Qui tắc phân tử lượng đối với sự hấp phụ chất tan từ dung dịch

Nhiều số liệu thực nghiệm cho thấy, sự hấp phụ tăng lên rõ rệt khi mạch cacbon được kéo dài thêm. Ví dụ, hằng số K trong phương trình Langmuir (đối với đoạn đầu của đường hấp phụ đẳng nhiệt) tăng lên 3 - 3,5 lần khi tăng thêm một nhóm  $\text{CH}_2$  trong mạch cacbon. Điều đó chứng tỏ, trong dung dịch cũng có sự hấp phụ cạnh tranh trong thế có lợi hơn đối với chất bị hấp phụ có khối lượng phân tử lớn hơn. Qui tắc này có quan hệ một cách định tính với qui tắc Traube I. Đối với chất hấp phụ có lỗ xốp nhỏ thì ngược với qui tắc đó, tức là sự hấp phụ giảm xuống khi chiều dài phân tử chất bị hấp phụ tăng tới một giới hạn xác định nào đó, do cản trở về không gian trong sự di chuyển chuyển các phân tử vào trong các mao quản hẹp.

### b- Qui tắc về sự phân cực

Quá trình hấp phụ diễn ra theo chiều hướng làm san bằng sự phân cực giữa các pha. Khác biệt về sự phân cực càng lớn thì sự hấp phụ diễn ra càng mạnh.

Qui tắc đó còn được gọi là qui tắc Rebinder.



Hình 5.2. Sự định hướng của chất hoạt động bề mặt trên ranh giới rắn - dung dịch

- a. Sự hấp phụ trên chất hấp phụ không phân cực (than) trong môi trường phân cực ( $\text{H}_2\text{O}$ ). b. Sự hấp phụ trên chất hấp phụ phân cực ( $\text{SiO}_2$ ) trong môi trường không phân cực ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ).

Vậy, theo qui tắc đó, nếu pha phân tán và môi trường phân tán có độ phân cực khác nhau không lớn thì tương tác giữa chúng sẽ không đáng kể và tạo điều kiện thuận lợi để hấp phụ chất tan (mà không phải dung môi). Quá trình hấp phụ chất tan (hoạt động bề mặt) diễn ra càng mạnh theo chiều hướng làm giảm năng lượng tự do và có tỉ lệ với sự khác biệt về độ phân cực trên bề mặt phân chia pha. Qui tắc Rebinder còn cho thấy, xu

hướng làm giảm sức căng bề mặt (gây nên do sự khác biệt của độ phân cực giữa 2 pha) bắt buộc các phân tử chất tan (thường là chất hoạt động bề mặt) phân bố có định hướng trên bề mặt. Ví dụ, sự hấp phụ axit benzoic trong hai môi trường khác nhau được mô tả trên (H.5.2). Hai cơ chế a và b được mô tả là phù hợp với chiều hướng quá trình theo nguyên lý II nhiệt động học (biểu hiện qua sức căng bề mặt hay năng lượng tự do bề mặt).

Qui tắc về sự phân cực cho phép xác định được cấu trúc lớp bề mặt và chỉ điều kiện chọn chất hấp phụ thích hợp trong từng trường hợp cụ thể, do vậy nó có ý nghĩa thực tế lớn.

### 3. Phương pháp xác định giới hạn hấp phụ và bề mặt riêng $S_0$

Để làm sáng tỏ cấu trúc thực tế của lớp bề mặt (không phải chỉ có dạng mô hình cấu trúc đơn giản: đơn lớp, như đã mô tả) chúng ta cần phân tích một cách chi tiết hơn, so sánh lượng chất bị hấp phụ a với số phân tử phủ kín một lớp bề mặt hay với đại lượng  $S_0$ . Rất rõ ràng, các đường dăng nhiệt (H.5.1) không mô tả được trực tiếp giới hạn hấp phụ  $a_m$ , nhưng  $a_m$  có thể xác định được bằng đồ thị, nếu  $x_2 = f(N_2)$  nằm trong giới hạn phụ thuộc theo qui luật đường thẳng, ví dụ như đường II (H.5.1). Tổng lượng cấu tử 2 ở lớp bề mặt (có thể tích  $v_a$ ) bằng tổng  $x_2$  (hấp phụ trên lớp bề mặt) và lượng cấu tử 2 nằm trong lớp bề mặt không hấp phụ:

$$a_2 = x_2 + C_2 v_a \quad (5.2)$$

$$\frac{da_2}{dC_2} = \frac{dx_2}{dC_2} + v_a \quad (5.3)$$

Điều kiện giới hạn  $a_2 = \text{const} = a_m$  khi  $N_2 = 1$  (hay  $C_2 = C_m$ ) cho các giá trị sau:

$$\frac{da_2}{dC_2} = 0; v_a = -\frac{dx_2}{dC_2} \quad (5.4)$$

Từ đoạn thẳng trên (H.5.3) chúng ta tìm được:

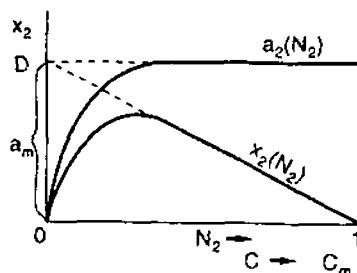
$$-\frac{dx_2}{dC_2} = \text{const} = \frac{OD}{C_m} = v_a; OD = C_m v_a \quad (5.5)$$

Khi xem rằng:  $x_2 = 0$  khi  $C_2 = C_m$ , từ (5.2) sẽ có:

$$a_m = C_m v_a \quad (5.6)$$

Vậy:  $a_m = OD$

**Hình 5.3. Sự phụ thuộc của độ dầy bề mặt  $x_2$  và lượng chất bị hấp phụ trên lớp chất hấp phụ  $a_2$  đối với thành phần dung dịch**



Vậy từ điểm cát D có thể tìm ra  $a_m$  và khi biết  $c_m$ , xác định được  $v_a$  theo phương trình (5.6), sau đó xây dựng đường  $a_2 = f(C_2)$  theo phương trình (5.2). Dựa trên cơ sở giá trị  $a_m$  người ta có thể tính được bề mặt riêng  $S_o$  theo giả thiết hấp phụ đơn lớp theo phương trình (4.10)

$$S_o = a_m N A_o \quad (5.7)$$

Đem kết quả xác định  $S_o$  theo phương trình này so sánh với kết quả thu được khi xác định  $S_o$  trong pha khí trên các chất hấp phụ khác nhau người ta nhận thấy.

- Đa số các hệ mà cấu tử có độ phân cực khác nhau không nhiều thì sự hấp phụ là đơn lớp.

- Đối với chất hấp phụ có độ phân tán cao (có lỗ xốp siêu nhỏ) sự hấp phụ không phải là đơn lớp.

Nói chung, xác định  $S_o$  theo phương pháp dựa vào sự hấp phụ trên ranh giới rắn - dung dịch có nhiều tiện lợi so với việc xác định  $S_o$  trong pha khí.

#### 4. Ứng dụng các quá trình hấp phụ

Hiện tượng hấp phụ trong dung dịch có ý nghĩa lớn vì đó là một trong những hiện tượng quan trọng diễn ra trong cơ thể động vật cũng như trong nhiều quá trình kỹ thuật khác nhau.

Các hiện tượng biến đổi hóa học khi đồng hóa thức ăn thường bắt đầu bằng sự hấp phụ các đôi chất trên bề mặt xúc tác tự nhiên, - men. Sự chuyển chất 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 được ứng dụng rộng rãi để tách các hệ nhiều cấu tử, như trong phân tích và tách, - được gọi chung là *phương pháp sắc ký*. Có thể mô tả một cách đơn giản phương pháp sắc ký như sau: Cho một dung dịch chứa một hỗn hợp các chất tan mà chúng ta cần tách chảy rất chậm qua một cái bình chứa đầy một loại chất hấp phụ nào đó (ví dụ  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $CaCO_3$  v.v...). Bình đó được gọi là *cột sắc ký*. Ở phần đầu cột sắc ký các cấu tử có khả năng hấp phụ tốt nhất được giữ lại, cấu tử có khả năng hấp phụ kém hơn sẽ được giữ ở phần thấp hơn của cột. Kết quả, tùy khả năng hấp phụ khác nhau của cột. Bằng các phương pháp hiện màu, phát quang v.v... có thể nhận biết được các vùng đó và có thể tách các cấu tử riêng ra bằng các dung môi thích hợp (\*)

Tóm lại, sự hấp phụ phân tử trong dung dịch được ứng dụng rộng rãi

(\*) Phương pháp sắc ký và tách có thể tham khảo trong các giáo trình chuyên đề, ở đây không thảo luận kỹ.

để làm sạch chất lỏng, thu các hóa chất quý, đánh giá bề mặt riêng và để tách, phân tích các hệ nhiều cấu tử.

## 5.2. 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 diện tích, mà động lực của quá trình là điện trường trong khu vực của lớp bề mặt. Ví dụ sự chuyển các cation từ trong thể tích pha lỏng đến ranh giới của pha rắn làm cho nó được tích điện dương hơn, chất lỏng - âm hơn. Do tương tác tĩnh điện các ion trái dấu này được hút đến gần lớp bề mặt phân chia pha và hình thành lớp điện tích kép (LĐTK).

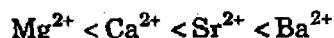
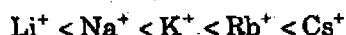
Dung dịch các chất điện ly trong nước là dung dịch thường gặp nhất trong thực tế, nên ở đây sẽ thảo luận chủ yếu về sự hấp phụ các chất điện ly trong loại dung dịch này.

### 1- Sự hấp phụ chất điện ly

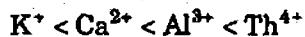
Các ion chất điện ly được hấp phụ ưu tiên theo những tính chất sau:

Phản bể mặt chất hấp phụ có diện tích xác định, nên chỉ hấp phụ các ion tích điện trái dấu với nó và khả năng hấp phụ thì phụ thuộc rất nhiều vào bán kính các ion.

Đối với các ion cùng hóa trị, ion nào có bán kính lớn nhất thể hiện khả năng hấp phụ cao nhất với chất hấp phụ, do hai yếu tố quyết định. Yếu tố trước tiên phải kể đó là chúng có tính phán cực lớn nên dễ bị hút đến gần bề mặt. Yếu tố khác nữa là các ion có bán kính càng lớn (trong số các ion cùng hóa trị), thì lớp vỏ hydrat hóa càng mỏng, nên ít cản trở các tương tác tĩnh điện của nó. Có thể liệt kê các ion cùng hóa trị theo khả năng hấp phụ trong các dãy sau (dãy liotropic):



Trong sự hấp phụ các ion có hóa trị khác nhau thì hóa trị ion càng cao (diện tích lớn) càng bị hấp phụ mạnh bởi bể mặt chất hấp phụ. Ví dụ có thể xếp một số ion theo thứ tự sau:



Sự hấp phụ sẽ được ưu tiên đối với những ion có trong mạng lưới tĩnh thể của chất hấp phụ rắn hoặc ít ra có cấu tạo giống với một trong các ion tạo ra mạng lưới tĩnh thể chất hấp phụ. Khi đó, sự hấp phụ được xem như là sự kết tinh (hình thành mạng lưới mới). Ví dụ, khi đưa các tinh thể  $\text{AgI}$  vào dung dịch  $\text{AgNO}_3$ , thì sẽ có sự hấp phụ các ion  $\text{Ag}^+$  (H.5.4). Lực gây

nên liên kết là lực hóa học và các ion tạo tinh thể ngoài giới hạn ban đầu (a), hình thành thêm mạng lưới mới (b).

Mạng tinh thể hình thành bằng lực hóa học còn xảy ra với cả các ion đồng hình với bề mặt nữa. Ví dụ, với iod trong AgI có các ion đồng hình là  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$ . Ngoài ra, các nhóm nguyên tử gần với các nhóm nguyên tử có trên bề mặt chất hấp phụ cũng có thể tạo liên kết vững chắc. Ví dụ, cacbon giữ một cách vững chắc các gốc mà trong thành phần có cacbon. Các oxyt và hydroxyt liên kết vững chắc các nhóm có chứa oxy.

## 2- Sự trao đổi ion

Sự trao đổi ion cũng có thể xem là một trong những hiện tượng hấp phụ chất điện ly, nhưng khác với sự hấp phụ các ion ở trên đã đề cập. Trong sự 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 dấu điện tích vào dung dịch. Tham gia sự trao đổi không những chỉ có các ion bám trên bề mặt chất hấp phụ (nhờ quá trình hấp phụ nào đó tạo ra), mà có thể cả các ion nằm sâu trong chất hấp phụ, tất nhiên quá trình chỉ xảy ra ở nơi có dung dịch có thể tiếp xúc được. Để phân biệt với các trường hợp hấp phụ xảy ra trên bề mặt người ta thường gọi sự trao đổi ion là "hấp thụ".

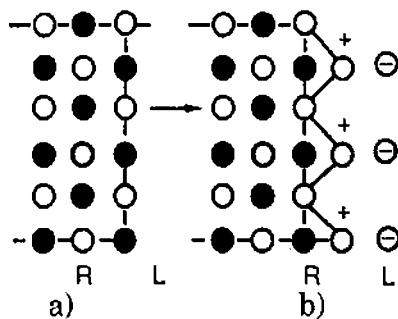
Sự trao đổi ion có một số đặc điểm sau:

\* Có tính chọn lọc cao, - có 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.

Dựa vào đặc điểm của chất hấp phụ có thể phân thành: *chất hấp phụ axit*, - nó xử sự như một axit và có khả năng trao đổi cation với dung dịch; *chất hấp phụ baz*, - có tính chất của một bazơ, có thể trao đổi anion với dung dịch. Ngoài ra còn có *chất hấp phụ lưỡng tính*, trong điều kiện xác định loại chất hấp phụ này có khả năng trao đổi cả cation và cả anion.

Tính chọn lọc đó cho thấy, quá trình trao đổi ion diễn ra như phản ứng hóa học vậy.

\* Quá trình không phải luôn luôn là thuận nghịch.

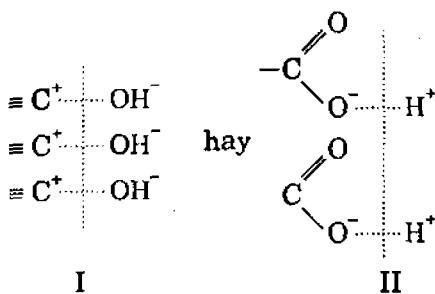


*Hình 5.4. Sự tạo tinh thể do hấp phụ  $\text{Ag}^+$  của AgI trong dung dịch  $\text{AgNO}_3$  o - ion  $\text{Ag}^+$ ; • ion  $\text{I}^-$  và - ion  $\text{NO}_3^-$*

\* Sự trao đổi ion diễn ra chậm, thậm chí chậm hơn cả quá trình hấp phụ phân tử, - nhất là đối với các quá trình phải trao đổi với các ion nằm sâu trong chất hấp phụ.

\* Có thể làm thay đổi pH của môi trường khi có ion  $H^+$  hay  $OH^-$  ion tham gia trao đổi.

Sự trao đổi ion có thể diễn ra ngay trên bề mặt rắn bất kỳ được nhúng trong dung dịch điện ly, vì thực tế các chất rắn ở mức độ khác nhau đều phân cực. Như ngay chất hấp phụ không phân cực, khi tương tác với oxy không khí hay nước sẽ hình thành hợp chất với oxy trên bề mặt. Ví dụ như đối với than có dạng sau:



Hợp chất I phân ly theo kiểu baz, II - axit, nên bề mặt tích điện dương (I) hay âm (II), trong cả hai trường hợp đều hình thành LĐTK và chúng đều có khả năng trao đổi ion. Vậy do sự trao đổi ion có thể làm thay đổi pH của môi trường.

Bây giờ chúng ta làm quen với các loại nhựa trao đổi ion thông dụng trong thực tế, chúng là những "matrix" cao phân tử được đính với các nhóm cacboxyl (bằng cách oxy hóa mạng cao phân tử) hay các nhóm sulfo (bằng cách xử lý trong  $H_2SO_4$  đặc hay trong oleum). Khi tiếp xúc với dung dịch nước các nhóm này sẽ phân ly thành các anion (được giữ chặt trong các "matrix") và các ion  $H^+$ . Ví dụ, theo kiểu  $R(SO_3^-)_n nH^+$  trong đó R - là "matrix". Các hệ như vậy có khả năng trao đổi  $H^+$  với cation (trong dung dịch) - được gọi là *cationit*.

Cũng có thể đưa vào phân tử của chất cao phân tử "matrix" các nhóm có tính bazơ như amino, piridin và chúng có khả năng phân ly theo dạng như  $R'(NH_3^+)_m mOH^-$ . Trong trường hợp đó "matrix" tích điện dương khi phân ly (do có nhóm  $NH_3^+$ ) và có khả năng trao đổi anion, nên được gọi là *anionit*.

Mối tương quan trong quá trình trao đổi ion (tương tự như phương trình của định luật tác dụng khối lượng được Nikonski rút ra khi dựa trên cơ sở nhiệt động và đã được thực nghiệm chứng minh và ứng dụng rộng rãi trong thực tế đối với sự trao đổi ion. Phương trình có dạng:

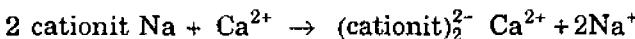
$$\frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}} = K_{1,2} \frac{a_1^{1/z_1}}{a_2^{1/z_2}} \quad (5.8)$$

trong đó:  $x_i$  - lượng chất bị hấp phụ;  $z_i$  - diện tích của các ion có cùng dấu điện tích;  $a_i$  - hoạt độ trong dung dịch cân bằng;  $K_{1,2}$  - hằng số cân bằng của quá trình trao đổi ion, theo ý nghĩa vật lý mà nói,  $K_{1,2}$  - biểu thị một cách định lượng tỉ số khả năng hấp phụ (thực tế hay dùng từ "hấp thụ") của 2 loại ion. Có thể thấy rằng, nếu trong dung dịch  $a_1 = a_2 = 1$ , thì  $K_{1,2} = \frac{x_1^{1/z_1}}{x_2^{1/z_2}}$

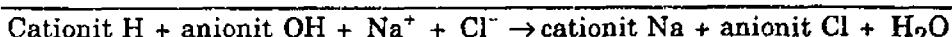
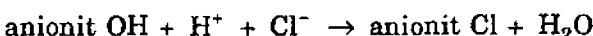
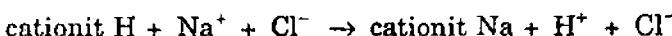
Người ta xác định khả năng "hấp thụ" của ionit như là số dương lượng gam các ion bị hấp thụ trên 1 kg ionit (hay ion dương lượng mg/g), nó phụ thuộc vào bản chất và tính chất của ionit.

Ngày nay sự trao đổi ion được ứng dụng rất rộng rãi trong nhiều lĩnh vực khác nhau. Ở đây chỉ nêu vài ví dụ.

Một trong những ứng dụng quan trọng nhất của sự trao đổi ion là xử lý lượng nước lớn cung cấp cho công nghiệp thực phẩm và các mục đích kỹ thuật khác nhau. Tất cả nước thiên nhiên đều có độ cứng nhất định (có mặt của các ion  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ), nên không thể dùng trực tiếp cho nồi hơi (do có đóng cặn), làm mất tác dụng tẩy rửa của xà phòng, không thể dùng trong nhiều quá trình sản xuất thực phẩm, đặc biệt là đối với việc sản xuất nước giải khát. Có thể làm mềm nước bằng phương pháp trao đổi ion. Với mục đích này nhựa trao đổi ion được sử dụng, nước thiên nhiên cho chảy liên tục trong cột tiếp xúc với cationit. Quá trình trao đổi ion diễn ra theo cơ chế sau:



Còn một nhiệm vụ khác cũng không kém phần quan trọng - "cắt" nước mặn (tách muối khỏi nước) từng phần hay đầy đủ, có nghĩa là tách các chất điện ly ra khỏi nước mặn. Các quá trình này thường được thực hiện ngay trên các tàu biển. Người ta cho nước mặn liên tục chảy qua cột trao đổi ion loại cationit  $\text{H}^+$  có tính axit mạnh và kế đó cho qua anionit  $\text{OH}^-$  - kiềm mạnh



Cationit sau khi sử dụng có thể dễ dàng hoàn nguyên bằng cách xử lý trong axit và bazơ, mà những chất này thu được từ nước thiên nhiên bằng phương pháp điện phân, cho nên có thể "cắt" nước mặn không cần tiêu tốn hóa chất mà chỉ tốn điện năng.

Ưu điểm của các ionit công nghiệp là có độ bền lý hóa rất cao và có thể cho phép làm việc hàng trăm chu kỳ.

# CÁC HỆ PHÂN TÁN

## Chương 6

### TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

Trong chương này chúng ta sẽ khảo sát các đặc điểm của sự chuyển động của các hạt keo (hay các phân tử của pha phân tán nói chung) trong pha lỏng cũng như trong pha khí. Thủ hỏi: các hạt keo (có kích thước vào cỡ trung gian giữa các phân tử và các phân tử của hệ phân tán thô) là đứng im hay không ngừng chuyển động vô trật tự khi không có lực bên ngoài tác dụng?

Graham và các cộng tác viên cùng thời không phát hiện được dấu hiệu của tính chất động học như sự khuếch tán và sự thẩm thấu trong các dung dịch keo, và xem điều khen khuyết đó như là một trong những khác biệt của dung dịch keo với dung dịch thường. Song, những số liệu thực nghiệm thu được vào cuối thế kỷ 19 và đầu thế kỷ 20 đã tỏ ra không có gì nghi ngờ về khả năng vận động của các hạt keo và người ta đã tìm được các qui luật động học cơ bản đối với các hệ phân tán, cũng như các hệ phân tán phân tử. Trên cơ sở đó Gouy và Eksner cho rằng, chuyển động Brown có bản chất động học phân tử, - là do chuyển động nhiệt gây ra. Quan điểm đó về sau được lý thuyết Einstein và Smolukhopski cũng như thực nghiệm của nhiều tác giả ủng hộ.

#### 6.1. CHUYỂN ĐỘNG BROWN VÀ SỰ KHUẾCH TÁN

##### 1. Chuyển động Brown

Năm 1828 nhà sinh vật học người Anh Brown khi quan sát phấn hoa trong nước bằng kính hiển vi phát hiện được rằng: các hạt phấn hoa không ngừng chuyển động hỗn loạn (H.6.1) và cường độ chuyển động không bị

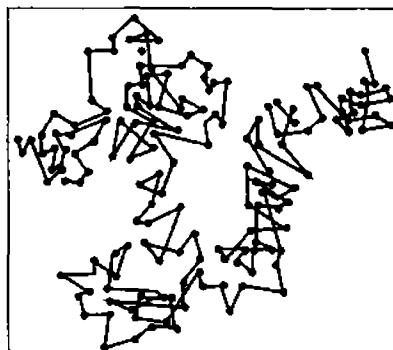
giảm theo thời gian. Sự chuyển động đó gọi là *chuyển động Brown*.

Trong nhiều năm người ta đã tìm cách giải thích hiện tượng chuyển động đó, song phải đến hàng trăm năm sau Smolukhopski và Einstein mới giải thích được một cách đúng đắn và đưa ra thuyết chuyển động Brown.

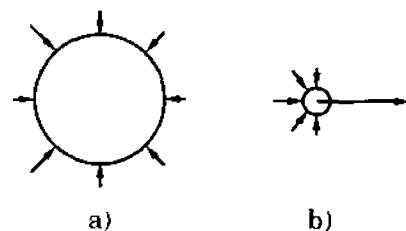
Theo thuyết động học phân tử, ở nhiệt độ cao hơn  $0^{\circ}\text{K}$  năng lượng động học trung bình của các hạt chuyển động không phụ thuộc vào kích thước và tỉ lệ thuận với nhiệt độ  $T$ . Nếu các phân tử có khối lượng  $m$  và tốc độ trung bình  $u = \frac{dx}{dt}$  thì:  $\frac{1}{2}mu^2 = \frac{3}{2}kT$ , hay đổi với chuyển động tịnh tiến:

$\frac{1}{2}mu^2 = \frac{1}{2}kT$ , trong đó  $k$  là hằng số Boltzmann L. Trong chuyển động tịnh tiến các phân tử khí hay lỏng chuyển động thẳng cho đến khi va chạm các phân tử khác và chúng bị thay đổi hướng chuyển động. Trong pha khí và lỏng số va chạm là rất lớn nên các phân tử chuyển động vô trật tự.

Như đã biết, hạt keo hình cầu có kích thước lớn hơn phân tử, nên ở trong dung dịch nó bị các phân tử nước do chuyển động nhiệt va đập từ khắp các hướng khác nhau. Đối với các hạt có kích thước tương đối lớn, ví dụ lớn hơn  $5\text{ }\mu\text{m}$  ( $5 \cdot 10^{-4}\text{ cm}$ ), các va đập đồng thời từ các hướng có thể bù trừ hết cho nhau (về lực), nên hạt gần như đứng im (H.6.2.a). Đối với hạt có kích thước nhỏ hơn  $5\text{ }\mu\text{m}$  số va đập từ các phía là ít hơn, nên có khả năng không bù trừ hết cho nhau. Kết quả là hạt bị đẩy về một hướng (như chiều mũi tên H.6.2.b). Vì các phân tử nước chuyển động hỗn loạn nên chúng luôn luôn thay đổi hướng va đập và các hạt keo chuyển động theo hướng khác, sau đó theo hướng thứ 3 và thứ 4 v.v.... Ví dụ 1 hạt có thể thay đổi hướng chuyển động đến  $10^{20}$  lần/giây, đường đi của hạt có thể thấy như trên (H.6.1). Vậy, chuyển động Brown là tổng hợp kết quả số va chạm theo các hướng của các phân tử môi trường phản tán với hạt keo.



**Hình 6.1.** Chuyển động Brown của hạt có kích thước  $\sim 1$  milicrom



**Hình 6.2**

Nếu các phân tử môi trường phân tán và đập vào hạt keo không thẳng góc mà tạo thành một góc nào đó thì có thể làm cho hạt chuyển động quay. Tương tự, chúng cũng có thể làm cho hạt keo dao động quanh vị trí cân bằng (đặc biệt khi hạt có hình dạng khác hình cầu).

Do không thể quan sát hết được quãng đường dịch chuyển thực của hạt, nên Einstein đã sử dụng khái niệm quãng đường chuyển dịch trung bình của hạt  $\overline{\Delta x}$  trong khoảng thời gian t, nó là hình chiếu đoạn đường đi từ điểm đầu ( $t = 0$ ) đến điểm cuối ( $t$ ) theo hướng xác định. Eksner đã đo được quãng đường di trung bình hạt gomgut là  $4 \mu\text{m/giây}$  (bằng kính hiển vi). Mặt khác, dựa theo nguyên tắc phân phối năng lượng người ta đã tính được tốc độ vận động là  $4000 \mu\text{m/giây}$ . Sự khác biệt lớn giữa kết quả tính toán lý thuyết và thực nghiệm cho thấy sự tồn tại quỹ đạo chữ chi phức tạp của hạt trong chuyển động Brown. Để tính toán một cách chính xác dựa trên qui luật thống kê người ta sử dụng đại lượng  $\overline{\Delta x}^2$ .

Đối với hạt hình cầu có bán kính r thì  $\overline{\Delta x}^2$  tỉ lệ thuận với T và thời gian quan sát, tỉ lệ nghịch với hệ số trở lực thủy động học của môi trường (hệ số ma sát) B =  $6\pi\eta r$ . Trong đó  $\eta$  - hệ số độ nhớt

$$\overline{\Delta x}^2 = \frac{bTt}{6\pi\eta r} \quad (6.1)$$

Hệ số tỉ lệ b có giá trị sau (theo lý thuyết của Einstein)

$$b = 2R/N = 2k \quad (6.2)$$

trong đó R - hằng số khí lý tưởng, N - số Arogadro. Vậy

$$\overline{\Delta x}^2 = \frac{RT}{3\pi\eta rN} t \quad (6.3)$$

Lý thuyết về chuyển động Brown của Einstein được các số liệu thực nghiệm của Perrin chứng thực thông qua việc chụp ảnh các hạt qua các thời điểm khác nhau để tìm  $\overline{\Delta x}$  ứng với các thời điểm.

Vậy chuyển động của các hạt keo có biểu hiện của chuyển động nhiệt. Song, vì sao cả thời gian dài bằng thực nghiệm người ta đã không phát hiện được những tính chất động học như: thẩm thấu, khuếch tán của hệ keo? Để giải đáp câu hỏi đó chúng ta hãy khảo sát kỹ những vận động có liên quan trong các hệ phân tán.

## 2- Sự khuếch tán

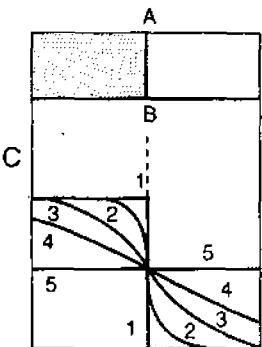
Khuếch tán là quá trình tự san bằng nồng độ trong hệ (để thế hóa của mỗi cấu tử đồng nhất ở mọi điểm trong thể tích).

Như phần trên đã nói, chuyển động Brown của các hạt keo cũng gần giống với chuyển động hỗn loạn của các phân tử trong chất lỏng và khí, cho nên có thể dự đoán được rằng: trong các dung dịch keo cũng có hiện tượng

khuếch tán và thẩm thấu như trong dung dịch thường vậy.

Trước hết chúng ta hãy giới hạn khảo sát sự phân bố các chất trong không gian theo thời gian với việc loại trừ hoàn toàn các ảnh hưởng khác làm phức tạp cho quá trình khuếch tán (như: không khuấy trộn, không có sự chênh lệch nhiệt độ để có thể gây ra sự đối lưu trong hệ v.v...).

Nếu dung dịch (phân tử hay keo) có nồng độ C trên bề mặt phân chia với dung môi nguyên chất (hay môi trường phân tán) có sự chuyển chất, ví dụ từ trái qua phải theo hướng x thì các đường  $C = f(x)$  biểu diễn sự phân bố chất tan (hay hạt keo) trong hệ theo các thời điểm khác nhau như (H.6.3).



**Hình 6.3. Sự biến đổi nồng độ trong quá trình khuếch tán**

$$1 \cdot t_1 = 0; 2, 3, 4 - t_2 < t_3 < t_4;$$

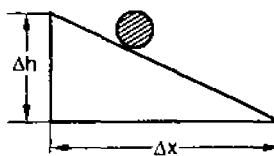
$$5 \cdot t_5 = \infty$$

Có thể thấy: biến đổi nồng độ lớn nhất trong một thời gian xác định, xảy ra ở nơi có  $\frac{dC}{dx}$  lớn nhất, tức là bắt đầu diễn ra tại vùng gần A - B.

Mỗi quan hệ giữa gradian nồng độ theo khoảng cách  $\left(\frac{dC}{dx}\right)$  đối với dòng khuếch tán có thể xem như là lực chung tác động lên dòng. Thuộc loại lực tương tự có  $\frac{dh}{dx}$  - đối với sự lăn của hòn bi trên mặt phẳng nghiêng (H.6.4), gradian nhiệt - trong sự truyền nhiệt, gradian điện thế - đối với dòng điện v.v...

Qui luật khuếch tán được mô tả khá hoàn chỉnh trong hai định luật của Fick

**Định luật Fick I:** lượng chất n<sub>i</sub> chuyển qua tiết diện S (đặt vuông góc với chiều khuếch tán), thì tỉ lệ thuận với S, khoảng thời gian khuếch tán (t)



**Hình 6.4**

và gradient nồng độ theo khoảng cách  $\left( \frac{dC}{dx} \right)$

$$dn_i = -DS \frac{dC_i}{dx} dt \quad (6.4)$$

(Vì khuếch tán luôn xảy ra từ nơi có nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp nên luôn luôn  $\frac{dC_i}{dx} < 0$ , cần thêm dấu âm trước biểu thức để bảo đảm  $dn_i \geq 0$ )

**Định luật Fick II:** mô tả sự biến đổi nồng độ theo thời gian

$$\frac{dC}{dt} = D \frac{d^2 C}{dx^2} \quad (6.5)$$

Hệ số tỉ lệ D, chính là hệ số khuếch tán. D là thước đo sự khuếch tán trong điều kiện chuẩn ( $S = 1 \text{ cm}^2$ ,  $dt = 1 \text{ giây}$ ,  $\frac{dC}{dx} = 1$ ). Giá trị D phụ thuộc vào nhiệt độ, bản chất của dung môi (hay môi trường phân tán) và chất tan (pha phân tán), độ nhớt của môi trường, kích thước của hạt. Theo Einstein, đối với các hạt hình cầu:

$$D = \frac{RT}{6\pi\eta rN} \quad (6.6)$$

Phương trình cho thấy các yếu tố xác định giá trị hệ số khuếch tán D. D có thể tìm được bằng các phương pháp thực nghiệm dựa theo phương trình (6.4). Người ta đã xác định giá trị D trong các hệ khác nhau như sau: Hệ dung dịch phân tử thường và ion  $D \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{giây}$ ; các hệ keo  $D \approx 10^{-7} - 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{giây}$ , tức là giữa hai loại hệ đó D khác nhau đến  $10^{-2} - 10^{-4}$ . Trong hệ keo nồng độ thường rất nhỏ, nên nếu dựa vào phương trình (6.4) cũng dễ dàng thấy sự khuếch tán là vô cùng nhỏ.

Theo phương trình (6.6) cũng có thể tính được D nếu biết được hình dạng và kích thước hạt, hay ngược lại, có thể xác định hình dạng và kích thước hạt từ kết quả xác định D.

Phương trình hệ số khuếch tán của Einstein cho phép tìm được mối liên quan giữa D và quãng đường dịch chuyển trung bình của hạt. So sánh 2 phương trình (6.3) và (6.6) sẽ thu được:

$$\overline{\Delta x}^2 = 2Dt \quad (6.7)$$

Trong những trường hợp khó xác định D bằng thực nghiệm theo phương trình (6.4) chúng ta có thể tìm D (và sau đó là r) dựa trên cơ sở do quãng đường dịch chuyển trung bình  $\overline{\Delta x}$ . Phương trình (6.7) có thể sử dụng cho các trường hợp khuếch tán khác nhau: các phân tử khí, các chất hòa tan trong dung dịch tồn tại ở dạng phân tử hay ion, các hạt keo.

Xin nêu ví dụ tính khuếch tán cho hai trường hợp phân tử khí và hạt

keo. Để đánh giá sự khuếch tán của khí qua chất hấp phụ xốp hay chất xúc tác người ta sử dụng phương trình (6.7)  $t = \frac{l^2}{2D}$ , trong đó  $t$  - thời gian dịch chuyển của các phân tử trong đoạn đường  $l$ . Nếu sử dụng phương trình đó để tính thời gian khuếch tán của các hạt keo và phân tử thường qua quãng đường dài 1 cm, sẽ được:

- Thời gian chuyển dịch của hạt keo ( $D = 5 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{giây}$ ):  $t \approx 3 \text{ năm}$ .
- Thời gian chuyển dịch của phân tử thường  $t$  vào khoảng vài giờ.

Vậy có thể nói, trong các hệ keo có sự khuếch tán, mặc dù quá trình diễn ra vô cùng chậm so với hệ phân tán phân tử.

## 6.2. SỰ SA LẮNG VÀ CÂN BẰNG SA LẮNG CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

Phần này sẽ xem xét chuyển động Brown của các phân tử pha phân tán trong các hệ vi dị thể dưới tác dụng của trọng trường. Do tương quan giữa xu hướng "có trật tự" (dưới tác dụng của trọng trường) và "vô trật tự" (chuyển động Brown) các phân tử của pha phân tán có thể *sa lắng* (chủ yếu đối với các hạt lớn) hay phân bố ở độ cao xác định trong hệ (đối với các hạt nhỏ).

Khả năng các hệ vi dị thể phân bố cân bằng của các hạt trong toàn hệ được gọi là *tính bền sa lắng* hay *tính bền vững động học*. Đối với những hệ phân tán khô (ví dụ bụi hoặc huyền phù cát trong nước) không bền động học vì các hạt của pha phân tán khá nặng và thực tế không chuyển động Brown. Ngược lại, các hệ dung dịch thực (lỏng, khí) có tính bền vững động học cao, vì có chuyển động nhiệt và khả năng khuếch tán cao. Các hệ keo (aerosol và lyosol) chiếm vị trí trung gian giữa hai loại hệ trên.

### 1. Sự sa lắng

#### a- *Sa lắng dưới tác dụng của trọng trường*

Các hệ phân tán khô có kích thước hạt của pha phân tán khá lớn nên hoàn toàn không bền vững động học. Rõ ràng rằng, các hạt sa lắng dưới tác dụng của lực trọng trường (nếu có tính đến tương tác theo định luật Archimede)  $F = v(d - d_0)g$ , trong đó  $v$  thể tích của hạt;  $d, d_0$  khối lượng riêng của hạt và môi trường phân tán;  $g$  gia tốc trọng trường. Sự sa lắng của các hạt trong môi trường phân tán bị lực ma sát  $F_{ms}$  chống lại ( $F_{ms}$  tỷ lệ thuận với tốc độ chuyển động  $u$  và hệ số ma sát  $B$ )  $F_{ms} = B \cdot u$ .

Lúc đầu hạt rơi nhanh, do  $u$  còn nhỏ  $F > F_{ms}$ . Khi  $u$  tăng lên làm cho  $F_{ms}$  cũng tăng lên cho đến khi  $F = F_{ms}$ , hạt sẽ rơi theo tốc độ đều  $u = \text{const}$ . Vậy ở trạng thái ổn định đó hay trạng thái dừng có đẳng thức:

$$v(d - d_0)g = Bu \quad (6.8)$$

Với hạt hình cầu  $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ ,  $B = 6\pi\eta r$  sẽ có:

$$\frac{4}{3}\pi r^3(d - d_o)g = 6\pi\eta r u \quad (6.9)$$

Từ đó có thể tìm được tốc độ sa lăng của hạt

$$u = \frac{dx}{dt} = \frac{2r^2}{9\eta}(d - d_o)g \quad (6.10)$$

Phương trình (6.10) cho thấy: tốc độ sa lăng tăng tỷ lệ nghịch với độ nhớt  $\eta$  và tỷ lệ thuận với bình phương bán kính hạt và hiệu số  $(d - d_o)$  ( $d > d_o$  hạt sa lăng, còn  $d < d_o$  hạt nổi lên hay còn gọi là sa lăng ngược).

Có thể tìm được thông số kích thước hạt  $r$  nếu biết  $u$ ,  $\eta$ ,  $d$  và do theo phương trình (6.10).

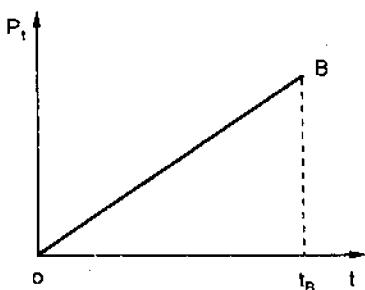
$$r = \sqrt{\frac{9\eta u}{2(d - d_o)g}} \quad (6.11)$$

Các phương trình trên: (6.8) - (6.11) sử dụng thích hợp trong các hệ không bền động học và ở trạng thái ổn định ( $u = \text{const}$ ). Do vậy, trong môi trường nước phương trình thích hợp cho các hệ có kích thước hạt nằm trong khoảng  $10^{-5}$  cm -  $10^{-2}$  cm. Vì nếu hạt có  $r > 10^{-2}$  cm cần thời gian dài để  $u = \text{const}$ , cho nên sẽ gặp nhiều khó khăn trong thực nghiệm.

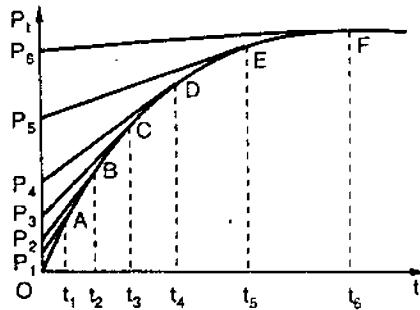
Còn nếu  $r < 10^{-5}$  cm hệ gần như bền động học.

### b. Phân tích sa lăng

Khi phân tích sa lăng cần phân biệt rõ hai loại hệ: *đơn phân tán* và *đa phân tán*.



Hình 6.5. Đường sa lăng của hệ đơn phân tán



Hình 6.6. Đường sa lăng của hệ đa phân tán

Trong các hệ đơn phân tán (kích thước các hạt bằng nhau) tốc độ sa lăng ( $u_t$ ) của các hạt đều như nhau, nên lượng chất sa lăng tỷ lệ thuận với thời gian ( $t$ ) (H.6.5). Nếu quan sát lớp phân cách giữa môi trường phân tán (trong suốt) với lớp huyền phù (đục) theo thời gian sẽ thấy lớp phân cách

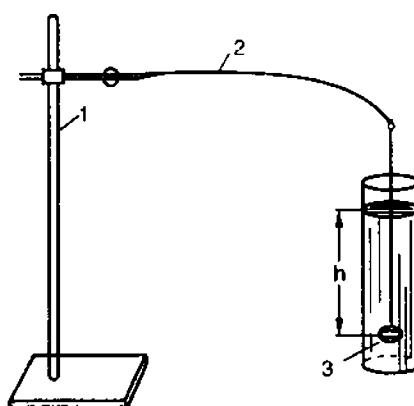
đó dịch chuyển một đoạn đường h. Nếu tốc độ rơi của hạt là  $u = \frac{h}{t}$ .

Trong các hệ đa phân tán, vì tốc độ rơi các loại hạt không đều nhau nên ranh giới phân cách giữa môi trường phân tán và huyền phù trong quá trình sa lắng là không rõ rệt, nên việc phân tích sa lắng trong các hệ này được tiến hành bằng cách đo tốc độ chất chứa pha phân tán trên một bề mặt nào đó của hệ. Nếu biểu diễn sự phụ thuộc giữa lượng chất sa lắng theo thời gian  $P_t = f(t)$  sẽ được đường cong sa lắng OF trên (H.6.6),  $t_1$  là thời gian sa lắng hoàn toàn hạt lớn nhất  $r_1$ ;  $t_6$  - thời gian sa lắng hạt nhỏ nhất và cũng là thời gian sa lắng hoàn toàn hệ. Giữa hai loại trên là các phần chiết khác nhau được phân biệt bởi các điểm B, C, D, E. Khối lượng hạt huyền phù của một phần chiết nào đó được xác định bởi đoạn trên trực tung nằm giữa hai giao điểm của tiếp tuyến kề nhau với trực tung, ví dụ:  $OP_1$  - Khối lượng của phần chiết thứ 1,  $P_1P_2$  - phần chiết thứ 2;  $P_2P_3$  - phần chiết thứ 3;  $P_3P_4$  - phần chiết thứ 4;  $P_4P_5$ . Khối lượng của phần chiết cuối cùng chứa các hạt có bán kính từ  $r_5$  đến  $r_6$  (min). Dựa vào sự phân tích đó có thể tính được kích thước hạt lớn nhất, bé nhất và trung bình của một phần chiết nào đó trong hệ đa phân tán.

Thực tế, phép phân tích sa lắng hệ đa phân tán được tiến hành dựa trên cơ sở xác định tốc độ chất chứa trên đĩa cân. Để phục vụ cho mục đích đó người ta sử dụng cân phân tích sa lắng có cấu tạo như (H.6.7). Khi các hạt huyền phù sa lắng vào đĩa cân 3 làm cho đầu cân bị uốn cong. Dùng kính hiển vi theo dõi độ cong của cần, qua đó xác định được khối lượng kết tủa P theo thời gian (cũng có thể dùng cân xoắn để cân đĩa 3).

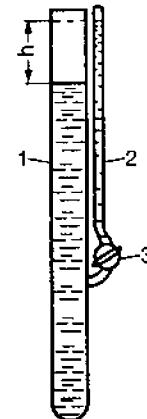
Ngoài ra còn dùng sa lắng kế Wigner để theo dõi sự sa lắng của các loại hạt. Phép do dựa trên sự biến thiên áp suất thủy tĩnh của cột huyền phù khi pha phân tán tách ra khỏi hệ do sa lắng. Quá trình do tiến hành như sau: Đóng khóa 3, cho dung dịch huyền phù vào ống 1, cho môi trường phân tán vào nhánh 2. Khi mở khóa 3, chất lỏng trong nhánh 2 dâng lên do khối lượng riêng của dung dịch huyền phù lớn hơn khối lượng riêng của môi trường phân tán. Trong quá trình sa lắng khối lượng riêng của dung dịch huyền phù giảm dần, nên chênh lệch của hai mức chất lỏng giảm dần theo thời gian. Vậy nếu xác định h theo thời gian sẽ xây dựng được đường sa lắng.

<sup>11</sup> Phản ứng tuần tự xin xem thêm trong S.S. Voiutski "Hóa học chất keo", Hà Nội 1973 trang 64 Tập I.



**Hình 6.7. Cân sa lắng Figurophki**

1. Giá cân; 2. Cân cân; 3. Đĩa cân.



**Hình 6.8. Sa lắng kế Wigner G**

1. Ống chứa huyền phù;  
2. Ống chứa môi trường phân tán;  
3. Van.

Các phương trình sử dụng trong phép phân tích sa lắng cho thấy nó chỉ thích hợp các điều kiện giới hạn sau:

- Hạt của pha phân tán có dạng hình cầu (song có thể sử dụng cho các hạt không hình cầu nếu dùng r là bán kính tương đương).
- Các hạt không bị solvat hóa.
- Các hạt sa lắng độc lập, giữa các hạt không tạo nên những liên kết.
- c- **Sa lắng dưới trường lực ly tâm**

Các hệ có kích thước hạt của pha phân tán nhỏ (cơ kích thước hạt keo) gần như bền động học, cho nên trong phân tích sa lắng người ta phải tiến hành dưới trường lực siêu ly tâm với gia tốc lớn để tăng tốc độ quá trình sa lắng. Ví dụ các hạt thạch anh có kích thước  $10^{-5}$  cm sa lắng dưới trọng trường đi được 1 cm mất 86,2 giờ, còn trong trường ly tâm có gia tốc  $10^5$  g (trong đó g - gia tốc trọng trường) chỉ mất 3 giây.

Tương tự dưới tác dụng của trọng trường, quá trình sa lắng do ly tâm sẽ đạt trạng thái ổn định khi có cân bằng sau:

$$v(d - d_0)\omega^2 x = Bu = B \frac{dx}{dt} \quad (6.12)$$

trong đó:  $v(d - d_0)\omega^2 x$  - lực gây ra do ly tâm;  $\omega$  - tốc độ góc;  $x$  - khoảng cách từ hạt đến tâm quay;  $B$  - hệ số ma sát. Chuyển về phương trình (6.12) để đưa về dạng có thể lấy tích phân:  $\frac{dx}{x} = \frac{v(d - d_0)\omega^2}{B} dt$  và lấy tích phân từ  $x_1$  đến  $x_2$  tương ứng với  $t = 0$  đến  $t$  sẽ được phương trình sau:

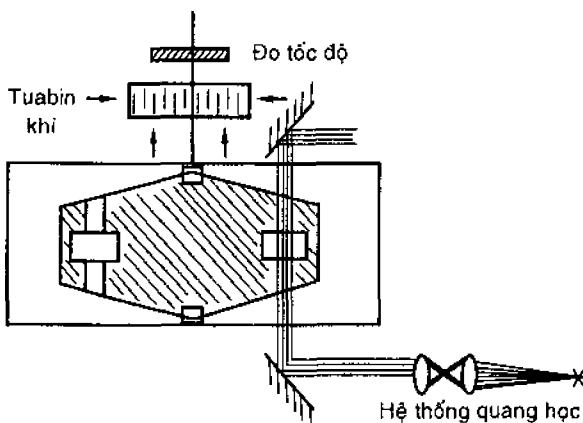
$$l_n \frac{x_1}{x_2} = \frac{v(d - d_o) \omega^2 t}{B} \quad (6.13)$$

Thay  $B = 6\pi\eta r$  (nếu hạt là hình cầu) sẽ có:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta l_n \frac{x_2}{x_1}}{2(d - d_o) \omega^2 t}} \quad (6.14)$$

Sử dụng các phương trình (6.13) và (6.14) có thể xác định được khối lượng hạt hay khối lượng phân tử (của hợp chất cao phân tử) theo độ chuyển dịch của các hạt hình cầu trong trường siêu ly tâm một đoạn là  $x_2 - x_1 = x$  trong khoảng thời gian  $t$  khi biết các đại lượng  $\omega, \eta, d, d_o$ .

Máy siêu ly tâm dùng trong phân tích sa lăng có nguyên tắc cấu tạo như (H.6.9).



Hình 6.9. Hệ thống máy siêu ly tâm

## 2. Cân bằng khuếch tán - sa lăng

### a. Cân bằng khuếch tán - sa lăng trong trọng trường

Trong những hệ có kích thước các hạt của pha phân tán tương đối nhỏ có thể có chuyển động Brown. Lúc đầu, khi gradian nồng độ  $\frac{dC}{dx}$  còn nhỏ, quá trình sa lăng diễn ra là chủ yếu, song do kết quả của sự sa lăng dần dần  $\frac{dC}{dx}$  tăng lên (theo chiều cao), tốc độ khuếch tán cũng tăng lên cho đến khi đạt cân bằng với sự sa lăng, - gọi là *cân bằng sa lăng*. Ở trạng thái đó sự phân bố lại các chất trong dung dịch sẽ không diễn ra nữa mặc dù các chất được phân bố không hoàn toàn như nhau theo chiều cao, nồng độ hạt giảm dần khi chiều cao tăng lên. Sự sa lăng có xu hướng tập trung các hạt xuống đáy

bình (do lực trọng trường) còn sự khuếch tán thì chống lại xu hướng đó (do chuyển động Brown).

Khảo sát dòng các hạt trong phạm vi tiết diện S của dung dịch keo nồng độ C và gradian nồng độ theo khoảng cách  $\frac{dC}{dx}$  có thể thấy: dòng sa lăng trong tiết diện S là  $CS \frac{dx}{dt}$ , còn dòng khuếch tán ứng với tiết diện S là  $-DS \frac{dC}{dx}$  (theo định luật Fick I). Khi đạt trạng thái cân bằng, hai dòng trên bằng nhau, suy ra:

$$C \frac{dx}{dt} = -D \frac{dC}{dx} \quad (6.15)$$

Thay các giá trị  $\frac{dx}{dt}$  theo phương trình (6.10) và D từ phương trình (6.6) sử dụng cho hạt hình cầu sẽ được:

$$\frac{dC}{C} = -\frac{v(d-d_o)}{kT} g dx \quad (6.16)$$

trong đó  $v = \frac{4}{3}\pi r^3$ , - thể tích hạt của pha phân tán;  $k = \frac{R}{N}$ , - hằng số Boltzmann. Để dễ hình dung khi khảo sát sự sa lăng dùng h thay cho x:

$$\frac{dC}{C} = -\frac{v(d-d_o)}{kT} gh \quad (6.16a)$$

Lấy tích phân từ  $C_o$  đến  $C_h$  tương ứng với chiều cao tính từ đáy bình  $h = 0$  cho đến  $h$ , ta có:

$$\ln \frac{C_h}{C_o} = \frac{v(d-d_o)gh}{kT} \quad (6.17)$$

hoặc

$$C_h = C_o e^{\frac{v(d-d_o)gh}{kT}} \quad (6.17a)$$

Để kiểm tra lại phương trình, Perrin đã tiến hành xác định sự phân bố nồng độ các hạtごmрут theo chiều cao bằng kính siêu hiển vi. Trên cơ sở các số liệu thực nghiệm thu được đó Perrin tính được hằng số Boltzmann k, nó hoàn toàn trùng hợp với giá trị k thu được từ các phương pháp khác.

Phương trình (6.17) và (6.17a) đúng cho cả trường hợp biểu diễn sự phân bố phân tử khí theo chiều cao. Nhưng trong trường hợp đó, khối lượng hiệu dụng  $v(d - d_o)$  phải được thay bằng khối lượng thực của phân tử m và xem rằng, áp suất khí P tỉ lệ với nồng độ phân tử. Vậy, thu được phương trình áp kế quen thuộc.

$$\ln \frac{P_0}{P_h} = \frac{mgh}{kT} \quad (6.18)$$

hay

$$P_h = P_0 e^{-mgh/kT} \quad (6.18a)$$

Đó chính là các phương trình *qui luật phân bố áp suất theo độ cao*.

Do khối lượng phân tử *trung bình* của không khí (chủ yếu là N<sub>2</sub> và O<sub>2</sub>) nhỏ hơn các hạt keo rất nhiều, nên trong không khí sự sa lăng là vô cùng yếu, ví dụ, áp suất khí quyển chỉ giảm khoảng 1 mmHg khi lên cao 10 m.

Ngày nay phương pháp đếm hạt ở hai độ cao khác nhau được sử dụng để tìm khối lượng và bán kính hạt. Đối với các hệ keo, các hạt của pha phân tán phân bố theo chiều cao biến đổi rõ ràng hơn khí. Ví dụ chiều cao để nồng độ giảm đi hai lần (C<sub>1</sub>/C<sub>2</sub> = 2) - h<sub>1/2</sub> của các hạt có kích thước cỡ vài chục micron mét (như khí trong không khí) h ≈ 5,5 km trong khi dung dịch có kích thước hạt keo, như protein trong dung dịch M<sub>d</sub> = 40000, d ≈ 1,3 g/cm<sup>3</sup> có h<sub>1/2</sub> = 20 m. Vậy, ngay cả trong trường hợp dung dịch keo thực tế cũng rất khó xác định kích thước cũng như trọng lượng phân tử theo phương pháp cân bằng sa lăng, do chiều cao của bình đo thông thường chưa đủ để quan sát sự thay đổi nồng độ theo độ cao.

#### **b- Cân bằng khuếch tán - sa lăng trong trường ly tâm**

Phương trình cân bằng trong trường hợp này có thể tìm được theo phương pháp như phần trên đã trình bày hay cũng có thể xác định theo phương trình của định luật phân bố Boltzmann. Chúng ta thử theo phương pháp thứ 2 để phân tích vấn đề.

Trước hết có thể nhận thấy trong phương trình (6.17a) đại lượng v(d - d<sub>0</sub>)gh (hay tương ứng v(d - d<sub>0</sub>)gx) - biểu thị thế năng dưới lực hút của trái đất ở khoảng cách x (hay h) so với mức ban đầu U = 0. Vậy phương trình có thể biểu diễn dưới dạng tổng quát cho hạt với trường lực ngoài U.

$$C = C_0 e^{-U/kT} \quad (6.19)$$

Đó là một trong những dạng phương trình quan trọng nhất của định luật vật lý, - phương trình định luật phân bố Boltzmann. Trong dung dịch keo tương tác giữa các hạt cũng xem tương tự như tương tác giữa các phân tử, ion nên có thể sử dụng định luật Boltzmann cho hóa keo.

Nếu đặt dung dịch keo vào máy ly tâm quay với tốc độ ω, thì các hạt (khối lượng hiệu dụng v(d - d<sub>0</sub>) đặt cách tâm x sẽ có năng lượng tương ứng  $-\frac{1}{2}v(d-d_0)\omega^2x^2$ . Vậy khi đạt trạng thái cân bằng sa lăng do ly tâm, theo định luật Boltzmann chúng ta thu được phương trình nồng độ theo khoảng cách x:

$$c = c_0 e^{-\frac{v(d-d_0)\omega^2 x^2}{2kT}} \quad (6.20)$$

hay biểu diễn tương ứng theo khoảng cách  $x_1, x_2$  và nồng độ  $C_1, C_2$  ở dạng logarit sẽ có:

$$\ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{v(d-d_0)\omega^2}{2kT} (x_2^2 - x_1^2) \quad (6.21)$$

Khi xác định được nồng độ ở các khoảng cách khác nhau  $x_1, x_2$  (thường quan sát hay chụp ảnh ngay trên máy siêu li tâm nhờ hệ thống quang học như H.6.9) và dựa vào phương trình (6.21) có thể tính được khối lượng hiệu dụng của hạt (cũng như kích thước hạt thông qua đại lượng thể tích hạt v). Ngày nay người ta thường sử dụng phương pháp này để xác định khối lượng phân tử của hợp chất cao phân tử.

### 6.3. ÁP SUẤT THẨM THẤU

Sự chuyển động hỗn loạn của các hạt trong dung dịch còn là nguyên nhân của hiện tượng thẩm thấu. Hiện tượng thẩm thấu trong dung dịch keo cũng tương tự như trong dung dịch thực. Cơ chế và các qui luật cơ bản của sự thẩm thấu đã được xem xét kỹ trong giáo trình hóa lý I, nên ở đây sẽ không thảo luận kỹ. Như đã biết, khi ngăn cách hai dung dịch có nồng độ khác nhau (hay dung dịch và dung môi nguyên chất) bởi màng bán thẩm thì sẽ có dòng dung môi chuyển từ phía dung dịch có nồng độ thấp (hay dung môi nguyên chất) sang phía dung dịch có nồng độ lớn hơn để san bằng nồng độ ở hai phía màng. Hiện tượng đó được gọi là *hiện tượng thẩm thấu*. Dòng dung môi sẽ ngừng lưu chuyển tiếp tục, khi đã tạo được một gradian áp suất cần thiết chống lại. Áp suất này cân bằng với áp suất thủy tĩnh tương ứng, - gọi là *áp suất thẩm thấu*  $\pi$ .

Hiện tượng được lý giải bởi chiều tăng entropy của quá trình nếu theo quan điểm nhiệt động, và số dư của va chạm của các phân tử dung môi lên màng từ phía dung dịch loãng (hay dung môi nguyên chất), nếu theo quan điểm động học.

Đối với dung dịch lý tưởng phương trình Van't Hoff có dạng

$$\pi_{dd} = CRT \quad (6.22)$$

trong đó:  $\pi_{dd}$  - áp suất thẩm thấu,  $C$  - Nồng độ thể tích

Với dung dịch keo, nồng độ của pha phân tán được sử dụng là nồng độ hạt  $v$  (biểu diễn số hạt trong 1 đơn vị thể tích) và nồng độ gam hạt  $C_d$  (quy về tính theo mol).

$$C_d = \frac{v}{N} \quad (6.23)$$

(N - số Avogadro), nên phương trình áp suất thẩm thấu có dạng.

$$\pi_K = \frac{V}{N} RT = C_d RT \quad (6.24)$$

Khác với áp suất thẩm thấu của dung dịch lý tưởng, áp suất thẩm thấu của dung dịch keo có hai điểm đặc biệt: giá trị rất bé và không ổn định.

Người ta cho rằng nguyên nhân chủ yếu làm cho áp suất thẩm thấu của hệ keo nhỏ là vì nồng độ các hạt trong hệ quá nhỏ. Qua ví dụ sau đây chúng ta sẽ rõ nhận xét đó. Đối với dung dịch lý tưởng có  $C = 1 \text{ mol/l}$  thì  $\pi_{dd} = 22,4 \text{ atm}$  khi  $T = 273^\circ\text{K}$  (theo phương trình (6.22)). Còn đối với dung dịch keo thì áp suất thẩm thấu là bao nhiêu? Trước hết hãy đánh giá  $C_d$ . Nếu keo Au 0,1%, kích thước hạt  $l = 10^{-6} \text{ cm}$  (xem dạng gần như khối lập phương). Vậy thể tích của hạt  $V = l^3 = 10^{-18} \text{ cm}^3$ , khối lượng hạt keo Au  $m = Vd = 10^{-18} \cdot 20 = 2 \cdot 10^{-17} \text{ g}$  (biết  $d_{Au} = 20 \text{ g/cm}^3$ ). Nếu dung dịch keo chứa 1g hạt/l, thì:

$$C_d = \frac{1}{2 \cdot 10^{-17} \cdot 6 \cdot 10^{23}} = 10^{-7} \text{ g hạt/l}$$

Thay giá trị này vào phương trình (6.24) sẽ tính được  $\pi_K = 22,4 \cdot 10^{-7} \text{ atm}$  (hay  $\sim 0,02 \text{ mm cột nước}$ ). Sự tồn tại áp suất thẩm thấu đó của hệ keo (mặc dù rất bé) một lần nữa chứng tỏ quan điểm đúng đắn của thuyết động học đối với dung dịch keo, đồng thời nó cũng giải thích nguyên nhân mà nhiều nhà nghiên cứu đã không phát hiện áp suất thẩm thấu của keo, đó là vì giá trị quá bé của nó.

Do xảy ra sự tập hợp không ngừng các hạt trong hệ (là một hiện tượng đặc trưng của các hệ keo), nên nồng độ  $C_d$  luôn thay đổi và làm cho  $\pi_K$  cũng biến đổi theo, như tỷ lệ sau:

$$\frac{\pi_{K_1}}{\pi_{K_2}} = \frac{C_{d_1}RT}{C_{d_2}RT} = \frac{C_{d_1}}{C_{d_2}} \quad (6.25)$$

Vậy, qua nghiên cứu tính chất động học phân tử của hệ keo đã cho phép hình dung những đặc trưng chung của hai loại dung dịch keo và phân tử, thực chất, chúng chỉ khác nhau về mức độ do sự khác biệt về kích thước hạt và nồng độ. Qua các phương pháp thực nghiệm nghiên cứu tính chất động học của hệ cho phép đánh giá được độ phân tán của hệ ( thông qua các thông số  $r, m .v.v...$ ).

## **TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN**

Nghiên cứu các tính chất quang học các hệ phân tán có ý nghĩa lớn nhằm phục vụ cho việc xác định kích thước và hình dạng cũng như nồng độ của các hạt pha phân tán (kính hiển vi thường không phát hiện được). Ngoài ra, bằng phương pháp quang học có thể kết hợp nghiên cứu được các tính chất động học phân tử của hệ keo.

Chúng ta sẽ xem xét sự tác động của sóng điện từ của ánh sáng vào hệ phân tán. Như đã biết, khi qua môi trường phân tán nói chung ánh sáng có thể bị hấp thụ, phản xạ hay phân tán bởi các hạt. Sự phản xạ ánh sáng bởi bề mặt hạt có thể xảy ra khi kích thước của hạt vượt quá bước sóng ánh sáng, và chúng tuân theo định luật quang hình học. Tương ứng với phần ánh sáng đơn sắc ( $\lambda$  vào khoảng 400 - 700 nm) hiện tượng trên xảy ra đối với các hệ phân tán thô. Đối với các hệ có kích thước hạt nhỏ hơn, ví dụ như hạt keo, dưới tác dụng của ánh sáng có bước sóng như trên sẽ xảy ra hiện tượng đặc trưng khác - *hiện tượng phân tán ánh sáng*.

### **7.1. SỰ PHÂN TÁN ÁNH SÁNG CỦA HỆ PHÂN TÁN**

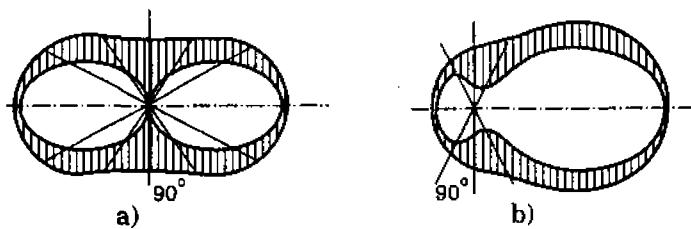
Hiện tượng phân tán ánh sáng được Tyndall nghiên cứu kỹ từ năm 1868. Tyndall phát hiện được hình nón sáng đặc (thường có màu xanh đặc) xuất hiện trên nền tối tại vùng dung dịch keo có chùm ánh sáng mạnh chiếu qua. Hình nón sáng đặc đó được gọi là *hình nón Tyndall* và hiện tượng đó gọi là *apsluseen*<sup>(\*)</sup>.

Nếu nhìn nhận theo cái vẻ bề ngoài thì nó cũng gần giống như sự phát lân quang, nhưng có bản chất khác và thường được gọi là *hiệu ứng Tyndall* hay *sự phân tán ánh sáng*, mà nguyên nhân là *sự nhiễu xạ ánh sáng* khi qua hệ vi dị thể.

<sup>(\*)</sup> Xuất phát từ chữ La tinh *opalus* tên của một loại khoáng có màu xanh đặc có pha vàng - trắng.).

Khi dung dịch chứa các hạt lớn (kích thước lớn hơn chiều dài sóng ánh sáng chiếu vào) thì chỉ có sự phản xạ ánh sáng theo mọi hướng từ bề mặt các hạt và toàn bộ bây giờ được xem như gồm vô số những chiếc gương nhỏ. Khi kích thước hạt nhỏ hơn (vào cỡ kích thước hạt keo) thì hiện tượng quang học trở nên phức tạp hơn rất nhiều. Trước hết chúng ta sẽ thảo luận một trường hợp đơn giản: sự phân tán ánh sáng của *hệ hạt hình cầu không dẫn điện*. Dưới tác dụng của trường điện từ của sóng ánh sáng các chất bị phân cực, hấp thụ một phần năng lượng sóng, kế đó năng lượng được giải phóng ra ở dạng phát sáng theo tất cả các hướng. Sự phát sáng thứ cấp đó chính là *sự phân tán ánh sáng*.

Ánh sáng phân tán có đặc tính là truyền theo mọi hướng nhưng cường độ ánh sáng phân tán theo các hướng khác nhau thì khác nhau. Nếu các hạt có  $r \ll \lambda$ , thì ánh sáng phân tán lớn phân tán theo góc  $0^\circ$  và  $180^\circ$  so với tia tới. Nếu các hạt lớn hơn một ít ( $r < \lambda$ ), thì chủ yếu phân tán theo hướng tia tới. Ngoài ra, ánh sáng phân tán thường có phân cực. Đối với các hạt bé thì theo góc  $0^\circ$  và  $180^\circ$  ánh sáng không phân cực, còn theo góc  $90^\circ$  - phân cực hoàn toàn. Đối với các hạt tương đối lớn sự phân cực lớn nhất của ánh sáng ứng với góc khác  $90^\circ$  (H.7.1.a,b).



**Hình 7.1. Đặc điểm sự phân tán và phân cực ánh sáng  
bởi các hạt hình cầu**

a. *Hạt rất nhỏ ( $r \ll \lambda$ )*; b. *Hạt tương đối nhỏ ( $r < \lambda$ )*

Rayleigh đã đưa ra phương trình tính cường độ ánh sáng phân tán  $I_p$  viết cho hạt dạng hình cầu không dẫn điện với hệ loāng:

$$I_p = \frac{24\pi^3 C_d v}{\lambda^4 d_r} \left( \frac{n_1^2 - n_o^2}{n_1^2 + 2n_o^2} \right)^2 I_o \quad (7.1)$$

trong đó:  $I_o$  - cường độ ánh sáng chiếu vào hệ;  $n_1, n_o$  - chiết suất của pha phân tán và môi trường phân tán;  $\lambda$  - bước sóng của ánh sáng tới;  $d_r, v$  - đường kính và thể tích của hạt;  $C_d = v \cdot v \cdot d_r$  - nồng độ trọng lượng.

Phương trình (7.1) là cơ sở của các phương pháp quang học nghiên cứu dung dịch keo dựa vào sự phân tán ánh sáng. Sau đây sẽ khảo sát các yếu tố ảnh hưởng đến giá trị  $I_p$ .

1-  $I_p$  tăng nhanh khi tăng hiệu số ( $n_1 - n_0$ ). Đối với dung dịch cao phân tử sự khác biệt này không đáng kể nên chúng phân tán ánh sáng yếu, khác với keo điển hình.

2- Đại lượng  $I_p$  tỉ lệ thuận với  $v$  (hay kích thước hạt). Tất nhiên, tỉ lệ đó chỉ có giá trị trong giới hạn kích thước bé của hạt (theo điều kiện  $2\pi/\lambda < 0,3$ ). Ví dụ tương ứng với phổ ánh sáng trắng thì  $r$  bao gồm trong khoảng  $r < (2 \cdot 4) \cdot 10^{-6}$  cm. Khi  $r \geq \lambda$  từ sự phân tán đã chuyển thành phân xạ và sự tăng lên của  $r$  sẽ làm cho tổng bề mặt bị giảm xuống ( $Cd = \text{const}$ )  $I_p$  nên cũng giảm xuống.

Sử dụng phương trình Rayleigh cho phép xác định được  $v$  (hay  $r$ ) nếu đo được  $I_p$ . Phép đo đó được gọi là *nephelometre*\*

3-  $I_p$  tỉ lệ thuận với nồng độ trọng lượng của hạt  $Cd$ . Do vậy có thể sử dụng phép nephelometre trong phương pháp phân tích định lượng các chất có kích thước pha phân tán cỡ hạt keo. Ví dụ, người ta thường sử dụng phương trình (7.1) để xác định các protein. Nếu cố định  $I_0$ ,  $v$ ,  $\lambda$ ,  $n$ , và  $n_0$  thì nồng độ được xác định theo phương trình:  $Cd_1 = Cd_2$ ,  $I_1/I_2$  trong đó ký hiệu 1 và 2 chỉ dung dịch nghiên cứu và dung dịch chuẩn.

4- Cường độ ánh sáng phân tán  $I_p$  tỉ lệ nghịch với  $\lambda^4$ , - tức là khi chiếu chùm ánh sáng trắng qua dung dịch keo thì phần phổ có sóng ngắn nhất: xanh và tím phân tán ánh sáng mạnh. Chính vì vậy, trong các hệ keo không màu ánh sáng phân tán (hình nón Tyndall) có màu sáng xanh đặc, cũng tương tự có thể quan sát được màu xanh thẫm của khói thuốc lá, khói xăng, dầu.v.v... Màu xanh thẫm của bầu trời trong các khoảng thời gian khác nhau trong ngày cũng là kết quả của sự phân tán ánh sáng của các giọt chất lỏng vô cùng nhỏ và sự thăng giáng nồng độ của khí quyển.

Ngược lại, khi quan sát ánh sáng thấu qua các hệ chúng ta chỉ thấy màu đỏ và da cam, điều đó chứng tỏ một phần phổ tím bị mất do phân tán ánh sáng theo các hướng khác nhau, còn phần xuyên thấu là phần phổ ánh sáng có bước sóng dài hơn.

Bản thân các phân tử khí cũng phân tán ánh sáng, nhưng rất yếu do v<sub>n</sub> nhỏ. Vậy, khi nghiên cứu các tính chất động học phân tử chúng ta sẽ thấy sự thống nhất biện chứng tính chất chung của dung dịch keo và dung dịch phân tử. Tuy rằng, hiệu ứng Tyndall được xem như là tiêu chuẩn quan trọng phân biệt dung dịch keo với dung dịch phân tử. Song trong thực tế điều đó cũng không hoàn toàn được phản ánh rõ ràng.

Sự phụ thuộc của  $I_p$  đối với  $\lambda^4$  được sử dụng rất nhiều trong thực tế,

\* Nephelometre, xuất phát từ chữ Hy lạp νεφος, - có nghĩa là mây, mây mù.

như dùng trong tín hiệu cũng như định vị radio. Màu đỏ được chọn làm tín hiệu nguy hiểm, do hơn bất kỳ tín hiệu nào khác nó có thể được phát hiện rất dễ dàng trong cả mây mù, ở khoảng cách xa vì không bị phân tán ánh sáng ( $\lambda$  lớn). Sự ít phân tán ánh sáng hơn của các tia hồng ngoại và sóng ngắn radio được sử dụng để định vị.

Cũng cần nhận thấy rằng, trong trường hợp các hạt keo không phải hình cầu mà bị kéo dài, thì sự phân tán ánh sáng phụ thuộc vào hình dạng hạt và định hướng theo chiều của tia tới. Đối các hạt keo dẫn điện ngoài hiện tượng phân tán ánh sáng (thường yếu), còn có hiện tượng hấp phụ, phản xạ ánh sáng (các hiệu ứng này thường mạnh). Xét toàn bộ, các hiệu ứng này chồng lên nhau thì phương trình Rayleigh đối với hạt dẫn điện không còn hiệu nghiệm nữa.

## 7.2. SỰ HẤP THỤ ÁNH SÁNG CỦA HỆ PHÂN TÁN

Như đã nói, phương trình Rayleigh chỉ đúng cho các hạt không dẫn điện còn keo kim loại có các qui luật quang học khá phức tạp. Trường điện từ biến thiên của sóng ánh sáng làm phát sinh dòng điện (do cảm ứng) ở các hạt, và vì vậy, một phần điện năng đã biến thành nhiệt năng, có nghĩa là đã xảy ra sự hấp thụ ánh sáng (một phần năng lượng sóng điện từ đã chuyển thành nhiệt năng). Sự hấp thụ ánh sáng cũng có thể xảy ra tương tự với các hạt không dẫn điện.

Người ta thấy rằng sự hấp thụ ánh sáng đơn sắc của các hệ keo tương tự như trong trường hợp dung dịch phân tử, nó tuân theo định luật Lambert - Beer:

Cường độ ánh sáng ló qua I phụ thuộc vào chiều dày  $l$  và nồng độ C của lớp dung dịch mà ánh sáng tới  $I_0$  chiếu qua.

$$I = I_0 e^{-\epsilon_0 Cl} \quad (7.2)$$

trong đó:  $\epsilon_0$  - hệ số hấp thụ, nó phụ thuộc vào độ dài sóng ánh sáng chiếu vào hệ, nhiệt độ, bán chất của pha phân tán và môi trường phân tán.

Phương trình (7.2) còn được dùng ở dạng logarit.

$$\ln \frac{I_0}{I} = \epsilon_0 Cl \quad (7.3)$$

Biểu thức  $\ln \frac{I_0}{I}$  (thường ký hiệu  $D_0$ ) là độ hấp thụ hay mật độ quang của dung dịch, còn  $\frac{I_0}{I}$  gọi là độ trong suốt tương đối của dung dịch.

Phương trình Lambert - Beer đúng cho dung dịch đồng thể, nhưng cũng thích hợp cho cả dung dịch keo khi độ dày dung dịch không quá lớn và nồng độ dung dịch không quá cao.

Vậy, đối với dung dịch keo ngoài hiện tượng hấp thụ còn có sự phân

tán ánh sáng, nên nếu xét tổng hiệu ứng chồng lên nhau có ảnh hưởng đến cường độ tia ló qua nói chung thì phải kể cả hiện tượng “hấp thụ giả” (do phân tán ánh sáng).

Phương trình được biểu diễn dưới dạng (tương tự phương trình (7.2))

$$I = I_0 e^{-(\epsilon_0 + k')Cl} \quad (7.4)$$

$k'$  - hệ số hấp thụ giả, nó có quan hệ mật thiết với kích thước hạt  $r$ , bước sóng ánh sáng tới  $\lambda$  cũng như các yếu tố khác mà phương trình Rayleigh đã cho thấy.

Sự hấp thụ ánh sáng (kể cả hấp thụ giả) của keo kim loại đạt giá trị cực đại tương ứng với bước sóng ánh sáng chiếu vào và bán kính hạt xác định (H.7.2)

Các điểm cực đại trên đường hấp thụ ánh sáng có thể giải thích bằng sự hấp thụ giả (sự phân tán ánh sáng), vì quá trình này có phụ thuộc vào độ phân tán và cả bước sóng ánh sáng tới. Song chỉ có sự phân tán ánh sáng thôi thì chưa đủ để gây hiệu ứng rõ rệt như vậy, mà thực tế khi độ phân tán tăng lên sự hấp thụ thật của ánh sáng tăng lên rõ rệt. Nói chung, điều đó chứng tỏ khả năng hấp thụ ánh sáng rất lớn của keo kim loại, đặc biệt khi hệ có độ phân tán thích hợp.

Vậy đối với keo kim loại, phương trình hấp thụ ánh sáng cần phải kể đến độ phân tán của hệ.

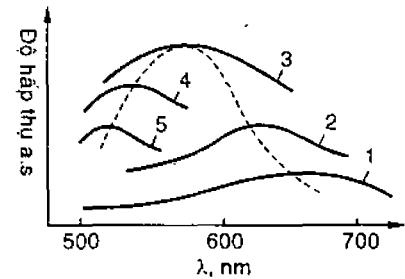
$$I = I_0 e^{-\epsilon Cl/f(r^3)} \quad (7.5)$$

### 7.3 CÁC DỤNG CỤ QUANG HỌC DÙNG NGHIÊN CỨU HỆ KEO

#### 1- Kính siêu hiển vi

Phương pháp kính siêu hiển vi dựa trên cơ sở của hiện tượng phân tán ánh sáng, nó cho phép quan sát được các hạt của hệ phân tán mà kính hiển vi thường không quan sát được. Khả năng phân chiết của kính hiển vi quang học  $d_x$  được xác định theo phương trình sau:  $d_x = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha/2}$ , trong đó  $n$  là chiết suất của môi trường mà các vật quan sát tồn tại,  $\alpha$  - góc tạo bởi các tia chiếu vào từ vật quan sát đến vật kính.

Vậy nếu quan sát dưới ánh sáng thường ( $\lambda : 400 - 700$  nm) thì kính hiển vi tốt nhất cũng chỉ cho phép phân biệt được vật vào khoảng  $0,2 \mu m$ .

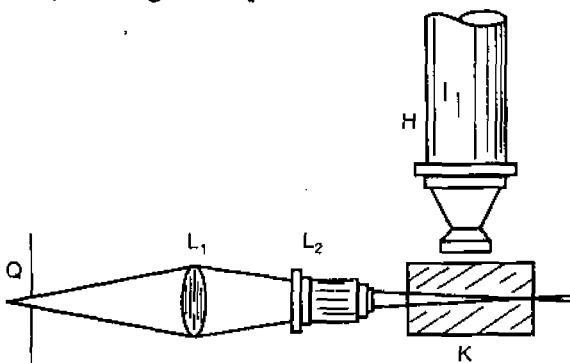


Hình 7.2. Sự hấp thụ ánh sáng của keo vàng ứng với độ phân tán của các hạt (độ phân tán tăng theo số thứ tự các đường)

nếu dùng tia tử ngoại cũng chỉ quan sát được vật không nhỏ hơn  $0,1\mu\text{m}$ .

Vậy hệ keo không thể quan sát được bằng kính hiển vi thường.

Năm 1903 (Siedentopf và Zigmondy) đã thiết kế được dụng cụ quan sát ánh sáng phân tán bằng kính hiển vi thường (H.7.3). Trong đó, chùm sáng được phân thành các điểm sáng của các hạt tách rời nhau, và chúng trở thành nguồn phát sáng thứ cấp của ánh sáng phân tán. Các chùm sáng của ánh sáng phân tán đó lớn hơn chính bắn thân các hạt rất nhiều nên có thể thấy được trong kính hiển vi (hay thu được ảnh). Trên nền đèn có thể quan sát được các chấm sáng của các hạt (trong trạng thái chuyển động Brown). Vậy thực tế không quan sát trực tiếp được kích thước và hình dạng hạt (do chỉ thấy điểm sáng mà không thấy được hạt), song các thông số đó có thể xác định được một cách gián tiếp.



Hình 7.3. Kính siêu hiển vi. Q - Hồ quang;  $L_1$ ,  $L_2$  - hệ thống thấu kính; K - dung dịch keo; H - kính hiển vi thường

Ví dụ, người ta tách riêng từng thể tích quan sát xác định  $V_0$  và đếm số hạt n trong đó. Khi biết nồng độ trọng lượng của các hạt Cd và số hạt trong một đơn vị thể tích  $v = \frac{n}{V_0}$ , có thể tìm được thể tích của một hạt v:

$$v = \frac{C_d}{vd} = Cd V_0 / nd, \text{ trong đó } d \text{ - khối lượng riêng của pha phân tán. Kích}$$

thước của các hạt có dạng khối lập phương và hình cầu có thể sử dụng phương trình sau để tính:  $l = \sqrt[3]{v}$  và  $r = \sqrt[3]{3v/4\pi}$

Có thể tính r hạt theo phương trình (6.6) và (6.7) bằng cách chụp ảnh qua kính siêu hiển vi để xác định quãng đường dịch chuyển trung bình của hạt  $\Delta x$

Hình dạng hạt có thể xác định nếu dựa vào đặc điểm chấm sáng của ánh sáng phân tán: hạt hình cầu, điểm sáng có cường độ không đổi khi chuyển động (tịnh tiến và quay); hạt hình que, hình kim hoặc hình phiến khi chuyển động có nhấp nháy.

## 2. Kính hiển vi điện tử

Như đã biết, bước sóng của dòng điện tử tỷ lệ nghịch với tốc độ chuyển động  $v$  và khối lượng  $m$  của nó

$$\lambda = \frac{h}{um} \quad (7.6)$$

( $h$  - hằng số Planck)

Điện trường mạnh sẽ làm tăng tốc độ điện tử lên cho đến khi đạt giá trị tương ứng của  $\lambda = 10^{-8} \sim 10^{-9}$  cm.

Với giá trị đó của bước sóng có thể quan sát được cả phân tử như nguyên tử về khả năng phân chiết đã trình bày.

Việc ứng dụng phương pháp kính hiển vi điện tử để nghiên cứu dung dịch keo cũng còn bị hạn chế vì vật quan sát cần tạo thành màng mỏng và khô, cho nên tính chất của hệ keo cần nghiên cứu đã bị biến đổi rất nhiều, các thông số quan sát bây giờ rất khác với các thông số của hệ cần nghiên cứu.

Vậy, kính hiển vi điện tử khác với kính siêu hiển vi, nó cho phép quan sát hệ không phải qua các điểm sáng mà nhìn trực tiếp hình dạng và kích thước của hạt. Song kỹ thuật kính hiển vi điện tử không cho khả năng nghiên cứu trạng thái động học thực của keo khí, keo lỏng và quá trình biến đổi của sự phân tán.

Hai phương pháp bổ xung cho nhau đã mở ra khả năng to lớn để nghiên cứu các hệ keo bằng thực nghiệm. Ngoài ra, người ta còn sử dụng các phương pháp đo độ đục, xác định tinh lưỡng chiết dòng, các phương pháp Roentgen để nghiên cứu các hệ phân tán. Ở đây chúng ta không thảo luận các phương pháp đó.

## 7.4 TÍNH CHẤT QUANG HỌC CỦA HỆ KEO VỚI CÁC HẠT KHÔNG HÌNH CẦU

Dung dịch keo với các hạt không hình cầu (như hình que, hình phiến, hình sợi) có thể gây ra sự bất đẳng hướng về phương diện quang học ở điều kiện xác định. Thực tế, trong các điều kiện thường (không có tác dụng của trường lực khác) hệ keo trong môi trường khí hay lỏng luôn luôn đẳng hướng quang học.

Khi chịu tác dụng của trường bên ngoài (như khi dung dịch keo chảy dọc theo bề mặt chất rắn nào đó sẽ có gradian tốc độ theo hướng dòng chảy), sẽ gây ra sự định hướng của hạt không đẳng hướng. Lý thuyết đã chỉ ra rằng sự phân tán ánh sáng lớn nhất sẽ xuất hiện khi vectơ điện trùng với hướng trục của hạt hình que hay theo hướng phẳng của hạt hình phiến, do đó khi quan sát sẽ thấy có hiện tượng lấp lánh trong hệ.

Do hướng vectơ điện của sóng ánh sáng tương ứng với hướng dòng chảy có thể phân biệt được các hạt hình que, phiến và cầu khi cho dung dịch keo chảy. Các nghiên cứu về tính chất quang học của các hệ phân tán không đẳng hướng đã di đến những kết luận có giá trị không những chỉ về kích thước, hình dạng các hạt keo mà còn cả về các thông số điện (như momen lưỡng cực), các hệ số khuếch tán do chuyển động tịnh tiến, quay và về đặc trưng định hướng của các hạt dưới tác dụng của các trường ngoài.

## Chương 8

# TÍNH CHẤT ĐIỆN HỌC CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

Song song với sự tồn tại của lực giữa các phân tử, lực tương tác tĩnh điện giữa các phân tử mang điện (tồn tại trong các dung dịch nước và trong các dung môi có độ phân cực lớn) có vai trò rất quyết định đối với các tính chất của các hệ phân tán. Các phân tử mang điện trong hệ phân tán tập trung trên bề mặt của các hạt keo hay các màng của giọt nhũ tương làm hình thành một trật tự phân bố đặc biệt trên bề mặt phân chia pha. Các lớp cấu trúc đặc biệt này được gọi là *lớp điện tích kép* (LĐTK). Chính lớp điện tích kép đó ảnh hưởng lớn đến tính chất bền vững của các hệ phân tán (đặc biệt là keo kim loại). Cũng cần phải thấy rằng, không phải chỉ riêng với các hệ phân tán mà cả với nhiều hệ khác nhau lớp điện tích kép trên bề mặt phân chia pha nói chung cũng đóng vai trò quan trọng về phương diện lý thuyết và thực tế. Ví dụ như trong sự hấp phụ và trao đổi ion, các quá trình điện cực, hiện tượng phân cực v.v... Vậy, *hiện tượng điện bề mặt*<sup>1</sup> không chỉ liên quan đến các hệ phân tán mà cả với nhiều lĩnh vực khoa học khác, cũng không có gì đáng ngạc nhiên khi nói: nghiên cứu LĐTK và hệ quả của sự tồn tại LĐTK phải được xem là đối tượng không thể bỏ qua được của môn Hóa lý các hệ phân tán và các hiện tượng bề mặt.

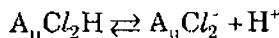
Để đơn giản, có thể xem bề mặt phân chia pha mà ở đó hình thành lớp điện tích kép là phẳng. Thực tế, mặc dù hệ keo có kích thước khá nhỏ, song điều này vẫn có thể chấp nhận được, vì độ dày của lớp điện tích kép thường nhỏ hơn bán kính mặt cong của hạt, bán kính mao quản rất nhiều.

### 8.1. CẤU TẠO LỚP ĐIỆN TÍCH KÉP

- Điện tích bề mặt phân chia pha được hình thành có thể theo một trong hai phương thức sau:

<sup>1</sup> Hiện tượng điện bề mặt - một thuật ngữ mới xuất hiện, người ta dùng để chỉ những hiện tượng có liên quan đến nguyên nhân tồn tại của lớp điện tích kép.

- Ion hóa bề mặt chất rắn. Bề mặt phân chia pha lúc đầu là trung hòa điện, do nguyên nhân nào đó có thể nó chuyển một số lượng ion vào dung dịch và tích điện ngược dấu (với ion đó). Ví dụ, sự tích điện của các điện cực trong pin điện hóa, các hạt keo. Như, keo vàng do có cấu trúc ion nên trong dung dịch phân ly thành ion:



và các hạt keo tích điện âm.

- Hấp phụ các ion trên bề mặt pha rắn. Khi chưa xảy ra sự hấp phụ, dung dịch trung hòa điện (tổng số điện tích của ion dương và âm bằng nhau). Do nguyên nhân nào đó (xem phần 5.2) có một loại ion bị hấp phụ trên bề mặt pha rắn và nó được tích điện. Ví dụ, trong dung dịch CuSO<sub>4</sub> ion Cu<sup>2+</sup> hấp phụ trên thanh đồng kết quả là thanh đồng tích điện dương còn dung dịch mang điện tích âm.

Do sự ion hóa hay hấp phụ loại ion bám trên bề mặt chất rắn được gọi là *ion tạo thế*, còn loại ion ngược dấu được chuyển vào dung dịch hay còn tồn tại trong dung dịch được gọi là *ion đổi*. Trong dung dịch có cả các ion khác, chúng được phân ly từ những phân tử trung hòa, nên tổng điện tích của các ion dương và âm do các phân tử trung hòa điện đó phân ly ra là bằng nhau. Nói chung, hệ gồm các hạt keo thì dung dịch trên tổng thể là trung hòa điện, riêng bề mặt chất rắn (hạt keo) và dung dịch có tổng giá trị điện tích như nhau nhưng ngược dấu nhau.

Ngoài tương tác tĩnh điện giữa điện tích trên bề mặt phân chia pha rắn và các ion đổi trong dung dịch đồng thời còn bị ảnh hưởng bởi nhiều yếu tố khác nên các ion được phân bố có qui luật trên bề mặt phân cách hai pha. Vùng đó được gọi là *lớp điện tích kép*. Ngay từ năm 1879, khi mà người ta còn chưa biết về sự tồn tại của các ion trong dung dịch, Helmholtz đã đưa ra lý thuyết đầu tiên về LĐTK. Ông đã xem LĐTK như là một tụ điện phẳng. Qua nhiều năm Gouy, Chapman và Stern cùng nhiều người khác đã hoàn thiện về phương diện lý thuyết và kiểm chứng về phương diện thực nghiệm các quan điểm lớp điện tích kép. Ở đây chúng ta sẽ nhìn nhận lớp điện tích kép trên quan điểm hiện đại với việc sử dụng những khía cạnh đáng tin cậy của các thuyết Helmholtz Perrin, Gouy, Chapman và Stern.

Theo quan điểm hiện đại, sự phân bố của các ion trong không gian tồn tại hai pha được xác định trên cơ sở hai xu hướng trái ngược nhau:

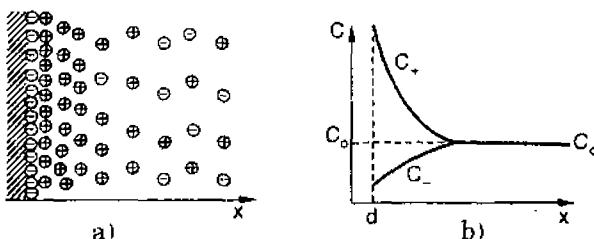
- Tương tác với nhau do lực tĩnh điện và lực phân tử (hấp phụ). Với tương tác đó sẽ có tác dụng giữ các ion đổi ở gần bề mặt phân chia pha.

<sup>111</sup> Stern dựa trên quan điểm về lớp điện tích kép của Gouy và Chapman bổ sung thêm lực hấp phụ.

- Chuyển động hỗn loạn của các ion (do chuyển động nhiệt), xu thế chuyển động đó có tác dụng san bằng nồng độ các ion trong lớp bề mặt và cả trong thể tích dung dịch, đó chính là sự khuếch tán.

Khi sự phân bố đạt cân bằng (theo hai xu hướng có trật tự  $\rightleftharpoons$  vô trật tự), bản phẳng các điện tích được hình thành ở gần bề mặt phân chia như dung dịch rắn. Nồng độ các cation và anion đã được cân bằng đó phân bố như sơ đồ trên hình 8.1 trong trường hợp bề mặt tích điện âm<sup>\*</sup>.

- Các ion tạo thế tạo thành "bản trong" của tụ điện, còn các ion đối (ngược dấu với ion tạo thế) nằm ở "bản ngoài" của tụ điện, nằm trong dung dịch và được phân thành hai phần: phần *lớp phẳng các ion* nằm sát gần bề mặt pha rắn nhất và phần tiếp theo - *lớp khuếch tán*. Tùy thuộc vào các điều kiện tồn tại mà chiều dày của lớp thứ hai này dao động trong khoảng từ vài  $\text{A}^\circ$  cho đến hàng trăm micron mét.



**Hình 8.1. Sơ đồ lớp điện tích kép. Sự phân bố các ion (a) và nồng độ các ion ở các khoảng cách khác nhau đối với bề mặt (b)**

Phần thứ nhất, theo Stern, bao gồm các ion đối nằm sát bề mặt phân chia pha, nó xếp thành một hoặc một vài lớp phân tử được gọi là *lớp Stern*<sup>\*\*</sup> (hay còn gọi là lớp Helmholtz, lớp hấp phụ). Các ion trong lớp Stern liên kết với bề mặt có thể do hai loại lực: lực tĩnh điện và lực hấp phụ (lực Van der Waals). Cấu trúc của lớp này phụ thuộc vào lớp solvat hóa các ion. Chiều dày lớp Stern được xác định như là khoảng cách từ bề mặt đến trung tâm của các ion sát bề mặt. Do tương tác tĩnh điện và hấp phụ mạnh (vì ở gần bản trong của tụ điện) nên các điện tích ở lớp này, quy ước gọi là lớp d gần như không được tự do. Theo phương trình Poisson:  $d^2\varphi/dx^2 = 0$  và  $d\varphi/dx = \text{const}$ , điện thế trong LĐTK ở khoảng cách d giảm theo qui luật đường thẳng khi khoảng cách tăng lên.

(\* ) Với bề mặt tích điện dương mô hình phân bố cũng tương tự nhưng thay các ion (+) bằng các ion (-) và ngược lại.

(\*\*) Theo Gouy và Chapman chiều dày lớp này không xác định, các ion được xem như các điện tích điểm, nên có thể tiến sát đến bề mặt phân chia pha. Do vậy không giải thích được một số hiện tượng thực tế.

Trong lớp khuếch tán ( $x \geq d$ )  $d\phi/dx = \text{const}$  và  $\phi$  giảm xuống khi  $x$  tăng (H.8.2). Các giá trị  $\phi$  và  $\phi_1$  là điện thế  $\phi$  trên bề mặt pha rắn ( $x = 0$ ) và trên ranh giới giữa lớp Stern và lớp khuếch tán ( $x = d$ ), còn trong thể tích dung dịch: khi  $x = \infty, \phi = 0$ .

Do lớp điện tích kép trung hòa điện, nên có thể tính điện tích bề mặt rắn (bản trong của tụ điện). Về giá trị tuyệt đối nó bằng tổng điện tích trong dung dịch, tính từ  $x = 0$  đến  $x = \infty$ .

$$\eta_o = - \int_{x=0}^{\infty} \rho dx \quad (8.1)$$

trong đó:  $\eta_o$  - điện tích bề mặt bùn trong của tụ điện mật độ điện tích bề mặt có điện tích ngược dấu với thể tích dung dịch (đơn vị điện tích /cm<sup>3</sup>).

Để có mối quan hệ  $\eta$  và  $\phi$  chúng ta xem rằng, các ion trong lớp điện tích kép phân bố theo định luật Boltzmann

$$C_i = C_{oi} e^{-z_i \phi F/RT} \quad (8.2)$$

trong đó:  $C_{oi}$  và  $C_i$  - nồng độ ion i ở lớp gần bề mặt và trong thể tích dung dịch;  $z_i$  - điện tích của ion (bao gồm cả dấu).

Thực tế, nếu bề mặt tích điện âm ( $\phi < 0$ ), đối với cation  $z_i > 0$ , thì  $C_i > C_{oi}$ ; còn anion  $z_i < 0$ , thì ngược lại  $C_i < C_{oi}$  (theo phương trình 8.2).

Mật độ điện tích trong thể tích phụ thuộc vào  $C_i$  có thể biểu diễn theo phương trình:

$$\rho = \sum z_i F C_i \quad (8.3)$$

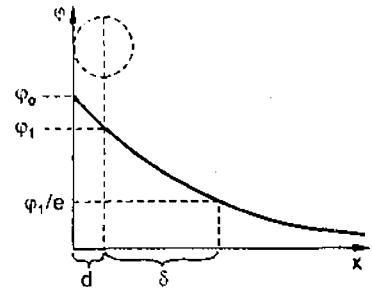
Phương trình Poisson biểu diễn mối quan hệ giữa các đại lượng điện thế, đại lượng điện tích như:

$$\nabla^2 \phi = - \frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (8.4)$$

trong đó:  $\epsilon$  - là hằng số điện môi

$$\nabla^2 \phi = \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} \quad \text{- toán tử Laplace đối với } \phi$$

Ở đây bề mặt xem là phẳng nên điện thế  $\phi$  chỉ biến thiên theo pháp tuyến bề mặt (vi phân theo y và z bằng không). Phương trình (8.4) còn lại dạng:



Hình 8.2. Sơ đồ示意 cho thấy một mặt phẳng (bề mặt rắn) với điện thế phi=0. Một điểm A nằm ở bên ngoài (x>d) với phi\_A. Một điểm B nằm trên bề mặt rắn (x=0) với phi\_B. Một điểm C nằm trong lớp Stern (d<x<infinity) với phi\_C. Điện thế phi giảm theo một đường cong từ phi\_B đến phi\_C. Khoảng cách từ điểm A đến điểm C là delta.

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \quad (8.5)$$

Thay giá trị từ phương trình này vào phương trình (8.1) chúng ta sẽ được phương trình tổng quát tính điện tích bề mặt của bán trong của tụ điện.

$$\eta_0 = - \int_0^\infty \rho dx = \int_0^\infty \frac{\epsilon}{4\pi} \frac{d^2\phi}{dx^2} dx = \frac{\epsilon}{4\pi} \left( \frac{d\phi}{dx} \right)_{x=0} \quad (8.6)$$

Để có thể tính mật độ điện tích bề mặt của các lớp Stern  $\eta_1$  và lớp khuếch tán  $\eta_2$  trước hết tính giá trị  $d\phi/dx$ .

Thay các giá trị  $\rho$  và  $C_i$  từ phương trình (8.3), (8.2) vào phương trình (8.5), thu được phương trình Poisson - Boltzmann:

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{4\pi F}{\epsilon} \sum z_i C_{oi} e^{-z_i F\phi/RT} \quad (8.7)$$

Có thể tìm được giá trị  $d\phi/dx$ , nếu đem tích phân phương trình trên theo các cận  $\phi = 0$  ( $d\phi/dx = 0$ ) khi  $x = \infty$  đến cận  $\phi$  ( $d\phi/dx$ ). Đồng thời, để đơn giản hóa sẽ giải quyết trong trường hợp hệ chứa chất điện ly đối xứng nhau như  $C_{o+} = C_{o-} = C_o$  và  $z_+ = -z_- = z_0$ <sup>(\*)</sup>, vậy thu được phương trình:

$$d\phi/dx = -\sqrt{\frac{8\pi RT}{\epsilon}} C_o (e^{Fz_0\phi/2RT} - e^{-z_0 F\phi/2RT}) \quad (8.8)$$

Trên cơ sở đó có thể tính được *mật độ điện tích bề mặt lớp khuếch tán*  $\eta_2$ , nếu sử dụng phương trình tổng quát như (8.6) với các cận tích phân từ  $x = d$  ( $\phi = \phi_1$ ) đến  $x = \infty$  ( $\phi = 0$ ).

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi}} C_o (e^{z_0 F\phi_1/2RT} - e^{-z_0 F\phi_1/2RT}) \quad (8.9)$$

(8.9) là phương trình mô tả *mật độ điện tích*  $\eta_2$  phụ thuộc vào  $\phi_1$  khi chỉ kể đến tương tác tĩnh điện theo quan điểm Gouy - Chapman mà không kể đến lực tương tác phân tử (lực Van der Waals). Thực tế, ở khoảng cách lớn như các ion tồn tại trong lớp khuếch tán thì lực tương tác này có thể bỏ qua. Tương tác đặc biệt này (do lực phân tử) có thể nhận thấy rất rõ trong sự hấp phụ là các ion có điện tích lớn, các ion chất màu, các ancaloit, chất hoạt động bề mặt. Stern đã sử dụng quan điểm về sự tồn tại tương tác đặc biệt này trong việc tính toán *mật độ điện tích bề mặt cho lớp thứ nhất, lớp Stern*  $\eta_1$ .

(\*)  $z_0$  luôn dương ( $z_0 > 0$ )

Thế hấp phụ ion  $\Phi_i$  là dạng thế năng bô sung, nó cùng với thế điện trường có vai trò quyết định sự phân bố của các ion đối trong lớp điện tích kép. Vậy theo qui luật phân bố của Boltzmann có thể mô tả sự phân bố các ion trong lớp điện tích kép khi chịu cả tác dụng của trường lực hấp phụ.

$$C_+ = C_o e^{-\Phi_+ + Z_o F \varphi / RT}, C_- = C_o e^{-(\Phi_- - Z_o F \varphi_1) / RT}; \quad (8.10)$$

Theo điều kiện trung hòa điện, giá trị tuyệt đối của  $\eta_o$  trên bề mặt pha rắn bằng tổng điện tích bề mặt của các ion trong lớp phẳng Stern ( $\eta_1$ ) và điện tích của phần khuếch tán ( $\eta_2$ ), nghĩa là.

$$-\eta_o = \eta_1 + \eta_2 \quad (8.11)$$

Stern đã sử dụng phương pháp thiết lập phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir để tính  $\eta_1$ . Nếu gọi  $\Phi_+$ ,  $\Phi_-$  là thế hấp phụ đặc biệt của ion + và -, thì thế tổng quát của các ion (xem như là công vận chuyển 1 mol ion từ thế tích dung dịch lên bề mặt của vật hấp phụ) là tổng đại số của thế hấp phụ  $\Phi_+$ ,  $\Phi_-$  và thế điện trường  $FZ_i \varphi_1$ : với ion dương  $\Phi_+ + Z_o F \varphi_1$  là đối với ion âm là  $\Phi_- - Z_o F \varphi_1$ , và điện tích lớp stern (tính cho một đơn vị bề mặt) có giá trị:

$$\eta_1 = FZ_o (\Gamma_+ - \Gamma_-) = \\ FZ_o \Gamma_{\max} \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{C_o} e^{\frac{\Phi_+ + FZ_o \varphi_1}{RT}}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{C_o} e^{\frac{\Phi_- - FZ_o \varphi_1}{RT}}} \right] \quad (8.12)$$

Thay các phương trình (8.12) và (8.9) vào phương trình (8.11) thu được:

$$-\eta_o = FZ_o \Gamma_{\max} \left[ \frac{1}{1 + \frac{1}{C_o} e^{(\Phi_+ + FZ_o \varphi_1) / RT}} - \frac{1}{1 + \frac{1}{C_o} e^{(\Phi_- - FZ_o \varphi_1) / RT}} \right] \\ + \sqrt{\frac{eRT}{2\pi}} C_o (e^{Z_o F \varphi_1 / 2RT} - e^{-Z_o F \varphi_1 / 2RT}) \quad (8.13)$$

Từ các phương trình thu được ở trên có thể dễ dàng nhận thấy:

a. Trong phương trình biểu diễn  $\eta_o (\varphi_1)$  cả hai số hạng đều phụ thuộc vào nồng độ  $C_o$ . Nhưng  $C_o$  trong dung dịch tăng lên, sự tích điện ở lớp phẳng (Stern) sẽ tăng lên nhanh hơn trong lớp khuếch tán. Trong lớp Stern nếu không có sự hấp phụ đặc biệt, tức là  $\Phi_+ = 0$  và  $\Phi_- = 0$ , thì  $\eta_1$  cũng khác không. Vậy phương trình (8.13) mô tả đúng cho cả trường hợp khi không có sự hấp phụ đặc biệt.

b. Quan điểm xem lớp điện tích kép như là tụ điện phẳng rất tiện lợi

cho việc dựa vào điện dung để đánh giá chiều dày của LDTK và đặc trưng phân bố của nó trong pha lỏng.

Như đã nêu, trong bản phẳng (lớp Stern)  $d\phi/dx = \text{const}$ , điện thế biến đổi theo qui luật đường thẳng khi  $x$  biến đổi.

Trong lớp khuếch tán trường hợp  $\varphi_1$  nhỏ:  $Z_o F \varphi_1 \ll 2RT$  hay  $\varphi_1 \ll 50 z_o$ . Nếu tính  $\varphi$  theo mV, thì các số hạng trong phương trình (8.9) có thể tính gần đúng:

$$e^{z_o F \varphi_1 / 2RT} \approx 1 + z_o F \varphi_1 / 2RT; e^{-z_o F \varphi_1 / 2RT} \approx 1 - z_o F \varphi_1 / 2RT$$

và thu được giá trị  $\eta_2$ :

$$\eta_2 = \sqrt{\frac{\epsilon R T C_o}{2\pi}} \cdot 2z_o F \varphi_1 / 2RT = z_o F \sqrt{\frac{\epsilon C_o}{2\pi R T}} \cdot \varphi_1$$

Để tìm được biểu thức biểu điện tụ điện phẳng  $\eta = C\varphi$  và  $C = \frac{\epsilon}{4\pi\delta}$  (trong đó  $\delta$  là chiều dày của tụ điện,  $C$  - điện dung của tụ điện), nhân biểu thức trên cho  $\frac{\epsilon}{4\pi}$  thu được:

$$\eta_2 = \frac{\epsilon}{4\pi} z_o F \sqrt{\frac{8\pi C_o}{\epsilon R T}} \cdot \varphi_1$$

hay:  $\eta_2 = \frac{\epsilon}{4\pi\delta} \cdot \varphi_1$  (8.14)

Nếu đúng như công thức biểu điện tụ điện phẳng thì  $\delta$  chiều dày lớp khuếch tán, là:

$$\frac{1}{\delta} = z_o F \sqrt{\frac{8\pi C_o}{\epsilon R T}} \quad (8.15)$$

Vậy phương trình (8.14) cho thấy, khi  $\varphi_1$  nhỏ điện tích  $\eta_o$  và  $\varphi_1$  tỷ lệ thuận với nhau (theo qui luật đường thẳng) và lớp điện tích kép xem như là tụ điện phẳng với chiều dày giữa hai bán là  $\delta$ , còn điện dung bằng điện dung của lớp khuếch tán thực, có nghĩa là lớp khuếch tán thực tương đương với mô hình: tất cả các ion đối đều nằm ở khoảng cách kể từ mặt  $x = d$ .

Phương trình (8.15) cho thấy:  $\delta$  không phụ thuộc vào điện tích bề mặt, điện thế ( $\varphi_o$  hay  $\varphi_1$ ), mà nó là một hàm số của điện tích ion  $z_o$  và nồng độ chất điện ly  $C_o$ ;  $\delta$  giảm tỷ lệ nghịch với  $\sqrt{C}$ . Bảng dưới đây cho thấy chiều dày lớp khuếch tán  $\delta$  trong dung dịch nước khi  $z_o = 1$ ,  $T = 300^\circ K$

$C_o$ (mol/l)	$10^{-1}$	$10^{-3}$	$10^{-5}$	$10^{-7}$
$\delta$ (A°)	9.6	96	960	10 <sup>4</sup>

Vậy, lớp khuếch tán trong dung dịch loãng được kéo dài vào thể tích

dung dịch đến hàng ngàn lần bán kính ion. Trong môi trường không phải nước (đặc biệt là trong môi trường không phân cực) nồng độ các ion là vô cùng nhỏ, do điện ly không đáng kể và giá trị  $\delta$  vào cỡ hàng trăm đến hàng ngàn micron met

c. Sự phụ thuộc của  $\varphi_1$  đối với  $C_o$  và  $z_o$  được sử dụng nhiều trong thực tế.

Đối với chất điện ly trơ (không làm thay đổi điện thế  $\varphi_0$  và điện tích bề mặt  $\eta_o$ , như  $KNO_3$  đối với keo AgI) mối quan hệ  $\varphi = f(C_o, z_o)$  đơn giản.

Trường hợp  $\varphi_1$  lớn ( $z_o F \varphi_1 >> 2RT$ ), số hạng  $e^{-z_o F \varphi_1 / 2RT}$  trong phương trình (8.9) là rất nhỏ so với  $e^{z_o F \varphi_1 / 2RT}$  nên có thể bỏ qua, phương trình còn dạng:

$$\begin{aligned}\eta_2 &= \sqrt{\frac{\epsilon RT}{2\pi}} C_o e^{(z_o F \varphi_1 / 2RT)} = \sqrt{\frac{1}{A}} C_o e^{(z_o F \varphi_1 / 2RT)} \\ \varphi_1 &= \frac{RT}{z_o F} (2/\ln \eta_2 + l \ln A - l \ln C_o)\end{aligned}\quad (8.16)$$

trong đó:  $A = \frac{2\pi}{\epsilon RT}$

Phương trình (8.16) cho thấy  $\varphi_1$  giảm khi  $C_o$  tăng và  $Z_o$  có giá trị lớn.

Trường hợp  $\varphi_1$  nhỏ ( $z_o F \varphi_1 \ll 2RT$ ), phương trình có dạng gần đúng (8.14). Khi  $\eta_2 = \text{const}$ ,  $\varphi_1$  tỷ lệ thuận với  $\delta$ , tức là tỷ lệ nghịch với  $\sqrt{C_o}$  và  $z_o$ .

Vậy trong cả hai trường hợp,  $\varphi_1$  giảm khi  $C_o$  tăng,  $z_o$  càng lớn thì  $\varphi_1$  càng nhỏ do có sự "ép" lớp khuếch tán làm giảm chiều dày  $\delta$  của nó.  $C_o$  tăng đến vô hạn ( $C_o \rightarrow \infty$ ) tất cả bước nhảy điện thế tập trung ở lớp phẳng gần bề mặt vật rắn, lúc đó điện tích tự do của lớp khuếch tán và bước nhảy điện thế không còn nữa ( $\delta = 0$ ). Lớp điện tích kép lúc bấy giờ có cấu trúc theo kiểu Helmholtz.

Đối với chất điện ly không trơ (có ion giống với ion tạo thế như KI đối với keo AgI), sự phụ thuộc  $\varphi_1 = f(C_o, z_o)$  có đặc trưng phức tạp hơn. Khi  $C_o$  tăng lên, lớp khuếch tán bị ép lại làm  $\varphi_1$  cũng giảm xuống, đồng thời, giá trị  $\eta_o$  cũng thay đổi do xảy ra sự hấp phụ theo phương trình (8.9).

d. Sự hấp phụ đặc biệt của ion do độ phân cực và mức độ hydrat hóa có vai trò trong việc xác định chiều dày của LĐTK. Nếu độ phân cực của ion lớn thì bề dày của LĐTK giảm (do lực hấp phụ lớn). Đối với ion có cùng hóa trị nhưng bán kính ion lớn (bán kính hydrat hóa nhỏ) thì LĐTK càng bị "nén" lại.

Những ion hóa trị lớn có tương tác điện mạnh và có thể hấp phụ lớn ( $\Phi_+, \Phi_-$  lớn) chúng có thể bị hút mạnh vào lớp Stern đến mức không những trung hòa điện tích bề mặt mà còn dư ra để làm đổi dấu điện thế  $\varphi$  (xuất hiện cực tiêu  $\varphi$ ), ví dụ các ion có hóa trị lớn  $\text{Al}^{3+}, \text{Th}^{4+}$  và một số ion hữu cơ phức tạp như các ancaloit, chất hoạt động bề mặt, các chất màu v.v... có thể tạo thành đường 2 trên hình 8.3.

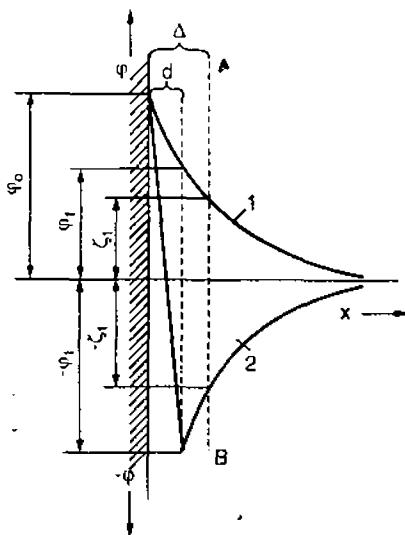
Trong LĐTK  $\varphi_1$  là một đại lượng xác thực, có vai trò trong việc xác định nhiều thông số khác, song thực tế không do được mà chỉ có thể do được đại lượng gần với nó đó là *diện thế điện động*  $\zeta$  (thường gọi tắt là *diện thế dzeta*)

Thế  $\zeta$  là điện thế ở mặt trượt của ranh giới giữa hai pha rắn - lỏng. Mặt trượt có thể cách bì mặt pha rắn một khoảng cách  $\Delta = d$ , trong trường hợp đó  $\zeta = \varphi_1$ , cũng có thể nó nằm sâu trong pha lỏng ( $\Delta > d$ ) nên khi chuyển động tương đối giữa 2 pha rắn và lỏng một phần ion lớp khuếch tán lưu lại cùng với các ion lớp phẳng (lớp Stern), trường hợp đó  $\zeta < \varphi_1$ . Sự khác biệt giữa  $\zeta$  và  $\varphi_1$  càng ít khi  $d\varphi/dx$  càng nhỏ.

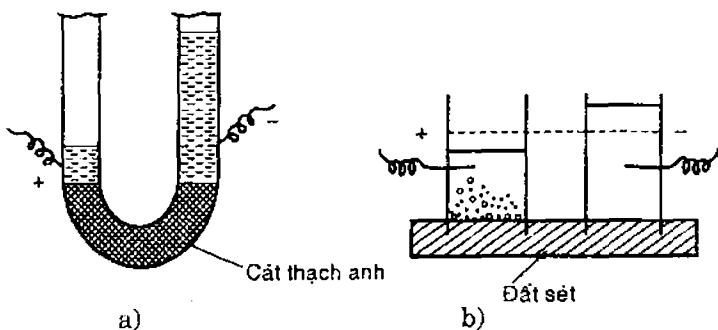
## 8.2. CÁC HIỆN TƯỢNG ĐIỆN ĐỘNG HỌC

Các hiện tượng điện động được Reuss phát hiện từ năm 1808. Khi áp điện thế (~ 100 V) vào hai điện cực được lắp trong ống hình chữ U (H.8.4a) dưới đáy có cát thạch anh thì mực chất lỏng ở nhánh có điện cực âm dâng cao lên (cao hơn nhánh kia ~ 20 cm) và hạ xuống ngay sau khi ngắt điện. Hiện tượng dịch chuyển chất lỏng dưới tác dụng của điện trường ngoài đó được gọi là *sự điện thẩm*.

Nếu cắm hai ống thủy tinh vào khối đất sét nhão, sau khi thêm nước vào ống và áp điện thế vào hai điện cực (H.8.4b), thì nhận thấy, song song với hiện tượng điện thẩm các hạt đất sét (cặn đục) dịch chuyển theo chiều ngược lại về phía cực dương. Hiện tượng dịch chuyển các hạt của pha phân tán dưới tác dụng của điện trường đó được gọi là *sự điện di*.

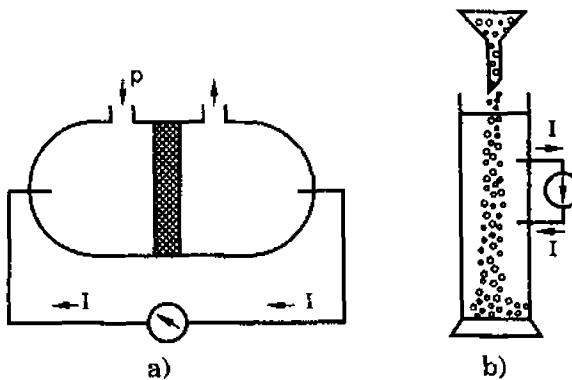


**Hình 8.3. Sơ đồ示意 sự biến đổi điện thế φ qua hai bước: 1 (trước) và 2 (sau) khi đổi dấu điện thế do hấp thụ các ion có thể hấp phụ lớn (2)**



*Hình 8.4. Sơ đồ thí nghiệm của Reuss về sự điện thẩm (a) và điện di (b)*

Về sau người ta đã phát hiện được hai hiện tượng ngược với hai hiện tượng trên. Quincke cho chất lỏng chảy qua màng xốp, hai bên màng có đặt hai điện cực thì thấy xuất hiện điện thế trên các điện cực gọi là *điện thế chảy* và hiện tượng được gọi là *hiệu ứng chảy* (H.8.5a). Dorn cho thấy, khi cho các hạt cát sa lăng trong nước (H.8.5b) thì tại 2 điện cực xuất hiện điện thế gọi là *thế sa lăng* và hiện tượng được gọi là *hiệu ứng sa lăng* hay *hiệu ứng Dorn*.

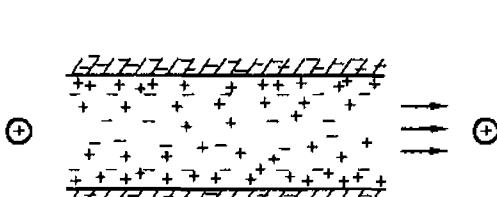


*Hình 8.5. Sơ đồ thí nghiệm làm phát sinh điện thế chảy (a) và điện thế sa lăng (b)*

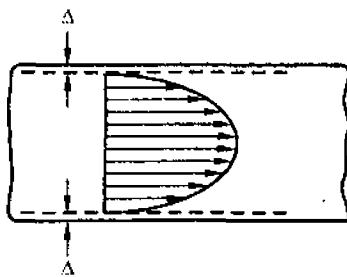
Bốn hiện tượng trên được gọi chung là các *hiện tượng điện động học*. Các số liệu thực nghiệm đã cho thấy: giữa điện thế ở các điện cực và tốc độ chuyển động tương đối giữa hai pha rắn lỏng có mối quan hệ rất mật thiết.

Rất rõ ràng, nguyên nhân chủ yếu của việc xuất hiện các hiện tượng điện động chính là sự tồn tại lớp điện tích kép trên bề mặt phân chia pha. Thực vậy do sự khác biệt điện tích của các pha, ví dụ các mao quản (hình thành do sự sắp xếp xít chất của các hạt cát thạch anh hay màng xốp trong sự điện thẩm và điện thế chảy) và dung dịch lỏng tương ứng, điện trường ngoài đưa vào sẽ làm cho các ion đổi trong lớp điện tích kép chuyển động

có lối theo cả môi trường phân tán về phía điện cực ngược dấu kết quả là mực chất lỏng dâng lên như trong hiện tượng điện thẩm. Hình 8.6: mô tả sự phân bố điện tích của một mao quản với ion tạo thế là âm, các ion đối (dương) được phân bố trong chất lỏng thành 2 lớp: lớp Stern và lớp khuếch tán. Nếu chất lỏng trong mao quản (có chứa ion đối) chuyển động với tốc độ  $u$  theo chiều mũi tên, thì do sự chuyển động tương đối của chất lỏng (trong mao quản) và chất rắn mà tồn tại một ranh giới trượt. Ranh giới đó chính là mặt phân cách giữa chất lỏng không chuyển động bị dính sát thành mao quản (độ nhớt  $\eta = \infty$ ) và phần chất lỏng chuyển động (có độ nhớt  $\eta$ ). Sát bề mặt chất rắn các phân tử dung môi, thực tế gắn với bề mặt không chuyển động, khoảng cách  $\Delta$  tăng lên (tính về phía thể tích pha lỏng) ảnh hưởng của độ nhớt càng yếu ( $\eta$  giảm) và chất lỏng chuyển động mạnh hơn.



**Hình 8.6. Sơ đồ vận chuyển các ion đối cùng với chất lỏng ở một mao quản trong sự điện thẩm.**



**Hình 8.7**

Vậy, tốc độ chảy trên bề mặt chất rắn  $u = 0$ , khoảng cách càng tăng thì  $u$  càng tăng, đến khi đạt giá trị  $u_{\max}$  tại tâm ống như độ dài các vec tơ tốc độ trên hình 8.7. Có thể mô tả đơn giản như sau: ở gần thành ống (khoảng cách là  $\Delta$ ) chất lỏng chuyển động với tốc độ rất nhỏ xem như  $u = 0$ , chất lỏng còn lại chuyển động với tốc độ trung bình  $u = \text{const}$  (đường liền trên hình). Phần mặt phân cách chuyển từ tốc độ  $u = 0$  đến  $u = \text{const}$  được gọi là *ranh giới trượt*, *mặt trượt*. Nếu đứng trên quan điểm độ nhớt mà nói thì đó chính là ranh giới của sự chuyển từ vùng có  $\eta = \infty$  đến  $\eta = \text{const}$  ở khoảng cách  $\Delta$ . Điện thế trên mặt trượt đó là điện thế mặt trượt  $\zeta$  (hay như trên đã gọi điện thế điện động).

Trong hiệu ứng chảy, nhờ tác dụng của lực cơ học bên ngoài (áp lực) một phần diện tích dương (như mô hình mao quản ở hình 8.6) bị dòng chất lỏng kéo về phía bên phải màng xốp (chứa vô số các mao quản). Ở đó các ion được tập trung nhiều hơn phía bên trái màng nên làm sản sinh sự chênh lệch điện thế (H.8.5a).

Thí nghiệm về sự điện di chứng tỏ, các lớp điện tích kép hình thành giữa bề mặt phân chia của các hạt với dung dịch nước là nguyên nhân xảy ra sự điện di. Các hạt đất sét tích điện âm bị cực dương hút, còn các ion đối

của lớp khuếch tán (phần nằm ngoài mặt trượt) chuyển dịch về phía điện cực mang điện tích ngược dấu (cực âm) có kéo theo cả dung môi nên ở nhánh này chất lỏng bị dâng lên đồng thời với hiện tượng các hạt đất sét (phần vẫnduc) dịch chuyển về phía cực dương.

Trong hiệu ứng Dorn, các hạt keo tích điện sa lắng xuống đáy bình, trong khi đó một phần các ion lớp khuếch tán mang điện tích trái dấu còn lưu lại trong dung dịch. Kết quả, các ion lớp khuếch tán còn lưu lại ở phần trên của bình còn các hạt keo (ở đây là cát) mang điện tích trái dấu chuyển về phía đáy bình, do đó đã tạo ra sự khác biệt điện thế ở phần trên và dưới của bình. Đó chính là điện thế sa lắng.

Từ việc xem xét một cách định tính các hiện tượng trên có thể thấy rõ ràng, tác dụng của điện trường (trong các hiện tượng điện thẩm và điện di) càng lớn thì điện tích của lớp khuếch tán (phần nằm ngoài mặt trượt) sẽ càng lớn. Các hiệu ứng trong các hiện tượng điện động sẽ càng lớn khi phần điện tích chuyển động của lớp khuếch tán càng lớn, mà đại lượng này tỷ lệ với điện thế  $\zeta$  trên mặt trượt. Vậy có thể nói,  $\zeta$  là thước đo cường độ của hiện tượng điện động.

### 8.3. XÁC ĐỊNH ĐIỆN THẾ ĐIỆN ĐỘNG

Chúng ta khảo sát lớp chất lỏng dx chuyển động dưới tác dụng của thế điện trường ngoài  $H$  theo hướng song song với mặt trượt (H.8.8). Lực điện tác dụng lên các ion  $f_1$  đồng thời có lực ma sát  $f_2$  chống lại  $f_2 = \eta \frac{du}{dx}$  (theo Newton), trong đó  $\eta$  hệ số độ nhớt,  $u$  tốc độ dài của chất lỏng.

Sau khi quá trình đạt trạng thái ổn định lực tổng cộng tác dụng vào mỗi lớp là bằng không, nên mỗi lớp chất lỏng có chiều dày dx chuyển động với tốc độ đều, song song với mặt trượt, (có nghĩa là quá trình điện di hay điện thẩm xảy ra với tốc độ đều). Vậy, lực điện tác dụng lên điện tích thể tích phải bằng lực ma sát của lớp bên cạnh ứng với một đơn vị bề mặt.

$$H\rho dx = \eta \left( \frac{du}{dx} \right)_{x+dx} - \eta \left( \frac{du}{dx} \right)_x = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} dx \quad (8.17)$$

trong đó:  $\rho$  - mật độ điện tích thể tích.

Thay giá trị  $\rho$  từ phương trình Poisson (8.5) ta được:

$$\frac{He}{4\pi} \cdot \frac{d^2 \varphi}{dx^2} = \eta \frac{d^2 u}{dx^2} \quad (8.18)$$

Tích phân phương trình (8.18) theo các cận:

$$x = \Delta; \varphi = \zeta; u = 0 \text{ và } x = \infty; \varphi = 0;$$

$$u = u_{\text{dth}}; \quad \frac{du}{dx} = 0; \quad \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

sẽ có phương trình sau:

$$\frac{H\epsilon}{4\pi}\zeta = \eta u_{\text{dth}}; \quad \zeta = \frac{4\pi\eta u_{\text{dth}}}{\epsilon H} \quad (8.19)$$

hay  $\zeta = \frac{4\pi\eta u_{\text{dth}}}{\epsilon H} (300)^2$  (nếu  $\zeta$  tính theo đơn vị Volt).

trong đó  $u_{\text{dth}}$  - tốc độ điện thẩm.

Sự thực, với vật thể có lỗ xốp giá trị chính xác của  $H$  và  $u$  thường không xác định được, do các thông số về vật thể xốp là muôn hình muôn vẻ. Vậy cần chuyển sang dạng phương trình sử dụng các thông số thực nghiệm như tốc độ thể tích  $Q$  và dòng điện  $I$ . Theo định luật Ohm:

$$I = \frac{E}{R} \text{ mà } R = \frac{1}{\chi S}; \quad H = \frac{E}{l} \text{ và } Q = S u_{\text{dth}}$$

trong đó:  $E$  - chênh lệch điện thế giữa 2 điện cực cách nhau  $l$ ,

$S$  - tiết diện bình;  $\chi$  - độ dẫn điện riêng, vậy thu được phương trình sau:

$$H = \frac{E}{l} = \frac{IR}{l} = \frac{\frac{I}{\chi} S}{l} = \frac{I}{\chi S} \quad (8.20)$$

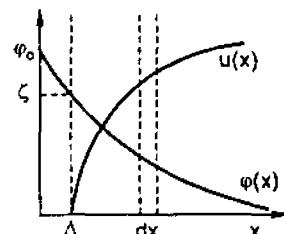
$$u_{\text{dth}} = \frac{Q}{S} \quad (8.21)$$

thay các giá trị  $u_{\text{dth}}$  và  $H$  từ các phương trình (8.20), (8.21) vào phương trình (8.19) sẽ được :

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi Q}{\epsilon I} \quad (8.22)$$

(8.22) là phương trình Helmholtz-Smolukhopski dùng cho sự điện thẩm<sup>(\*)</sup>. Trong phương trình không có mặt các thông số hình học ( $S, l$ ), tất cả các thông số khác ở về phải có thể xác định được bằng thực nghiệm. Kết quả nghiên cứu bằng thực nghiệm nhiều hệ khác nhau cho thấy  $Q$  tỷ lệ thuận với  $I$ .

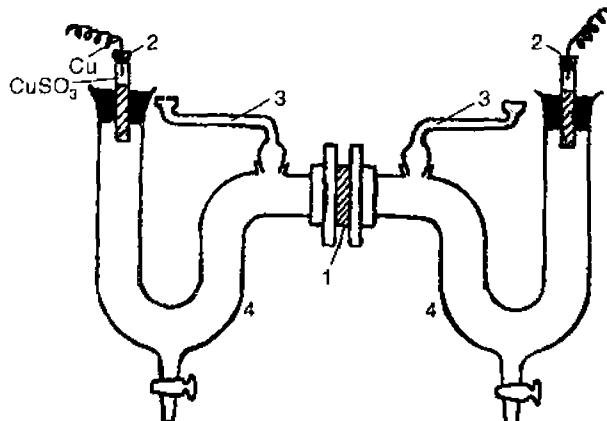
Vậy thông qua các phép đo  $Q$  và  $I$  bằng thực nghiệm có thể tính được điện



Hình 8.8. Sự biến đổi điện thế  $\varphi$  và tốc độ chảy  $u$  theo khoảng cách đến bề mặt  $x$

<sup>(\*)</sup> Smolukhopski chứng minh được rằng, nếu chuyển từ các mao quản hình trụ có kích thước bằng nhau sang hệ có hình dạng bất kỳ với mao quản đủ lớn thì phương trình (8.22) vẫn thích hợp.

thể  $\zeta$ . Quá trình đo tiến hành như sau: Cho dung dịch chất điện ly đầy các ống hình chữ U (4). Khi nối các điện cực với nguồn điện ngoài, thể tích chất lỏng trong mao quản (3) bị thay đổi theo thời gian (do sự điện thẩm). Để tính toán người ta đã sử dụng giá trị trung bình  $Q_{TB} = \frac{V + V'}{2t}$ . Thị nghiệm được lập lại vài lần với việc thay đổi chiều dòng điện. I được xác định bằng miliampe kế (có tính trung bình);  $\eta, \chi$  và  $\epsilon$  lấy từ các bảng tra.



**Hình 8.9. Dụng cụ đo điện thẩm qua màng xốp (1): Các điện cực không phân cực (2) ( $CuSO_4$  agar agar); các ống mao quản (3); Ống hình chữ U (4)**

Trong khi đo phải để cho các mục chất lỏng nằm ở cùng một độ cao để loại trừ ảnh hưởng của áp suất thủy tĩnh, nâng cao độ chính xác của phép đo.

Nhiều thực nghiệm cho thấy có thể sử dụng phương trình (8.19) cho trường hợp điện di (tức là có quan hệ tỷ lệ  $u_{dth} = u_{dd}$ , trong đó  $u_{dd}$  - tốc độ sự điện di). Thông thường người ta hay sử dụng khái niệm sự chuyển vận do điện di  $u_1, u_1$  ở đây là tốc độ chuyển vận của hạt trong điện trường  $H =$

1:  $u_1 \cdot \frac{u_{dd}}{H}$ . Vậy phương trình (8.19) có dạng:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta}{\epsilon} u_1 \quad (8.23)$$

Với dung dịch nước có nồng độ loãng ở  $20^\circ C$ , hệ có 1 đơn vị điện trường  $H = 1$  thì:

$$\zeta = 150u_1 \quad (8.23a)$$

trong đó:  $u_1$  có đơn vị  $\frac{\text{cm/giây}}{\text{volt/cm}} = \text{cm}^2/\text{giây.volt}$

Thực tế  $u_1$  nằm trong giới hạn  $(0,1 - 5) \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{giây.volt}$  và  $\zeta$  từ  $1,5 - 75 \text{ mV}$  (milivolt).

Phương pháp đo sự điện di có thể sử dụng các dụng cụ bố trí đo trực tiếp tốc độ chuyển động của các hạt trong điện trường bằng kính hiển vi (hay kính siêu hiển vi), cũng có thể đo tốc độ chuyển động của ranh giới giữa dung dịch keo với chất lỏng trong ống hình chữ U có chia độ (H.8.10). Keo (huyền phù, nhũ tương) từ pipet 2 được cho một cách cẩn thận vào dưới lớp chất lỏng. Chất lỏng ở trong dụng cụ do là dung dịch điện ly có độ dẫn điện riêng  $\chi$  như dung dịch keo để H hoàn toàn như nhau trong cả hệ thống và giữ được ranh giới giữa dung dịch keo và chất lỏng trong thời gian có dòng điện đi qua<sup>(\*)</sup>.

Trong phương trình (8.23) không có mặt của thông số kích thước hạt, cho nên với các hệ có cùng thành phần tốc độ chuyển động phải như nhau dù cho kích thước hạt có khác nhau.

Helmholtz và Smolukhopski đưa ra dạng phương trình dùng trong trường hợp hiệu ứng chảy:

$$\zeta = \frac{4\pi\eta\chi E}{\epsilon P} \quad (8.24)$$

trong đó: E - điện thế chảy, P - độ chênh lệch áp suất ở các đầu mao quan.

Phương trình Smolukhopski sử dụng trong trường hợp hiệu ứng sa lắng có dạng sau:

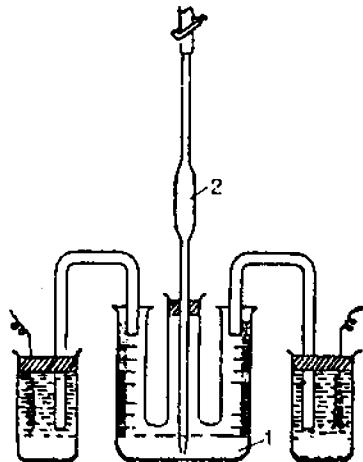
$$\zeta = \frac{3\eta\chi H}{\epsilon r^3(d-d_o)gv} \quad (8.25)$$

trong đó: r - bán kính hạt;  $d, d_o$  - khối lượng riêng của hạt và dung môi

v - số hạt trong một đơn vị thể tích.

## 8.4. CÁC YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN ĐIỆN THỂ ĐIỆN ĐỘNG

Thể điện động  $\zeta$  là một trong những thông số quan trọng của lớp điện tích kép, là đại lượng có ý nghĩa khá quyết định đối với sự bền vững của hệ keo



**Hình 8.10. Dụng cụ đo sự điện di**  
1- Bình chữ U có chia độ; 2 - Pipet

<sup>(\*)</sup> Mật độ dòng điện  $i = \chi H$  phải như nhau trong toàn thể các tiết diện.

diễn hình mà chúng ta thảo luận nhiều trong giáo trình. Do đó, trong phần này tiếp tục khảo sát một cách đầy đủ hơn về các yếu tố quan trọng ảnh hưởng đến  $\zeta$ .

Các số liệu thực nghiệm cho thấy: Giá trị  $\zeta$  được xác định bằng các phương pháp khác nhau (điện thẩm, điện thế chảy, điện di) là hoàn toàn trùng khớp nhau. Trong các hệ phân tán thô giá trị  $\zeta$  không phụ thuộc vào các thông số hình học (như đường kính, chiều dài, hình dạng mao quản, số lỗ xốp v.v...). Các kết quả đó cũng góp phần phản ánh được sự thống nhất về ý nghĩa vật lý của đại lượng  $\zeta$ . Song phải thấy rằng,  $\zeta$  phụ thuộc rất nhiều yếu tố, ví dụ: thành phần của các pha, nồng độ các chất điện ly, nhiệt độ, bản chất của môi trường phân tán.

### 1- Sự ảnh hưởng của chất điện ly trơ đối với $\zeta$

Chất điện ly trơ là chất điện ly không chứa ion có thể tham gia vào mạng tinh thể (ion không tham gia vào bản trong của tụ điện), nó không làm thay đổi thế nhiệt động  $\varphi_0$ . Sự phụ thuộc của  $\zeta$  đối với chất điện ly trơ trong dung dịch cũng tương tự như mối quan hệ  $\varphi_1 - c$  (mà phần 8.1

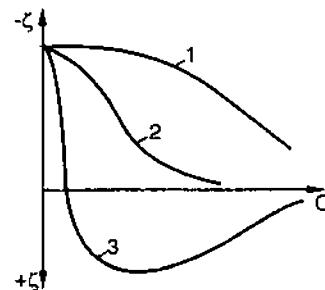
đã trình bày), tức là  $\zeta \sim \frac{1}{\sqrt{c}}$  hay

$\zeta = -lnc$ , trừ giai đoạn đầu (khi  $c$  còn nhỏ) vì nhiều trường hợp nhận thấy đối với các ion hóa trị một ở giai đoạn đầu  $\zeta$  tăng lên một ít khi  $c$

tăng (đường 1 H.8.11). Nói chung,

khi nồng độ chất điện ly trong dung dịch tăng lên,  $\zeta$  giảm xuống đúng như quan điểm lý thuyết về lớp điện tích kép do phần khuếch tán của lớp điện tích kép "nén" lại (H.8.11). Sự đổi dấu  $\varphi_1$  và  $\zeta$  có thể xảy ra khi các ion đối có khả năng hấp phụ lớn ở bán ngoài của tụ điện dưới tác dụng của lực bão xung, - lực Van der Waals (gây ra sự hấp phụ). Các ion đó có thể là các ion có hóa trị lớn (như  $C_e^{4+}, Al^{3+}, Fe^{3+}$ ) hay các ion hữu cơ phức tạp (ancaloit, chất hoạt động bề mặt, chất màu). Kết quả, có thể thấy lớp điện tích kép như hình 8.3 đã mô tả.

Các ion bị hấp phụ đó được gọi là *ion tạo thế ước lệ* (có điều kiện), vì chúng không tham gia vào thành phần pha rắn và trong quá trình hấp phụ



Hình 8.11. Sự phụ thuộc điện thế điện động  $\zeta$  vào nồng độ chất điện ly: khi ion đối hóa trị 1 (1), hóa trị 2 (2) và hóa trị 3 (3)

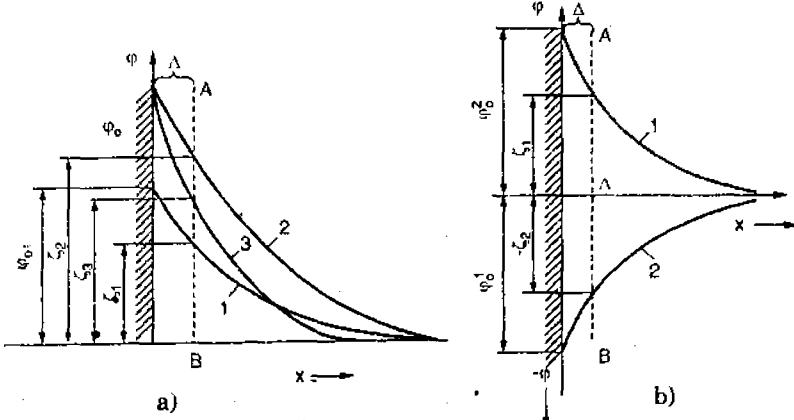
các ion đó, giá trị  $\eta_0$  và  $\varphi_0$  không bị thay đổi. Song  $\varphi_1$  bị thay đổi không phải chỉ về giá trị mà cả về dấu nữa và  $|\eta_1| > |\eta_0|$ . Điện thế mặt trượt trong những trường hợp đó bị biến đổi có qua *điểm dâng điện* ( $\zeta = 0$ ) và đổi dấu như đường 3 của hình 8.11.

### 2- *Sự ảnh hưởng của chất điện ly không trơ đến $\zeta$*

Nếu trong dung dịch có các ion chất điện ly không trơ (các ion có thể xây dựng mạng tinh thể với pha rắn)<sup>(\*)</sup>, có thể xảy ra sự hấp phụ (xây dựng mạng tinh thể) ở bản trong của tụ điện. Kết quả, các giá trị  $\eta_0$ ,  $\varphi_0$  và  $\zeta$  bị thay đổi (ví dụ, keo AgI với ion tạo thế I<sup>-</sup> khi thêm chất điện ly có I<sup>-</sup> vào hệ), thậm chí, các đại lượng trên bị đổi dấu (như, keo AgI mà ion quyết định thế là Ag<sup>+</sup>, nếu cho thêm chất điện ly KI vào dung dịch, ion I<sup>-</sup> có thể làm điện tích của hạt keo từ dương chuyển sang âm H.8.12b).

### 3- *Các yếu tố ảnh hưởng khác*

- Khi pha loãng hệ keo, lớp điện tích kép (dãn) ra, do đó  $\zeta$  tăng lên. Ngoài ra, sự pha loãng có thể làm giải hấp phụ các ion tạo thế và làm cho  $\varphi_0$ ,  $\zeta$  bị giảm xuống. Cô đặc hệ keo sẽ có tác dụng ngược lại.
- Khi nhiệt độ tăng thì chuyển động nhiệt của các ion tăng, phần khuếch tán của lớp điện tích kép tăng lên, do đó  $\zeta$  cũng tăng. Đồng thời, nhiệt độ tăng có thể làm giải hấp phụ các ion tạo thế làm cho  $\varphi_0$ , cũng như  $\zeta$  giảm.
- Trong môi trường phân cực càng yếu (through qua hằng số điện môi)  $\zeta$  càng bé.



**Hình 8.12. Sự ảnh hưởng của chất điện ly không trơ đối với  $\varphi$  và  $\zeta$**

a) Các ion cùng dấu với ion tạo thế; b) Các ion ngược dấu với ion tạo thế

<sup>(\*)</sup> Như ở phần 4.2 đã thảo luận

## 8.5. Ý NGHĨA THỰC TẾ CỦA CÁC HIỆN TƯỢNG ĐIỆN ĐỘNG HỌC

Sử dụng các hiện tượng điện động học có thể xác định được đặc trưng quan trọng của các hệ phân tán đó là thế  $\zeta$ .

Hiện tượng điện di được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật như: trong các quá trình điện kết tủa các hạt từ dung dịch keo, huyền phù và nhũ tương tạo lớp phủ bề mặt kim loại bền và đồng đều có tác dụng bảo vệ và trang trí, khi nhúng các chi tiết (vai trò như các điện cực) vào trong dung dịch huyền phù của vecni, latex; tạo lớp oxyt các kim loại kiềm và kiềm thổ trên dây tóc bóng đèn hay các catod hoạt động của đèn điện tử v.v...

Để có thể thu được các chi tiết cần thiết bằng sứ người ta để huyền phù cao lanh vào hệ thống có khuôn bằng đồng và nối nó với anod, còn catod là lưới đồng. Huyền phù không ngừng kết tủa trên khuôn. Có thể tách vật đúc ra khỏi khuôn bằng cách đem nung khuôn có chứa vật cần đúc. Vậy người ta sẽ thu được màng sứ có hình dạng vật cần đúc.

Ngày nay sự điện thẩm cũng được sử dụng rất rộng rãi. Ví dụ, để làm mất nước các vật xốp người ta đặt vật đó giữa các điện cực, nước sẽ di chuyển về một điện cực (thường là catod), từ đó nước chảy ra ngoài. Trong lọc ép điện thẩm đã phối hợp được tác dụng của áp suất và điện thẩm để làm mất nước vật cần lọc.

Phương pháp có hiệu quả khai thác dầu mỏ bằng con đường điện thẩm bằng cách dùng nước đầy dầu ra khỏi giếng đang được hoàn thiện. Xu hướng mới đó, cũng như việc ứng dụng sự điện thẩm trong kỹ thuật lọc, có quan hệ chặt chẽ với độ phân tán cao của hệ. Khi độ phân tán của các hệ tăng lên, trở lực động học sẽ tăng và sự lọc trở nên kém hiệu quả. Trái lại, hiệu quả của sự điện thẩm tăng lên theo mức độ tăng lên của bề mặt riêng, có nghĩa là ứng dụng nói trên sẽ có hiệu quả cao. Các nghiên cứu ứng dụng đó và lý thuyết của nó được công bố trong các công trình của Tikhomolova.

Ý nghĩa thực tế của hiệu ứng chảy cũng rất lớn. Ví dụ, khi nước thiêu nhiên chảy trong vỏ trái đất qua lớp nhám thạch làm phát sinh điện thế chảy. Nghiên cứu trường tự nhiên đó của vỏ trái đất sẽ có ích cho việc thăm dò khoáng sản bằng phương pháp địa vật lý nói chung (hay trường tự nhiên nói riêng).

Máu chảy qua các mạch máu của hệ thống tuần hoàn làm sán sinh điện thế chảy (hiện tượng đó được xem là một trong những nguồn gốc sán sinh điện thế sinh vật). Người ta đã sử dụng hiện tượng điện thế chảy này trong phương pháp điện tâm đồ. Các mui trong điện tâm đồ có được là do điện thế chảy của máu trong hệ tuần hoàn.

Ngày nay người ta sử dụng nguyên tắc điện thế chảy để làm dụng cụ

tạo điện thế cháy như (H.8.5a), hai điện cực nối với bộ khuếch đại và tự ghi, thì khi có sóng va đập (do chấn động) tác động theo hướng trục của hình tạo ra áp suất thay đổi khác nhau và làm cho E cũng thay đổi theo. Máy tự ghi sẽ ghi chép cho con người các biến đổi đó.

Điện thế cháy rất lớn cũng có thể phát sinh khi vận chuyển nhiên liệu lỏng trong ống (như bơm nhiên liệu vào máy bay, tàu thủy và các phương tiện vận tải khác). Nếu  $\zeta$  (được xác định trên cơ sở mật độ điện bề mặt  $\eta_s$ ) có giá trị gần như nhau đối với dung dịch nước và dung dịch-dung môi không phân cực (nhiên liệu), thì giá trị độ dẫn điện riêng x khác nhau vào cỡ  $10^8 - 10^{10}$  lần, ví dụ dung dịch nước loãng  $\chi = 10^{-2} - 10^{-5} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , còn nhiên liệu có  $\chi = 10^{-10} - 10^{-14} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Từ phương trình (8.24) có thể thấy sự khác biệt đó làm cho điện thế chênh lệch nhau hàng trăm, hàng nghìn kilovolt (mà không phải cõ milivon). Điện thế rất lớn đó có thể là nguyên nhân của sự phóng điện và dễ dàng gây ra cháy, nổ ở các phương tiện chứa nhiên liệu (như tàu chở dầu). Dây nối đất cũng không thể loại trừ được nguy cơ trên. Vì vậy người ta phải tìm biện pháp chống cháy, nổ. Thấy rằng, nếu cho một lượng nhỏ chất hoạt động bề mặt có khả năng ion hóa (trong môi trường không cực vào nhiên liệu lỏng, thì có thể làm cho  $\chi$  tăng lên đáng kể (mặc dù không làm thay đổi chất lượng nhiên liệu).

Hiệu ứng sa lăng mặc dù chưa được ứng dụng trong công nghiệp, song thực tế có ý nghĩa rất to lớn. Như, điện thế sa lăng là nguyên nhân của những đám đông điện trong không khí, sa lăng của các hạt nhũ tương (giai đoạn tất yếu để tách lớp) trong các quá trình xử lý nhiên liệu lỏng có thể làm sản sinh sự chênh lệch điện thế lớn và là nguyên nhân gây ra sự cháy, nổ.

### 3.6. CẤU TẠO MIXEN KEO

Trên cơ sở các tính chất có liên quan đến hệ keo đã khảo sát trên cho phép hình dung một sơ đồ cấu tạo *hạt keo* (hay gọi là *mixen*) như sau:

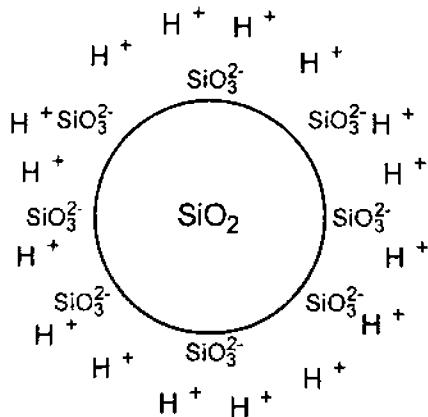
Hạt keo bao gồm một nhân (thường là chất khó tan hay ít tan trong môi trường) và lớp các ion bao quanh.

Ví dụ: AgI trong dung dịch KI. Theo tính chất hấp phụ chất điện ly (chương V) ion  $I^-$  được hấp phụ lên bề mặt AgI (có thể tạo thành mạng tinh thể với mAgI) và đóng vai trò của ion tạo thế, ion  $K^+$  là ion đối. Nhân và các ion tạo thế được gọi là nhân hạt keo (nhân mixen keo). Khi hạt keo chuyển động tương

đối với môi trường phân tán chỉ có nhân hạt keo và phần ion đối nằm trong mặt trượt thủy động học (cách bề mặt pha rắn một khoảng cách  $\Delta$ )

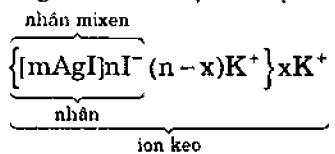
là cùng dịch chuyển với nhau. Phần chuyển động đó được gọi là *ion keo*. Các ion đối còn lại nằm trong lớp khuếch tán là không chuyển động (một cách tương đối). Tổng diện tích của các ion đối trong hai lớp bằng tổng diện tích của ion tạo thế, có nghĩa là mixen keo trung hòa về điện.

Có thể biểu diễn ký hiệu hạt keo dưới dạng công thức hay sơ đồ sau.

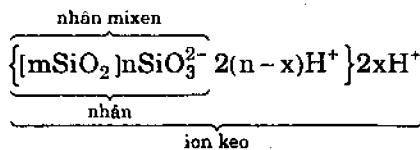


**Hình 8.13. Mô hình cấu tạo mixen keo  $\text{SiO}_2$  (âm)**

Hạt keo AgI trong nước với sự có mặt của KI (keo âm):



Hạt keo  $\text{SiO}_2$  (âm):



Trong cả hai trường hợp trên ion  $\text{I}^-$  và  $\text{SiO}_3^{2-}$  là ion tạo thế, ion  $\text{K}^+$  và  $\text{H}^+$  là các ion đối.

## **Chương 9**

# **ĐIỀU CHẾ VÀ LÀM SẠCH DUNG DỊCH KEO**

Các hệ keo bao gồm các phần tử của pha phân tán có kích thước trung gian giữa các phân tử và các hạt của hệ phân tán khô được phân tán trong môi trường phân tán. Cho nên có hai phương pháp chủ yếu để tạo các phân tử pha phân tán của hệ: chia nhỏ vật chất đến độ phân tán cần thiết hoặc tập hợp các phân tử, các ion lại thành tập hợp có kích thước cỡ hạt keo. Trên cơ sở đó hình thành hai nhóm phương pháp cơ bản để điều chế hệ keo: *phương pháp phân tán* và *phương pháp凝聚 tự*.

Tuy vậy, dù điều chế bằng phương pháp nào cũng cần thỏa mãn hai điều kiện cơ bản sau:

- Pha phân tán ít tan hay hoàn toàn không tan trong môi trường phân tán.
- Trong hệ phải có mặt của chất có tác dụng làm bền các hạt keo vừa được hình thành. Các “chất làm bền” này có thể được đưa từ ngoài vào hoặc bản thân tự hình thành trong quá trình điều chế hệ.

Trong chương này sẽ không thảo luận một cách chi tiết mà chỉ đề cập đến những nguyên tắc chung của các phương pháp cơ bản điều chế các hệ keo.

### **9.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP PHÂN TÁN ĐIỀU CHẾ HỆ KEO**

Trong nhóm các phương pháp này người ta phải dùng năng lượng bên ngoài để phá vỡ lực liên kết giữa các phân tử (khi chia nhỏ hạt) và tạo năng lượng dư bề mặt. Kết quả, vật thể rắn bị phân tán thành những hạt có kích thước nhỏ. Những quá trình đó không thường gặp trong các điều kiện của phòng thí nghiệm, trong công nghiệp, mà thấy xảy ra cả trong tự nhiên. Ví dụ, do bị phong hóa đất đá vỡ ra, bị bào mòn rồi các hạt nhỏ được tạo thành đó tung vào khí quyển để tạo ra keo khí (aerosol) hoặc bị rửa trôi tạo nên phù sa trong các dòng sông.

Trong các phòng thí nghiệm và trong công nghiệp, các quá trình phân tán được thực hiện nhờ các thiết bị đập, nghiền, cán, xé nhỏ v.v... chúng có cấu trúc muôn hình muôn vẻ. Trong quá trình phân tán, do tác dụng của lực bên ngoài trên bề mặt vật rắn, ở những "chỗ yếu" (chỗ khiếm khuyết trong cấu trúc) của mạng tinh thể hình thành các kẽ nứt nhỏ, làm giảm độ rắn chắc và vật thể bị phá vỡ tại những vết rạn đó. Tuy vậy, theo Rebinder nếu lực tác dụng chưa đủ lớn, vết rạn có thể bị liền lại khi ngừng tác dụng. Nếu có chất hoạt động bề mặt hay các ion của chất điện ly tạo trên bề mặt chất rắn lớp khí 2 chiều (do hấp phụ), thì nhờ "áp suất" của lớp khí đó có xu hướng xuyên sâu vào các khe nhỏ gây ra lực biến dạng làm xúc tiến thêm sự phân tán (H.9.1). Hiện tượng giảm độ bền do sự hấp phụ đó được gọi là *hiệu ứng Rebinder*.

Hiệu ứng Rebinder có ý nghĩa thực tế rất lớn trong việc xúc tiến các quá trình phân tán, cũng như làm giảm tiêu phí năng lượng trong các quá trình tương ứng (như trong cắt gọt kim loại, khoan đất đá v.v...).

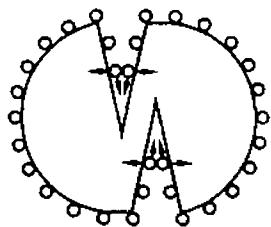
Trong phương pháp phân tán, song song với quá trình chia nhỏ các hạt cũng đồng thời xảy ra cả quá trình dính kết các hạt nhỏ lại thành những hạt lớn, nên không thể thu được hệ với các hạt nhỏ hơn 60  $\mu\text{m}$ . Nếu cho thêm chất làm bền vào hệ thì có thể thu được hệ có kích thước nhỏ hơn 1  $\mu\text{m}$ .

Các phương pháp phân tán bao gồm: phân tán bằng cơ học, bằng sóng siêu âm, hồ quang điện và pepti hóa.

### *1. Phương pháp cơ học*

Máy nghiền bi được sử dụng nhiều nhất trong số các phương pháp cơ học để điều chế hệ keo.

Máy gõm: thùng quay hình trụ có chứa các hòn bi hình cầu bằng chính vật liệu làm thùng quay (thép, sứ, mangan v.v...). Vật liệu cần nghiền được cho vào thùng ở dạng khô hay ướt (có chứa dung môi dùng làm môi trường phân tán). Thùng được quay chậm kéo theo các hòn bi, khi rơi xuống chúng va đập vào nhau làm cho vật liệu được nghiền nát. Ngày nay, để giảm sự thất thoát nguyên liệu và năng lượng người ta sử dụng các thiết bị mới như thiết bị nghiền bằng chấn động, tia bắn. Trong thiết bị nghiền chấn động, sự phân tán được giảm nhẹ nhờ sử dụng dao động cơ học theo chu kỳ. Trong thiết bị nghiền tia bắn hai dòng huyền phù phân tán thô được phỏng vào nhau nhờ sức nén của áp lực lớn.



*Hình 9.1. Sự phát triển khe nhỏ khi có mặt của lớp khí hai chiều*

Độ phân tán cao hơn có thể đạt được, nếu xay pha phân tán có chứa môi trường phân tán trong cối xay keo. Cối xay keo có cấu trúc rất khác nhau, nhưng chúng vận hành trên nguyên tắc tăng cường sự nghiền, cắt của dòng huyền phù hay nhũ tương (phân tán thô) nhờ sự chuyển vận mạnh bằng lực ly tâm lớn, dòng huyền phù (hay nhũ tương) đó được cho đi qua giữa rotor và stator nhiều lần (H.9.2). Tuy vậy cũng phải thấy rằng, ngay cả các cối xay keo có cấu trúc hoàn thiện nhất cũng không thể cho phép thu được hệ có độ phân tán cao như thu được bằng phương pháp ngưng tụ.

### **2- Phương pháp sóng siêu âm**

Ngày nay phương pháp sóng siêu âm được sử dụng phổ biến. Trong đó sự phân tán được thực hiện khá hiệu quả do xuất hiện chấn nén và dãn kẽ tiếp nhau rất nhanh trong pha lồng khi cho sóng siêu âm đi qua.

Sóng siêu âm được tạo ra bằng dao động từ áp điện, nguyên tắc của nó là biến dao động điện cao tần thành dao động cơ học cao tần. Với dao động tử áp điện thạch anh có thể tạo siêu âm với tần số khoảng  $10^6$  Hz.

Bằng phương pháp này người ta đã thu được keo kim loại dễ nóng chảy, hợp kim trong môi trường hữu cơ, keo lưu huỳnh, grafit trong nước, keo hydroxyl các kim loại và dung dịch cao phân tử khác nhau.

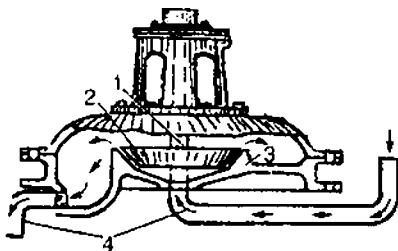
Song trong những điều kiện xác định sóng siêu âm có thể gây keo tụ. Sự keo tụ dễ xảy ra ở những nơi sóng làm chấn chất các hạt và làm chuyển vận các hạt có hướng. Kết quả là các hạt nhỏ chấn chất thành các hạt lớn hơn.

Do vậy, quá trình phân tán bằng sóng siêu âm đến một lúc nào đó sẽ đạt trạng thái cân bằng động có nghĩa là lúc ấy có bao nhiêu vật chất được phân tán thì cũng có bấy nhiêu bị keo tụ.

### **3- Phân tán bằng hồ quang**

Bredig tìm được phương pháp tạo hồ quang giữa 2 điện cực làm bằng kim loại (cần tạo keo) dưới nguồn điện một chiều có điện thế 30 - 110 V. Hai điện cực của hồ quang được nhúng trong nước. Bản chất của phương pháp là kim loại được hóa hơi do sức nóng của hồ quang và được ngưng tụ trong môi trường phân tán. Chính vì vậy phương pháp tạo keo bằng hồ quang còn được xem là phương pháp phân tán.

Để khắc phục ảnh hưởng của sự quá nhiệt (do hồ quang tạo ra) đối với



**Hình 9.2. Cối xay keo**

1. Trục rotor;
2. Rotor hình nón;
3. Stator;
4. Các ống dẫn keo

quá trình tạo keo Svedberg T. đã tạo hồ quang giữa bột kim loại dưới đáy bình bằng nguồn điện xoay chiều có tần số cao. Nhờ hệ thống hồ quang được tạo ra không cục bộ, mà khắp đáy bình, nhiệt độ không tăng cục bộ nên có thể điều chế cả keo kim loại khác nhau trong môi trường phân tán hữu cơ.

Nhóm phương pháp hồ quang có ý nghĩa lớn trong công nghiệp.

#### 4. Phương pháp keo tán (pepti hóa)

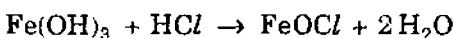
Việc chuyển kết tủa tạo nên do keo tụ thành dung dịch keo được gọi là *sự keo tán* hay *pepti hóa*. Đây cũng là một phương pháp phân tán. Để pepti hóa có thể thực hiện theo bốn biện pháp sau:

a. *Rửa kết tủa*: Bằng cách rửa kết tủa có thể tách được chất gây keo tụ ra khỏi hệ. Ví dụ, kết tủa được tạo ra do chất điện ly gây keo tụ thì việc rửa kết tủa sẽ có tác dụng làm cho lớp điện tích kép được dãn rộng ra ( $\zeta$  tăng lên), đến lúc lực đẩy tĩnh điện thắng lực hút, các hạt sẽ rời nhau và phân bố vào môi trường phân tán (hình thành hệ keo trở lại). Pepti hóa là quá trình bất lợi trong việc rửa kết tủa (đặc biệt trong hóa phân tích) vì kết tủa dễ bị lọt qua giấy lọc do việc tái tạo hệ keo.

b. *Dùng chất điện ly*: Thêm chất điện ly (mà bản thân có tác dụng làm bền hệ keo tương ứng) vào hệ thì có khả năng hình thành lại hệ keo. Ví dụ, kết tủa  $\text{Fe(OH)}_3$  có thể pepti hóa bằng  $\text{FeCl}_3$ . Các ion chất điện ly này đóng vai trò như là chất làm bền hệ keo  $\text{Fe(OH)}_3$ .

c. *Dùng chất hoạt động bề mặt*: pepti hóa  $\text{Fe(OH)}_3$  bằng xà phòng, bằng alizarin; bột cao lanh phân tán cao bằng axit humic v.v... Các chất cao phân tử ở đây bị hấp phụ lên trên bề mặt hạt sẽ tạo vỏ solvat hóa bền vững hay làm cho các hạt tích điện, kết quả là gây được tác dụng pepti hóa.

d. *Phản ứng hóa học* xảy ra giữa các chất thêm vào hệ sẽ tạo được một loại chất điện ly nào đó có tác dụng ổn định cho pha phân tán. Pepti hóa  $\text{Fe(OH)}_3$  bằng  $\text{HCl}$  là một ví dụ điển hình thuộc loại này. Ở đây quá trình hóa học xảy ra:



$\text{FeOCl}$  đóng vai trò của chất làm bền hệ keo.

## 9.2. CÁC PHƯƠNG PHÁP NGỪNG TỤ ĐIỀU CHẾ HỆ KEO

### 1. Mô hình chung về quá trình ngưng tụ

Các phương pháp ngưng tụ dựa trên cơ sở tạo thành pha mới bằng cách *ngưng tụ* các phân tử, nguyên tử hay các ion trong hệ đồng thể mà các phân tử pha mới có kích thước cỡ hạt keo.

Người ta cho rằng, thực chất của quá trình ngưng tụ tạo hệ keo là quá

trình kết tinh. Vậy, trong phần này trước khi nói đến các phương pháp vật lý và hóa học điều chế hệ keo, chúng ta điểm qua một số quan điểm cơ bản có ý nghĩa quyết định đến quá trình ngưng tụ tạo ra hệ keo.

Như đã biết, sự tạo thành tinh thể diễn ra theo 2 giai đoạn:

- Giai đoạn tạo mầm pha mới (mầm tinh thể) trong dung dịch quá bão hòa

- Giai đoạn lớn lên của mầm để tạo thành tinh thể lớn.

Nếu gọi  $W_1$  là tốc độ tạo mầm thì có:

$$W_1 = k \frac{C_q - C_b}{C_b} \quad (9.1)$$

(trong đó  $C_q$ ,  $C_b$  nồng độ dung dịch quá bão hòa;  $k$  - hệ số tỷ lệ). Các đại lượng:  $C_q - C_b$  đặc trưng cho khả năng tạo tinh thể của pha phân tán;  $c_b$  đặc trưng cho trở kháng của sự thoát vật chất ra khỏi dung dịch, nó biểu hiện mối tương tác giữa chất tan và dung dịch. Phương trình (9.1) cho thấy, nếu hiệu số  $C_q - C_b$  càng lớn và  $C_b$  càng nhỏ thì tốc độ tạo mầm  $W_1$  càng lớn.

Nếu đứng trên quan điểm nhiệt động các hiện tượng bề mặt để xét, thì có thể dễ dàng nhận thấy: Việc tạo mầm tinh thể khá lớn trong dung dịch quá bão hòa nói chung là rất ít khả năng, hơn nữa, những mầm rất nhỏ không thể tiếp tục lớn lên mà trái lại có thể tự tan ra, vì đối với chúng (những tinh thể nhỏ) dung dịch chưa đến mức quá bão hòa theo phương trình Thompson Kelvin (2.17). Cho nên, các mầm của pha mới chỉ có thể hình thành ở điều kiện dung dịch có độ quá bão hòa rất lớn. Do vậy, có quan điểm cho rằng mầm kết tinh được tạo ra không phải bằng sự va chạm có hiệu quả của các phân tử hay ion trong dung dịch, mà chủ yếu là do kết tủa chất tan trên những hạt bụi lơ cực nhỏ (rơi vào hệ do một sự ngẫu nhiên nào đó). Các nhận xét đó cho thấy, biểu thức (9.1) không còn giữ vai trò quyết định trong giai đoạn tạo mầm nữa. Tuy vậy, mỗi quan hệ tỷ lệ trong phương trình cũng cho phép xác định một cách định tính các yếu tố ảnh hưởng đến độ phân tán của hệ keo được tạo ra. Để tăng độ phân tán cần tăng độ quá bão hòa tương đối  $\left( \frac{C_q - C_b}{C_b} \right)$ , tức là làm tăng giá trị  $C_q$ , làm giảm  $C_b$  hoặc đồng thời tăng  $C_q$  và giảm  $C_b$  (như vậy sẽ làm tăng  $W_1$ ).

Người ta đã đưa ra nhiều quan điểm khác nhau để giải thích giai đoạn lớn lên của các mầm tinh thể trong quá trình tạo hệ keo. Song, dù cơ chế lớn lên của tinh thể như thế nào thì sự chuyển chất từ trong thể tích dung dịch đến bề mặt tinh thể ít ra cũng ảnh hưởng đến tốc độ chung của quá

trình. Vậy có thể xem một cách gần đúng rằng, tốc độ giai đoạn 2 tỷ lệ với tốc độ khuếch tán:

$$W_2 \approx \frac{DS}{\delta} (C_q - C_b) \quad (9.2)$$

Trong đó: D là hệ số khuếch tán, S là bề mặt tinh thể;  $\delta$  chiều dày của lớp dung dịch có xảy ra sự khuếch tán trong lớp này nồng độ tăng từ  $C_b$  tại bề mặt tinh thể đến  $C_q$  trong thể tích của dung dịch quá bão hòa.

Phương trình (9.2) mô tả tốc độ lớn lên của tinh thể, nhưng đó chỉ là sự mô tả gần đúng theo quan hệ bậc 1. Thực tế, các mối quan hệ, ảnh hưởng là phức tạp. Ví dụ, mối quan hệ  $W_2$  và  $C_q$  là phức tạp vì  $C_q$  không ngừng giảm xuống trong quá trình kết tinh. Thực nghiệm cho thấy, trong quá trình lớn lên của tinh thể giai đoạn khống chế là kết tủa các phân tử chất tan trên bề mặt tinh thể mà không phải giai đoạn chuyển chất (khuếch tán).

Trên cơ sở sự tương quan giữa tốc độ tạo mầm và phát triển mầm tinh thể (theo mức độ gần đúng như trên đã nói), có thể điều chỉnh quá trình để thu hệ có kích thước cần thiết theo yêu cầu của hệ keo hay hệ phân tán thô. Muốn thu hệ keo thì tốc độ tạo mầm  $W_1$  phải lớn, tốc độ phát triển mầm  $W_2$  phải nhỏ, vì như vậy có thể nhanh chóng chuyển chất tan trong dung dịch thành nhiều tinh thể và lượng chất tan còn lại không đủ (không đạt độ quá bão hòa) để dùng vào việc làm cho tinh thể lớn lên. Vậy hệ có thể đạt được độ phân tán cao và kích thước đồng đều (đơn phân tán). Ngược lại, nếu  $W_1$  bé và  $W_2$  lớn chất tan trong dung dịch chủ yếu cung cấp cho tinh thể lớn lên, nên sẽ thu được số lượng tinh thể không nhiều nhưng kích thước lớn.

Ngoài ra có thể dùng chất ức chế để điều khiển tốc độ của quá trình. Ví dụ, người ta nhận thấy:  $K_3[Fe(CN)_6]$  và  $K_4[Fe(CN)_6]$  có tác dụng *ngăn cản sự tạo mầm*, do gây ra một loạt các hiện tượng hóa học trong hệ, và KI có tác dụng *kìm hãm sự lớn lên của các tinh thể* nhỏ, do chúng bị hấp phụ trên bề mặt mầm, tạo ra lớp mỏng lì làm ngăn cản phát triển tinh thể. Nhận thấy, ngay cả các chất có khả năng hấp phụ ưu tiên trên một số mặt của tinh thể cũng có tác dụng kìm hãm sự lớn lên của mầm. Ví dụ methyl tím có tác dụng làm thay đổi hình dạng tinh thể AgI khi kết tinh.

Song song với thuyết trên, còn có quan điểm cho rằng, kết tủa nhanh vật chất từ dung dịch đầu tiên thu được trạng thái keo chứa các hạt vô định hình sau đó sắp xếp lại thành cấu trúc tinh thể.

Bằng kính hiển vi điện tử người ta đã quan sát được các dạng vô định hình có hình dạng khác nhau của các keo  $TiO_2$ ,  $SiO_2$ ,  $As_2S_3$ ,  $Al(OH)_3$ ,  $V_2O_5$ , Au khi mới tạo thành và sau đó một thời gian bị chuyển thành các hạt

dạng kết tinh. Thời gian tồn tại dạng vô định hình của các loại keo khác nhau là rất khác nhau. Ví dụ keo Au tồn tại trong 3 - 5 phút, keo  $V_2O_5$  - 1 giờ, keo  $TiO_2$  - 2 giờ, keo  $Al(OH)_3$  - 24 giờ, keo  $SiO_2$  - 2 năm.

Vậy có thể nói, các hạt keo có thể được tạo ra theo các cơ chế rất khác nhau, trong đó cơ chế giải thích qua giai đoạn tạo thành dạng vô định hình trong các hệ keo ngày nay được sử dụng khá phổ biến.

Lý thuyết về sự tạo thành các hệ keo theo phương pháp ngưng tụ chú trọng đề cập đến các mối liên quan trong việc tạo thành các hạt của pha phân tán dù nhỏ để hệ có độ bền sa lăng. Ngoài ra, muốn cho hệ tồn tại được lâu dài còn cần phải quan tâm đến yếu tố bền tập hợp, là yếu tố có liên quan nhiều đến mối tương tác tĩnh điện và sự bảo vệ nhờ lớp solvat hóa, các chất hoạt động bề mặt (chương 10 sẽ thảo luận kỹ).

Có thể chia thành hai nhóm phương pháp ngưng tụ chính để điều chế hệ keo: phương pháp vật lý và phương pháp hóa học.

## 2. Phương pháp vật lý

Các phương pháp vật lý quan trọng nhất thu hệ phân tán cao là ngưng tụ hơi và thay dung môi.

- Một ví dụ điển hình của phương pháp ngưng tụ hơi là tạo mù từ hơi nước. Khi thay đổi các thông số trạng thái của hệ (như giảm nhiệt độ), thì áp suất hơi có thể trở nên lớn hơn áp suất hơi cân bằng trên chất lỏng (hay trên chất rắn), trong điều kiện đó pha mới được hình thành (lỏng hay rắn). Vậy, hệ phân tán thu được sẽ là mù hay khí. Cũng bằng cách tương tự người ta đã tạo được keo khí (aerosol) để ngụy trang, như các keo  $P_2O_5$ ,  $ZnO$  v.v...

Keo lỏng cũng có thể điều chế được bằng cách trộn khí hay hơi (pha phân tán) vào trong chất lỏng (môi trường phân tán) đã được làm lạnh. Song bằng phương pháp này chỉ có thể thu được hệ keo với các hạt không đồng nhất về kích thước và các hệ phân tán thô.

- Phương pháp thay dung môi cũng được sử dụng rộng rãi. Tương tự như phương pháp trên, khi thông số trạng thái thay đổi làm cho thế hóa học cấu tử tồn tại trong môi trường phân tán trở nên lớn hơn ở trạng thái cân bằng, do đó xu hướng của quá trình sẽ diễn ra theo chiều chuyển về trạng thái cân bằng, tức là pha mới được tạo ra. Khác với phương pháp ngưng tụ hơi (thay đổi nhiệt độ), ở đây dung môi được thay thế, - tức là thay đổi thành phần môi trường. Ví dụ, trộn dung dịch lưu huỳnh bão hòa trong nước với rượu, keo lưu huỳnh sẽ được tạo thành. Ví dụ, lúc đầu lưu huỳnh bão hòa trong dung môi nước, nhưng nó trở thành quá bão hòa trong môi trường rượu-nước (lưu huỳnh không tan trong rượu), nên quá trình ngưng tụ lưu huỳnh xảy ra.

Người ta cũng đã dùng phương pháp thay thế dung môi để điều chế các keo lưu huỳnh, phospho, arsen, colofan, axetyl xylon và keo của nhiều chất hữu cơ khác khi thêm dung dịch rượu hay axeton của các chất tương ứng vào trong nước.

### 3- Phương pháp hóa học

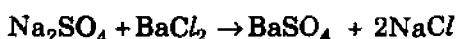
Nhóm các phương pháp này cũng dựa trên nguyên tắc tạo pha mới bằng cách ngưng tụ các chất từ dung dịch quá bão hòa, song khác với các phương pháp ngưng tụ vật lý là pha phân tán được tách ra nhờ phản ứng hóa học. Vậy mọi phản ứng có thể làm phát sinh pha mới đều có thể sử dụng để điều chế hệ keo.

Ví dụ, trong tự nhiên xảy ra một cách phổ biến quá trình oxy hóa và hydrat hóa bicarbonat sắt như sau:



Trên cơ sở đó, keo hydroxyt sắt được tạo thành và làm cho nước thiên nhiên có màu nâu thẫm (màu của keo). Đó là hiện tượng thường xảy ra trong lớp nước ngầm dưới đất.

Trong hóa phân tích thường gặp các phản ứng tạo thành kết tủa  $\text{BaSO}_4$  và  $\text{AgCl}$ :



Ở điều kiện xác định có thể thu được dung dịch keo, khi trong hệ có mặt của chất làm bền hệ keo ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$  đối với hệ đầu,  $\text{NaCl}$  đối với hệ thứ hai).

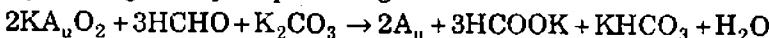
Vậy, để thu các hệ keo bằng phương pháp ngưng tụ nồng độ của các chất pha phân tán trong dung dịch phải vượt quá độ hòa tan, có nghĩa là dung dịch phải quá bão hòa. Đó là điều kiện không những cần để tạo hệ keo mà cả cho việc tạo kết tủa pha rắn nói chung. Song muốn tạo hệ keo cần thỏa mãn điều kiện đồng thời phát sinh số lượng lớn mầm pha mới, ví dụ  $W_1 >> W_2$  như Vaymar đã đề xuất. Trong thực tế có thể thực hiện được điều này bằng cách đổ dung dịch đậm đặc của một cấu tử vào dung dịch vô cùng loãng của cấu tử khác có khuấy trộn mạnh.

Năng lượng tự do bề mặt khi tạo hệ phân tán là cao hơn quá trình ngược lại (kết hợp các hạt lại trong hợp thể, giảm độ phân tán). Cho nên mọi phương pháp điều chế hệ keo đều không chỉ cần đạt độ phân tán cần thiết mà còn cần làm cho hệ bền vững.

Ví dụ, tổng hợp keo Au bằng cách khử kalaurat bằng formaldehyd theo phản ứng sau:



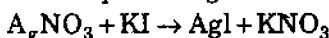
Dun nóng dung dịch thu được ở trên rồi thêm từng giọt dung dịch fomaldehyd loãng sẽ xảy ra phản ứng:



$KA_uO_2$  (KaliAurat) là chất làm bền cho keo. Keo tạo thành có màu đỏ dẹp. Muốn thu được keo Au đơn phân tán hạt có kích thước mong muốn người ta thêm vào hệ trước khi khử một lượng mầm keo Au được điều chế đặc biệt có độ phân tán cao. Trường hợp số mầm được dùng lớn thì hệ là đơn phân tán và kích thước hạt bé.

### 9.3. LÀM SẠCH CÁC HỆ KEO

Các hệ phân tán dù điều chế bằng cách nào cũng đều có chứa các phân tử, ion có hại cho sự tồn tại của hệ keo, cần phải được tách ra khỏi hệ. Ví dụ, keo AgI tạo thành nhờ phản ứng trao đổi.



Trong đó chất điện ly  $KNO_3$  không những không có ích mà còn có tác dụng xấu đối với sự tồn tại của hệ nên cần phải tách nó ra khỏi hệ. Tương tự, cũng thường cần làm sạch các hệ phân tán được hình thành trong tự nhiên (latex, dầu nguyên liệu, huyết thanh v.v...).

**Thẩm tách** (dialysis) là một trong những phương pháp phổ biến nhất được dùng để làm sạch các hệ phân tán. Nguyên tắc của phương pháp rất đơn giản, cho dung dịch keo cần được làm sạch vào bình có màng bán thẩm ngăn hai phần dung dịch keo cần làm sạch và môi trường phân tán. Màng bán thẩm (chỉ cho các phân tử và các ion đi qua, các hạt của pha phân tán bị giữ lại) thường dùng là bong bóng động vật, giấy bán thẩm, xenlofan, colodion v.v... Do đó sự khác biệt nồng độ giữa dung dịch và môi trường phân tán mà các ion, phân tử từ dung dịch keo khuếch tán qua màng bán thẩm ra ngoài. Nhờ vậy, dung dịch keo được làm sạch. Tốc độ quá trình thẩm tách thường là chậm (khoảng vài ngày đêm). Nếu tăng nhiệt độ thì tốc độ quá trình sẽ tăng.

Các thiết bị hiện đại dùng làm sạch hệ keo ngày nay theo nguyên tắc hoạt động cũng không khác nhiều so với dụng cụ thẩm tách mà Graham T. đưa ra vào cuối thế kỷ 19 nhưng cấu trúc có phần phức tạp hơn nhằm nâng cao khả năng tách.

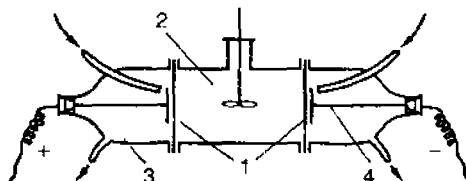
**Siêu lọc** cũng là phương pháp được sử dụng khá phổ biến để làm sạch hệ keo. Nguyên tắc của phương pháp cũng tương tự như phương pháp thẩm tách, nhưng quá trình tiến hành dưới áp suất. "Thận nhân tạo" là một ví dụ điển hình và lý thú về thiết bị tách siêu lọc. Tim nhân tạo cũng vậy, dưới áp lực của nhịp đập, máu chảy trong khe hẹp giữa các màng có chứa dung dịch sinh lý. Nhờ bề mặt làm việc lớn của màng ( $\sim 15000 \text{ cm}^2$ ) các chất

"cặn bã", - sản phẩm của sự trao đổi chất và phân hủy tế bào (Urê, các ion  $K^+$  v.v...) được thấm từ máu qua các màng ra khá nhanh.

Khi hỗn hợp cần tách là chất điện ly thì việc tách dung dịch keo có thể tiến hành một cách thuận lợi theo phương pháp thấm tách điện hóa (H.9.3).

Các dung dịch keo nói chung và keo ky lông nói riêng sau khi được tinh chế (làm sạch) và làm bền có thể tồn tại được thời gian dài mặc dù bản thân không bền nhiệt động. Ví dụ dung dịch keo đỏ của Au được điều chế từ thời Faraday cho đến nay vẫn chưa bị biến đổi gì. Các số liệu đó cho phép nhận xét rằng, các hệ keo có thể tồn tại ở trạng thái cân bằng giả bền khá lâu.

- 1- Màng bán thấm;
- 2- Dung dịch keo cần làm sạch;
- 3- Môi trường phân tán;
- 4- Điện cực



Hình 9.3. Sơ đồ dụng cụ thấm tách điện hóa học

# **Chương 10**

## **SỰ BỀN VỮNG CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN**

### **10.1. SỰ BỀN VỮNG, KEO TỰ VÀ GEL HÓA**

Trong các chương trước chúng ta đã làm quen với những tính chất quan trọng nhất của các hệ phân tán: các tính chất của bề mặt phân chia pha, sự phân tán ánh sáng, sự vận động của các hạt (tự do hay dưới tác dụng của trường lực ngoài) và cuối cùng là tính chất điện học. Với những trang bị trên chúng ta có thể nghiên cứu đến vấn đề trung tâm của các hệ phân tán đó là **sự bền vững** của các hệ phân tán.

*Tính bền vững của các hệ phân tán được đặc trưng bằng sự bất biến theo thời gian của các thông số: độ phân tán, sự phân bố cân bằng của pha phân tán trong môi trường.*

Vấn đề về sự bền vững là một trong những vấn đề quan trọng và phức tạp nhất trong Hóa keo, đó là vấn đề “sống và chết” của hệ phân tán. Trước hết cần phân biệt mỗi quan hệ về độ bền giữa hai loại: các hệ keo ưa lỏng và các hệ keo kỵ lỏng.

Các hệ *keo ưa lỏng* (lyophilsol) là các hệ keo phân tử, các huyền phù ưa lỏng. Loại hệ này tự phân tán và tạo ra các dung dịch keo bền nhiệt động, năng lượng tự do của hệ trong quá trình hình thành hệ phân tán giảm.

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S < 0 \quad (10.1)$$

Sự tăng entropy trong quá trình phân tán thường làm cho  $F$  giảm xuống, do đó hệ chuyển đến trạng thái phân bố của pha phân tán trong môi trường có xác suất lớn ( $\Delta S > 0$ ). Tác dụng tương hỗ giữa pha phân tán và môi trường phân tán tăng lên làm cho chúng tự phân tán. Ở đây, chúng ta có thể nhận thấy sự giống nhau của các quá trình phân tán và hòa tan, do chúng có sự tương ứng năng lượng solvat hóa và năng lượng phá mạng lưới tinh thể với tổng entropy giảm.

Các hệ *keo kỵ lỏng* (lyophobsol) có đặc trưng năng lượng liên kết bên

trong của pha phân tán là lớn hơn đáng kể so với năng lượng tương tác giữa các pha, và sự khác biệt đó không được điều hòa bởi yếu tố entropy, nên đổi với chúng:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S > 0 \quad (10.2)$$

Vậy sự phân tán không thể tự xảy ra, mà nó diễn ra được hoặc là nhờ công bên ngoài, hoặc nhờ các quá trình khác (như các quá trình hóa học). Các hệ phân tán được tạo ra đó không bền nhiệt động và luôn có xu hướng chuyển các hạt keo thành thể kết khối chặt, tách khỏi môi trường phân tán, vì như vậy có thể làm giảm bề mặt phân chia pha.

Trong chương này chủ yếu xem xét sự bền vững của các keo kỵ lỏng (keo ưa lỏng sẽ thảo luận ở chương 12).

Các hệ phân tán tồn tại được thời gian lâu gọi là bền, còn thời gian ngắn không bền, cho nên sự bền của các hệ phân tán có tính chất tương đối.

Mặc dù các hệ keo kỵ lỏng không bền nhiệt động ( $\Delta F > 0$ ) như đã nói, song một số hệ khá bền (gần như không biến đổi trong hàng chục năm). Điều đó chứng tỏ các hệ này có trạng thái giả bền do hàng rào thế của nó khá cao. Phân biệt có hai loại tính bền: bền sa lăng (động học) và bền hợp thể (tập hợp).

Sự bền của pha phân tán dưới tác dụng của lực trọng trường được gọi là *bền sa lăng*. Các hạt của pha phân tán trên trái đất luôn chịu lực tác dụng của trọng trường nên chúng có thể bị sa lăng (hay nổi lên) và tách khỏi môi trường phân tán. Song chuyển động Brown chống lại xu hướng trên. Do kết quả cân bằng của 2 xu hướng đó, trong hệ phân tán thô các hạt của pha phân tán thường sa lăng (hay nổi lên), còn các hệ phân tán cao bền động học và có sự phân bố cân bằng trong môi trường nó tồn tại (như đã xem xét kỹ ở chương 6).

Cấu trúc của hệ phân tán (ngay cả với hệ bền sa lăng) có thể bị phá do diễn ra hai hiện tượng sau:

- "Tái kết tinh" trong toàn hệ. Như đã biết, các hạt nhỏ có áp suất hơi và độ hòa tan lớn hơn so với hạt lớn (theo phương trình Thompson - Kelvin 2.17) do đó các hạt nhỏ có xu hướng hòa tan và hạt lớn thì lớn dần lên, số hạt sẽ bị giảm xuống và kích thước của chúng tăng lên. Kết quả là bề mặt phân chia pha của hệ giảm xuống. Sau một thời gian, khi các hạt đủ lớn hệ sẽ mất độ bền sa lăng. Nhưng vì các pha phân tán thường có độ hòa tan nhỏ, nên sự phá vỡ cấu trúc của hệ keo bằng cách tái kết tinh xảy ra rất chậm, trường hợp này ít gặp.

- Nhiều hạt đính kết lại với nhau tạo thành tập hợp lớn hơn (hợp thể) và dẫn đến mất độ bền sa lăng. Quá trình đó được gọi là *sự keo tụ* (coagulation). Khả năng tạo hợp thể được xem là một biểu hiện của tính

bền tập hợp của hệ phân tán. Sự keo tụ là một hiện tượng phổ biến đối với các hệ keo trong môi trường phân tán lỏng và khí. Do vậy, khi nói về độ bền thì thường hình dung đến tính bền tập hợp của các hệ keo, hay là khả năng giữ được độ phân tán và đặc trưng riêng của các hạt pha phân tán. Trong trường hợp khi các hệ keo lỏng hay khí do keo tụ mà các hạt *hoàn toàn dính chập* lại thì được gọi là *sự kết tụ* (coalescence).

Sự tồn tại khá bền của hệ keo kỵ lỏng cho thấy, đồng thời với các lực Van der Waals hút nhau giữa các hạt, trong hệ có tồn tại lực đẩy hay hiệu ứng ngăn cản sự hút nhau. Nhiều số liệu thực nghiệm đã chứng tỏ hiệu ứng đó có liên quan đến điện thế  $\varphi_1$  và  $\zeta$  trong các hệ keo kỵ nước (hydrophobsol).

Có hai yếu tố có ý nghĩa quyết định đối với tính bền tập hợp nói chung, đó là : *Hàng rào hấp phụ solvat hóa* bao quanh hạt làm ngăn cản sự tiếp xúc giữa các hạt với nhau.

Yếu tố thứ hai thường gặp trong các hệ được *liophil hóa*. Đó là các hệ được hình thành do các hạt keo kỵ lỏng hấp phụ mạnh các chất hoạt động bề mặt hay các chất cao phân tử và nó trở nên “*ưu lỏng*”, các hệ này bền cả ở trạng thái nồng độ khá lớn của pha phân tán.

Sự thực, hai yếu tố có quan hệ mật thiết với nhau, như khi tăng điện thế  $\varphi_1$  và mật độ điện tích bề mặt  $\eta_o$  sẽ tạo điều kiện tốt để phát triển lớp solvat hóa và hấp phụ các chất làm bền.

Trước tiên, sẽ nghiên cứu lý thuyết bền có liên quan đến yếu tố điện học của hệ phân tán.

## 10.2. TÁC DỤNG KEO TỤ CỦA CÁC CHẤT ĐIỆN LY

Có rất nhiều nguyên nhân có thể gây keo tụ, như tác dụng của các trường điện từ, các tia cực mạnh, tác dụng cơ học, đun nóng hay làm lạnh và các chất hóa học có thể làm mất tính bền tập hợp và gây keo tụ. Những tác dụng đó mỗi loại có một đặc điểm riêng, nhưng đều có một đặc trưng chung: phá hàng rào năng lượng và hệ thống già bền, chuyển sang trạng thái bền vững hơn, tức là xảy ra quá trình keo tụ. Sau đây sẽ khảo sát đến sự keo tụ bằng chất điện ly.

### I. Keo tụ bằng chất điện ly

Sự ảnh hưởng của các chất điện ly đến các tính chất quan trọng của lớp điện tích kép đã được xem xét ở chương trước. Chính các tính chất đó có liên quan rất mật thiết với tính bền vững và sự keo tụ của hệ keo. Tác dụng gây keo tụ và sự làm tăng khả năng keo tụ bởi chất điện ly là yếu tố quan trọng và có ý nghĩa lý thuyết lớn.

Rất rõ ràng, khi thêm vào dung dịch keo các hợp chất hóa học: muối,

axit và kiềm (có khả năng phân ly thành các ion trong nước) sẽ nhanh chóng gây keo tụ các keo kỵ nước. Khả năng gây keo tụ của các chất điện ly được đặc trưng bằng nồng độ nhỏ nhất của nó có thể gây keo tụ với một tốc độ nhất định. Nồng độ đó được gọi là *ngưỡng keo tụ*  $C_k$  hay còn gọi là *nồng độ của sự keo tụ*, *đại lượng keo tụ*, nó được tính theo mmol/l.

## 2. Sự ảnh hưởng của diện tích ion

Các nghiên cứu cho thấy qui luật về khả năng gây keo tụ của chất điện ly. Các ion có diện tích ngược dấu với ion keo có tác dụng gây keo tụ và đại lượng  $C_k$  phụ thuộc vào giá trị diện tích của ion (bảng 10.1). Điều đó đã xác định được vai trò quyết định của bản ngoài tụ điện (trong LĐTK) trong quá trình keo tụ. Khả năng keo tụ của ion đối  $V_k$  ( $V_k = \frac{1}{C_k} \text{ cm}^3 / \text{g-ion}$ ) tăng lên nhanh khi diện tích ion tăng.

Bảng 10.1. Tác dụng keo tụ của các chất điện ly đối với keo âm

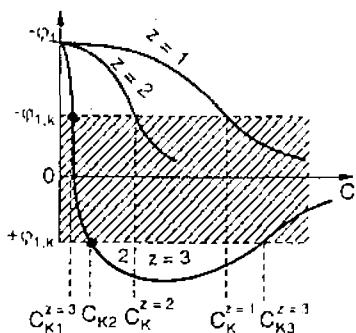
Muối các cation hóa trị 1	$C_K$ mmol/l keo	Muối các cation hóa trị 2	$C_K$ mmol/l keo	Muối các cation hóa trị 3	$C_K$ mmol/l keo
LiCl	58,00	MgCl <sub>2</sub>	0,71	AlCl <sub>3</sub>	0,093
NaCl	51,00	BaCl <sub>2</sub>	0,69	'	
KCl	49,50	ZnCl <sub>2</sub>	0,68	'	
NH <sub>4</sub> Cl	42,30	CaCl <sub>2</sub>	0,65		

Ví dụ, khả năng gây keo tụ của các ion hóa trị 1, 2, và 3 đối với keo As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> là 1:20 : 250. Mỗi quan hệ đó có thể gấp trong nhiều hệ khác nhau và được tổng kết thành qui luật.

*Ion ngược dấu có tác dụng gây keo tụ và khả năng gây keo tụ tăng lên tỷ lệ thuận với một số bậc của diện tích ion.*

Đây là qui tắc Schulze - Hardy.

Khi keo tụ bằng chất điện ly ion gây keo tụ hóa trị cao thường làm xuất hiện *vùng keo tụ* (phân gạch chéo H.10.1) và *vùng bùn thứ 2* sau vùng keo tụ, ở đây diện tích hạt keo ngược dấu với nó khi ở vùng bùn thứ 1. Vậy đường  $\phi_1 = f(c)$  của chất điện ly  $z = 3$  có 3 giá trị  $C_{K_1}, C_{K_2}, C_{K_3}$ .



Hình 10.1. Vùng keo tụ (gạch chéo)

Như đã biết, khi thêm chất điện ly có ion ngược dấu (so với ion keo) mang hóa trị lớn vào hệ  $\varphi_1$  bị đổi dấu (do tương tác tĩnh điện và hấp phụ mạnh). Theo quan điểm hiện đại người ta xem các thông số của lớp điện tích kép nói chung và giá trị  $\varphi_1$  nói riêng như là tiêu chuẩn đánh giá sự bền vững của hệ (đó xác định lực đẩy tĩnh điện). Vậy có thể thấy rằng, ở các điều kiện  $|\varphi_1| < |\varphi_{1,K}|$  sẽ xảy ra sự keo tụ<sup>(\*)</sup>.

Mối liên hệ giữa các vùng keo tụ và đặc trưng biến đổi  $\varphi_1$  trong dung dịch có ion đổi hóa trị cao cho thấy bản chất điện của lực đẩy. Các hạt của pha phân tán có thành phần như nhau, được tích điện như nhau nên chúng đẩy nhau. Lực đẩy này xuất hiện khi hai hạt đến gần nhau và có sự phân bố lại lớp khuếch tán.

Có thể nhìn nhận một cách định tính rằng, các lực đẩy phát sinh, khi phân bố lại lớp khuếch tán và các hạt muốn tiến gần đến nhau cần phải vượt qua đỉnh năng lượng. Đỉnh năng lượng càng cao khi  $\varphi_1$  càng lớn và càng ở cách xa nhau khi chiều dày lớp khuếch tán càng lớn.

Nồng độ chất điện ly tăng lên, thì  $\varphi_1$  và  $\delta$  sẽ càng giảm. Tại giá trị  $C = C_k$  chiều cao của đỉnh năng lượng phải vượt qua sẽ giảm đến giá trị năng lượng động học  $\approx kT$ . Nếu  $C$  có giá trị rất lớn,  $\varphi_1 = 0$  và các hạt có thể tiến gần lại nhau một cách tự do đến khoảng cách nhỏ, mà ở đó lực hút đủ lớn để các tương tác có thể dẫn đến keo tụ.

### 10.3. ĐỘNG HỌC CỦA SỰ KEO TỤ

Trước khi chuyển sang khảo sát lý thuyết của các lực hút và đẩy phải chọn một đại lượng đánh giá quá trình keo tụ. Để đánh giá người ta sử dụng: tốc độ của sự keo tụ  $W_k = \frac{d\Sigma\sqrt{t}}{dt}$  biểu diễn sự biến thiên chỉ số hạt  $\Sigma\sqrt{t}$  trong một đơn vị thời gian. Việc đánh giá  $W_k$  không những chỉ có ý nghĩa đối với lý thuyết mà còn đối với thực tế nữa, do đó trong phần này chúng ta sẽ nghiên cứu động học của sự keo tụ.

Dựa vào sự phụ thuộc của tốc độ keo tụ đối với nồng độ của chất điện ly có thể phân thành 3 khu vực (như hình 10.2): khi  $C$  còn bé,  $W_k = 0$ , vùng bền tập hợp; ở khoảng hẹp của nồng độ ( $C = C_{Kh}$ ),  $W_k$  tăng nhanh khi  $C$  tăng, vùng keo tụ chậm tại vùng  $C$  khá cao ( $C = C_{Kh}$ )  $W_k = \text{const}$  vùng keo tụ nhanh.

Do  $C$  càng tăng càng làm giảm chiều cao của hàng rào năng lượng  $U$ ,

<sup>(\*)</sup> Không phải chủ yếu xác định bởi giá trị  $\zeta$  như các công trình trước đã đề cập.

nên khi  $C = C_{Knh}$ , có một số xác suất các hạt “nóng” ( $kT \geq U$ ) vượt được hàng rào năng lượng và xảy ra keo tụ một phần. Tiếp theo, xác suất va chạm hiệu quả tăng lên cho đến đạt giá trị giới hạn khi  $C = C_{Knh}$ . Hàng rào thế năng ở khu vực đó giảm đến mức tất cả các hạt có thể vượt qua được và sự va chạm có hiệu quả (va chạm dẫn đến tạo thành tập hợp) là không đổi. Vậy, khu vực keo tụ nhanh là khu vực mà tất cả va chạm đều có thể dẫn đến keo tụ.

### **1- Động học của sự keo tụ nhanh**

Khi xây dựng thuyết động học về sự keo tụ nhanh bởi các chất điện ly Smolukhopski cho rằng tốc độ của sự keo tụ phụ thuộc vào các yếu tố sau:

- Nồng độ hạt ban đầu  $\sqrt{o}$  (trong 1 đơn vị thể tích).
- Cường độ chuyển động Brown đặc trưng bằng hệ số khuếch tán D.
- Bán kính hoạt động của lực hút của hạt  $R_o$ .

Quá trình keo tụ xảy ra do các hạt đơn  $\sqrt{o}$  (hay  $\sqrt{1}$ ) va chạm có hiệu quả tạo thành hạt đôi, sau đó hạt đôi va chạm với hạt đơn tạo thành hạt ba .... Ngoài ra, cũng có thể có cả trường hợp ba (hay trên ba) hạt đơn giản hay phức tạp cùng va chạm vào nhau, nhưng xác suất xảy ra các trường hợp đó rất bé, có thể bỏ qua.

Nếu gọi  $\sqrt{1}, \sqrt{2}, \sqrt{3}, \dots$  là nồng độ hạt đơn, đôi, ba ... thì ứng với các khoảng thời gian khác nhau (trong 1 đơn vị thể tích)

Thời điểm  $t = 0$  có  $\sqrt{1} = \sqrt{o}$  và  $\sqrt{2} = \sqrt{3} = \sqrt{4} = \dots = 0$

Thời điểm  $t$  có tổng số hạt trong một đơn vị thể tích  $\Sigma \sqrt{i}$  là

$$\Sigma \sqrt{i} = \sqrt{1} + \sqrt{2} + \sqrt{3} + \dots \text{tất nhiên } \Sigma \sqrt{i} < \sqrt{o}$$

Sự keo tụ nhanh có thể xem như kiểu phản ứng bậc 2, nên

$$W_{Knh} = \frac{d\Sigma \sqrt{i}}{dt} = k_s (\Sigma \sqrt{i})^2 \quad (10.3)$$

Trong đó:  $k_s$  là hằng số tốc độ đặc trưng cho xác suất va chạm. Smolukhopski cho rằng

$$k_s = 8\pi DR_o \quad (10.4)$$

Chuyển về và lấy tích phân phương trình (10.3) từ  $t = 0$  đến  $t$ , tương ứng từ  $\sqrt{o}$  đến  $\Sigma \sqrt{i}$  sẽ được phương trình:

$$\frac{1}{\Sigma \sqrt{i}} - \frac{1}{\sqrt{o}} = k_s t \quad (10.5)$$

Thay giá trị  $k_s$  từ phương trình (10.4) sẽ được phương trình biểu diễn tổng số hạt sau khi quá trình keo tụ xảy ra được một khoảng thời gian  $t$ .

$$\Sigma \sqrt{v_i} = \frac{\sqrt{v_0}}{1 + k_s \sqrt{v_0} t} = \frac{\sqrt{v_0}}{1 + 8\pi DR_0 t \sqrt{v_0}} \quad (10.6)$$

Nếu gọi  $\theta$  là chu kỳ bán keo tụ, là thời gian mà tổng số hạt trong hệ trong một đơn vị thể tích có giá trị  $\Sigma \sqrt{v_i} = \frac{\sqrt{v_0}}{2}$ . Vậy từ phương trình (10.6) thu được:

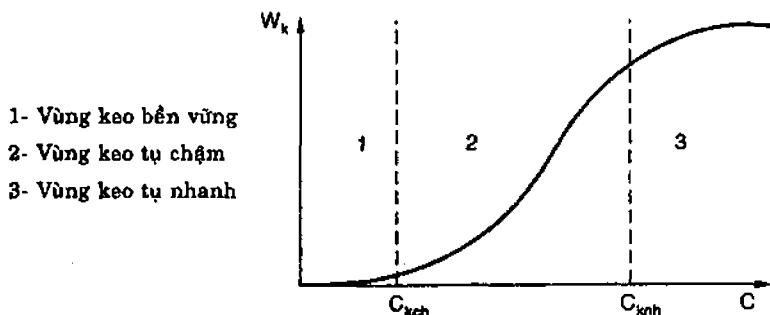
$$\frac{\sqrt{v_0}}{2} = \frac{\sqrt{v_0}}{1 + k_s \sqrt{v_0} \theta} \quad (10.7)$$

hay  $k_s \sqrt{v_0} = \frac{1}{\theta}; \theta = \frac{1}{8\pi DR_0 \sqrt{v_0}}$

Thay giá trị  $k_s \sqrt{v_0}$  vào phương trình (10.6):

$$\Sigma \sqrt{v_i} = \frac{\sqrt{v_0}}{1 + \frac{t}{\theta}} \quad (10.8)$$

Nếu biết  $\sqrt{v_0}$  và  $\Sigma \sqrt{v_i}$  ở các thời điểm khác nhau, thì có thể tính được  $\theta$ . Thực nghiệm cho thấy trong keo tụ nhanh  $\theta$  là một hằng số đối với mỗi hệ, điều đó phù hợp với ý nghĩa vật lý của nó. Mặt khác, sự trùng hợp giữa số liệu tính toán và thực nghiệm các giá trị  $\Sigma \sqrt{v_i}$  theo thời gian chính là sự kiểm chứng tốt tính đúng đắn của thuyết keo tụ nhanh của Smolukhopski.



Hình 10.2. Sự phụ thuộc của tốc độ keo tụ vào nồng độ chất điện ly

## 2- Sự keo tụ chậm. Thuyết Fuchs

Có thể giải thích sự keo tụ chậm bằng sự thiếu hiệu quả của va chạm do có tồn tại hàng rào năng lượng. Dựa theo quan điểm về sự tồn tại trở lực năng lượng năm 1934 Fuchs sử dụng thuyết DLVO (sẽ thảo luận ở phần 10.4) để tính toán đối với trường hợp keo tụ chậm và tìm được phương trình gần đúng sau.

$$\alpha_0 = \frac{1}{2KR_0} e^{U/RT} \quad (10.9)$$

trong đó:  $K = \frac{1}{\delta}$  là thông số Debye;  $\delta$  - Chiều dày của lớp khuếch tán;  $\alpha_0$  - hệ số làm chậm sự keo tụ hay yếu tố bền.

$\alpha_0$  biểu thị số lần giảm xuống của tốc độ khi so với tốc độ keo tụ nhanh:

$$\alpha_0 = \frac{(d\Sigma v_i / dt) \text{ nhanh}}{(d\Sigma v_i / dt) \text{ chậm}}$$

Theo phương trình (10.9), sự keo tụ bị làm chậm rõ rệt khi trở lực nén lượng  $U$  tăng và ảnh hưởng cũng tương tự khi chiều dày lớp khuếch tán  $\delta$  tăng và  $R_0$  giảm.

Thuyết Fuchs cho phép xác định được mối quan hệ phụ thuộc  $lg \alpha_0 = f(lgc)$  (trong đó  $C$  - nồng độ của chất điện ly). Khi nồng độ chất điện ly tăng lên,  $\alpha_0$  giảm xuống đến giá trị giới hạn  $C = C_k$  và chuyển sang vùng keo tụ nhanh. Có điều đáng ngạc nhiên là đoạn nằm ngang của đường  $W_k$  -  $C$  tương ứng với  $\alpha_0 < 1$ , về ý nghĩa vật lý thì tại đó ứng với tốc độ keo tụ trong trường lực  $U < 0$ , nhỏ là lớn hơn keo tụ nhanh khi không có tồn tại trường lực.

Vậy, sự ảnh hưởng của các thông số nén lượng đối với động học của quá trình được mô tả trong lý thuyết keo tụ chậm của Fuchs, nhưng nếu xét một cách định lượng thì vấn đề trở nên rất phức tạp và lý thuyết cũng cần được tiếp tục hoàn thiện hơn.

#### 10.4. LÝ THUYẾT BỀN CỦA KEO KÝ NƯỚC. THUYẾT DLVO

Trong quá trình phát triển của hóa keo đã có nhiều thuyết giải thích về sự bền vững của các hạt keo, nhưng trên phương diện này hay phương diện khác đều có những điểm chưa hoàn hảo. Vào khoảng năm 1937 - 1941 Deriagin, Landau và sau đó Overbeek và Verway bằng con đường lý thuyết độc lập nhau đã đưa ra lý thuyết hiện đại về sự bền vững của hạt keo - gọi là thuyết DLVO. Trong phần này sẽ thảo luận nét cơ bản của thuyết đó.

##### 1. Tương tác giữa hai hạt keo khi có màng mỏng ngăn cách

Thuyết DLVO đã xem sự keo tụ như là kết quả tổng hợp của hai lực: lực hút Van der Waals và lực đẩy tĩnh điện giữa các hạt. Tùy thuộc vào tương quan của những lực đó ở lớp màng chất lỏng (ngăn cách giữa các hạt khi chúng tiến gần lại nhau) mà hoặc là xuất hiện áp suất tách  $\pi_0$  dương (ngăn cản sự dính chập lại của các hạt) hoặc là áp suất tách  $\pi_0$  âm (cho phép các hạt tiếp xúc nhau). Trước hết chúng ta sẽ xem xét vấn đề này.

Khi lớp chất lỏng đủ mỏng (nhỏ hơn 100 - 200  $\mu\text{m}$ ) thì tính chất của chất lỏng ở đó trở nên khác với tính chất của chất lỏng trong pha thể tích bao quanh, ở đó xuất hiện một “áp suất bô xung”. Deriagin gọi nó là *áp suất tách*  $\pi_0$ . Nếu xem rằng lớp mỏng chất lỏng chảy dưới tác dụng của áp suất  $P$  là hiệu của áp suất ngoài  $P_0$  và áp suất tách  $\pi_0$ :  $P = P_0 - \pi_0$ , thì trong trường hợp áp suất tách dương ( $\pi_0 > 0$ ), áp suất  $P$  ở lớp mỏng là nhỏ và làm ngăn cản sự chảy của chất lỏng từ màng mỏng đó đi, có nghĩa là làm cản trở sự tiến đến gần nhau của hai hạt. Trong trường hợp  $\pi_0 < 0$ ,  $P$  ở lớp mỏng lớn và có tác dụng tăng cường sự chảy của chất lỏng từ lớp mỏng nên dễ dàng dẫn đến sự liên kết 2 hạt lại và gây keo tụ.

Áp suất tách  $\pi_0$  trên các lớp mỏng chất lỏng được xác định bởi 2 yếu tố:

- *Tương tác tĩnh điện ở lớp mỏng*. Thường hai mặt của lớp chất lỏng có tích điện. Ví dụ, mặt hạt keo và phần chất lỏng ở gần có LĐTK, trong chất lỏng có các ion đối của lớp khuếch tán mang điện tích dương như hình 10.3. Khi chiều dày của lớp chất lỏng đủ lớn, các lớp chứa ion tích điện ở cách xa nhau và không tương tác nhau (H.10.3a). Khi lớp chất lỏng có chiều dày bé, các ion đối của lớp khuếch tán bị phủ vào nhau (H.10.3b), nên các ion bị phân bố lại và lực đẩy nhau giữa các hạt xuất hiện. Vậy lực tĩnh điện xuất hiện dưới áp suất tách  $\pi_{el}$ . Dựa trên mật độ điện tích của LĐTK Deriagin và Landao tính được và  $\pi_{el}$  và xác định thế năng lượng tương tác giữa 2 bán chất rắn (năng lượng đẩy)  $U_d$ , có thể xem nó như là công cần thiết để đưa 2 bán (chất rắn) từ vô cực đến cách nhau một khoảng cách  $h$  theo biểu thức:

$$U_d = -2 \int_{-\infty}^h \pi_{el} dh = 2 \int_h^{\infty} \pi_{el} dh$$

$U_d$  tính được có giá trị sau:

$$U_d = \frac{64 C_o RT}{K} \psi^2 e^{-2Kh} \quad (10.10)$$

trong đó:  $C_o$  - là nồng độ chất điện ly trong dung dịch

$\psi = f(\varphi_1)$ , nó có giá trị khoảng  $0 \leq \psi \leq 1$

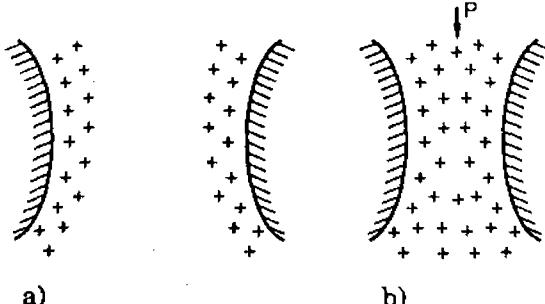
$2h$  là chiều dày của lớp chất lỏng giữa hai hạt

$K$  - thông số Debye, nó có giá trị sau:

$$K = \frac{1}{\delta} = z_o F \sqrt{\frac{8\pi C_o}{\epsilon RT}} \quad (10.11)$$

trong đó:  $\delta$  - là chiều dày lớp khuếch tán (phương trình (8.15)). Khi  $z_o = 1$ ,  $C_o$  trong khoảng  $10^{-5} - 10^{-1}$  N thì  $K$  có giá trị cỡ  $10^5 - 10^7$ .

Vậy phương trình (10.10) cho thấy  $U_d$  là một hàm của nồng độ chất điện ly  $C_o$ ,  $z_o$  (through qua K) và hai thông số của lớp điện tích kép  $K=1/\delta$  và  $\varphi_1$ . Nồng độ chất điện ly có mặt trong phương trình (ở hai dạng tích và số mũ) cho thấy, khi  $C_o$  tăng lên, chiều dày lớp khuếch tán giảm xuống và  $U_d$  nói chung giảm xuống. Khi  $C_o = 0$  (có nghĩa là trong dung dịch không có ion lớp khuếch tán), thì áp suất tách tĩnh điện bằng không:  $U_d = 0.$ <sup>(\*)</sup>



**Hình 10.3. Sự phân bố điện tích trong màng chất lỏng giữa hai bán chất rắn (hay hai hạt).**

a) *Màng tương đối dày ; b) Màng mỏng*

- **Lực hút phân tử Van der Waals.** Lực hút giữa hai phân tử không phụ thuộc vào sự phân cực, nó tỉ lệ nghịch với khoảng cách. Đối với hạt keo (là tập hợp của nhiều phân tử) một phân tử của hạt này hút tất cả các phân tử của hạt kia và ngược lại, nên lực hút giữa các hạt cách nhau một lớp mỏng chất lỏng (dày  $2h$ ) là tổng cộng các lực đối với mỗi phân tử của các hạt và thu được tổng các lực giữa 2 bề mặt. Tổng lực đó được biểu thị qua áp suất tách Van der Waals  $\pi_v$ . Sử dụng định luật London có thể tìm được năng lượng hút  $U_h$ , nó được xem như là công đưa 2 bán (chất rắn) từ khoảng cách  $2h$  ra vô cực.  $U_h$  có giá trị

$$U_h = -\frac{A'}{h^2} \quad (10.12)$$

trong đó:  $A'$  - là hằng số,  $A' = \frac{A}{48\pi}$  mà  $A$  là hằng số Gamaker.

Vậy năng lượng hút thay đổi chậm khi khoảng cách giữa 2 hạt thay đổi, điều đó chứng tỏ bản kính tác dụng của lực London - Van der Waals giữa các hạt keo là tương đối lớn.

Năng lượng tổng cộng tương tác của các hạt trong dung dịch keo có thể mô tả bằng phương trình:

<sup>(\*)</sup> Trường hợp này có thể gặp khi dung môi là không phân cực, nên thông số  $U_d$  hay  $\Pi_{el}$  chỉ có khi hệ tồn tại trong dung môi có cực (như nước chẵng hạn.)

$$U = U_d + U_h = \frac{64C_o RT \psi^2}{K} e^{-2Kh} - \frac{A'}{h^2} \quad (10.13)$$

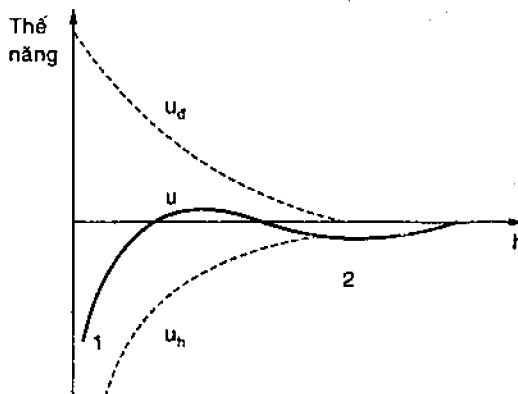
Nhận xét: Hai số hạng của phương trình (10.13) khác dấu nhau ( $U_d > 0, U_h < 0$ ) nên chỉ có thể dự đoán dấu của  $U$  khi xét sự phụ thuộc của từng dạng năng lượng đối với  $h$ . Từ phương trình (10.13) có thể nhận thấy:

- Khi  $h \rightarrow 0$ ,  $U_d$  tiến đến một giá trị không đổi (const) còn  $U_h \rightarrow \infty$ . Có nghĩa là, ở khoảng cách ngắn  $U_h$  chiếm ưu thế.

- Ở khoảng cách lớn  $U_h$  cũng chiếm ưu thế, do hàm lũy thừa  $U_h$  giảm chậm hơn hàm số mũ  $U_d$ . Ví dụ, khi  $h$  tăng lên 100 lần,  $U_h$  giảm  $10^4$  lần, còn  $U_d$  giảm khoảng  $e^{100} \approx 10^{43}$  lần.

- Ở khoảng cách trung bình có thể năng lượng đẩy chiếm ưu thế, khi  $K$  nhỏ (ví dụ dung dịch loãng) và  $\varphi_1, \psi$  lớn.

Vậy trên đường  $U$  sẽ có một “hàng rào thế” (đỉnh năng lượng  $U$ ) và hai “hố thế năng” (cực tiểu  $U$ ). Dựa vào phương trình (10.13) có thể dựng đường tổng thế năng tương tác giữa hai hạt theo các khoảng cách  $h$  khác nhau (H.10.4)



Hình 10.4. Đường phân bố thế năng tương tác giữa hai hạt theo khoảng cách  $h$

Khả năng tiến gần lại nhau của các hạt trong tương tác phụ thuộc chủ yếu vào chiều cao của đỉnh thế năng và chiều sâu của hố thế năng. Có thể hình dung các trường hợp có khả năng xảy ra như sau:

a. Nếu chiều cao của “hàng rào” và chiều sâu của “hố thế năng” thứ 2 không lớn lắm ( $\leq kT$ ), thì các hạt nhờ động năng mà có thể tiến gần lại nhau, đạt khoảng cách ngắn nhất mà nó có khả năng (khoảng  $1 A^\circ$ ) với giá trị  $U$  giảm cho đến chiều sâu hố thế năng thứ 1.

Các hệ như vậy không bền, sự keo tụ xảy ra phần lớn là không thuận nghịch (do chiều sâu của hố thế năng thứ 1 lớn). Theo phương trình (10.13) có thể làm chiều cao đỉnh năng lượng bằng cách tăng  $C_o$  và  $K$  hay

giảm  $\varphi_1$  (nhờ có sự hấp phụ đặc biệt). Do vậy có 2 khái niệm về keo tụ: keo tụ nồng độ và hấp phụ.

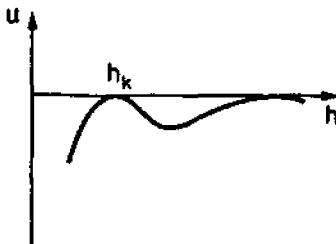
b. Nếu đỉnh thế năng cao ( $\geq kT$ ), còn chiều sâu cực tiểu thứ 2 nhỏ ( $\leq kT$ ) thì các hạt khó vượt hàng rào thế và không có tương tác với nhau. Trường hợp này hệ *bền tập hợp*.

c. Nếu chiều sâu cực tiểu 2 lớn ( $>> kT$ ) và không phụ thuộc vào chiều cao của đỉnh thế năng, sẽ có tương tác xa của các hạt ( $2h \approx 10^3 \text{ Å}^0$ ). Các hạt không thể tiến gần lại và cũng không thể di xa ra, chúng giữ nguyên liên kết như vậy trong chuyển động dao động. Liên kết như thế có thể hình thành theo nhiều tập đoàn.

Loại tương tác này khác với keo tụ (ở điểm a) vì nó vẫn giữ được độ phân tán  $S_0$ , hợp thể đó có thể dễ bị phá nếu chiều sâu cực tiểu 2 không lớn ( $1 < U < 10 kT$ ), do vậy có thể có chuyển hóa qua lại của hệ: keo  $\rightleftarrows$  hợp thể.

Tuy thuyết DLVO chỉ mới tính toán cho bùn phẳng, nhưng đã được thực nghiệm kiểm chứng. Còn một ví dụ kiểm chứng đáng tin cậy nữa đó là giải thích được qui tắc Schulze - Hardy.

## 2- Giải tích qui tắc Schulze - Hardy



**Hình 10.5. Thế năng tương tác giữa hai bùn phẳng ứng với điều kiện giới hạn keo tụ nhanh Deriagin**

Các điều kiện giới hạn keo tụ nhanh của Deriagin là:

$U_{\max} = 0$  và:  $\frac{\partial U_{\max}}{\partial h} = 0$ , - có nghĩa là ứng với điều kiện trở lực năng lượng bằng không (H.10.5).

Vậy ứng với ngưỡng keo tụ:  $C_k$ ,  $K_k$ ,  $h_k$  phương trình (10.13) chuyển thành:

$$\frac{64C_kRT}{K_k} \psi^2 e^{-2K_k h_k} - \frac{A}{h_k^2} = 0 \quad (10.14)$$

Từ phương trình (10.13) tính và chọn ứng với điều kiện của Deriagin  $\frac{\partial U}{\partial h} = 0$  sẽ được phương trình:

$$64C_K RT \psi^2 e^{-2K_k h_k} = \frac{A'}{h_K^3} \quad (10.15)$$

Chia phương trình (10.14) cho (10.15) sẽ có:

$$h_k = \frac{1}{K_k} \text{ hay } h_k = \delta \quad (10.16)$$

Vậy khi  $C_o = C_k$ ,  $U_{max} = 0$  hai bán chất rắn (hay suy rộng tương tự cho hai hạt keo) cách nhau bằng hai lần chiều dày của lớp khuếch tán.

Thay (10.16) và (10.11) vào phương trình (10.15) sẽ tìm được:

$$64C_k RT \psi^2 e^{-2} = A' z^3 F^3 \left( \frac{8\pi}{\epsilon RT} \right)^{3/2} C_K^{3/2}$$

hay  $C_k^{1/2} z^3 = \text{const}; C_K = \frac{\text{const}}{z^6} = \frac{B}{z^6} \quad (10.17)$

Đây chính là *qui luật bậc 6* của Deriagin. Qui luật đó mô tả được sự phụ thuộc của ngưỡng keo tơ  $C_k$  hay khả năng keo tụ  $V_k$ , do  $\left( V_k = \frac{1}{C_k} \right)$  đổi với diện tích ion. Nếu ion đối có diện tích  $z = 1: 2: 3$  thì  $V_k$  tương ứng có  $1: 64: 729$ . Kết quả này hoàn toàn trùng hợp với qui tắc Schulze - Hardy.

Nói chung, thuyết DLVO tuy chưa giải quyết hết tất cả các trường hợp phức tạp, nhưng được thiết lập trên cơ sở các quan điểm hiện đại, nó đã đặt được mối quan hệ mật thiết giữa các tính chất của lớp điện tích kép với tính chất bền vững của các hệ phân tán. Dựa vào thuyết bền hiện đại đó có thể giải thích được các hiện tượng phức tạp. Ví dụ như tính toán sự hấp phụ các ion, sự biến đổi  $\phi_1$  dẫn đến sự xuất hiện vùng keo tụ v.v...

## 10.5. SỰ SOLVAT HÓA CÁC HẠT KEO

Như đã biết, lực hút phân tử và lực đẩy tĩnh điện được xem là nền móng của thuyết hiện đại về sự bền vững và keo tụ các hạt keo. Tuy nhiên, nói đến yếu tố bền vững không thể không đề cập đến sự tồn tại lớp solvat hóa, mà chính nó có thể làm thay đổi tính chất bề mặt của các hạt.

Sự ngăn cản dính chập lại nhau của các hạt pha phân tán khi có mặt của lớp solvat hóa là do tồn tại trên lớp vỏ đó một lớp kháng đối với sự chuyển dịch và tồn công vượt qua lực đàn hồi hay giải hấp phụ các phân tử của lớp solvat hóa khi tiến sát lại để có thể dính kết. Vậy, đường thế năng  $U$  tăng lên ở khu vực giá trị  $h$  nhỏ. Theo Deriagin đây cũng là một hình thức của áp suất tách.

Nhiều keo hydroxyt của kim loại hóa trị cao thuộc vào loại hộ mà độ bền vững của nó được xác định bằng sự tạo thành lớp solvat hóa. Quá trình

keo tụ của loại keo này trên cơ bản diễn ra ở hố thế năng thứ 2<sup>(\*)</sup>

Lớp solvat hóa được tạo thành có thể do hấp phụ các chất hoạt động bề mặt hay chất cao phân tử. Kích thước lớn các phân tử chất này có tác dụng che phủ làm ngăn cản sự keo tụ xảy ra ở hố thế năng thứ 1 và có thể cả hố thứ 2 nữa. Các đặc tính làm cho hệ lyophil hóa gần như bền vững giống hệ lyophil.

Các chất (chất hoạt động bề mặt và cao phân tử) tạo được trở lực cơ học cấu thế đối với keo kỵ lỏng được gọi là *chất làm bền*. Các chất làm bền bị hấp phụ trên bề mặt hạt sắp xếp có định hướng, chúng có khả năng làm bền vững các hệ phân tán ngay khi nồng độ của pha phân tán khá lớn.

Khả năng chất CPT tạo lớp hấp phụ solvat hóa trên bề mặt hạt gây tác dụng bảo vệ gọi là *khả năng bảo vệ* của chất CPT. Tác dụng bảo vệ đó được sử dụng rất rộng rãi trong thực tế. Ví dụ, các hạt thạch anh hay kim loại được bảo vệ bởi protit và nó trở thành hệ rất bền, thậm chí không khác mấy so với dung dịch protit CPT.

---

<sup>(\*)</sup> Các hệ keo loại này có nhiều điểm khác với keo diễn hình.

# **CÁC TÍNH CHẤT CƠ HỌC CẤU THỂ CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN**

## **11.1. CÁC HỆ KẾT CẤU**

Khi nồng độ pha phân tán tăng lên hệ có thể chuyển từ dung dịch keo đến chất lỏng kết cấu và chuyển sang các hệ rắn. Dựa vào bản chất của các lực gây nên dính kết các hạt với nhau Rebindir phân thành các loại: *kết cấu keo tụ* và *kết cấu ngưng tụ* *kết tinh*.

### **1- Loại kết cấu keo tụ**

Kết cấu keo tụ phát sinh trong quá trình keo tụ (ở cực tiểu thứ 1 và thứ 2) do sự dính kết các hạt bằng lực Van der Waals qua lớp mỏng. Khi các yếu tố bền vững không mất hoàn toàn, phát sinh mối liên kết tại một số vị trí trên hạt tạo nên mạng lưới không gian, hình thành trạng thái gel. Những vị trí đó trên hạt thường là các đầu hạt, chỗ góc, cạnh (như H.11.1). Do những chỗ tiếp xúc giữa hai hạt vẫn còn lớp lỏng, nên kết cấu chưa thật vững chắc, có tính dẻo và trong một số trường hợp có tính đàn hồi.

Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo gel:

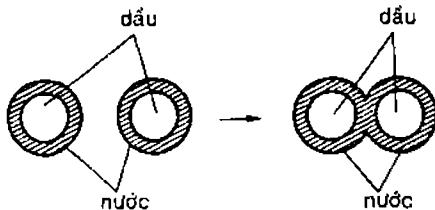
- Nồng độ pha phân tán tăng lên làm cho số va chạm tăng, và do đó tốc độ tạo gel cũng tăng lên.

- Các hạt hình que, hình phiến (nói chung các hạt có hình dạng bất đối xứng) dễ tạo gel. Những chỗ yếu trên bề mặt các hạt (là các đầu, góc và cạnh) lớp điện tích kép hay lớp vỏ solvat hóa phát triển kém nhất nên sự dính kết dễ xảy ra tại đó. Ví dụ, keo dạng hình que có thể tạo cấu trúc khi nồng độ còn rất nhỏ (< 0,1%).

- Khi thêm vào hệ chất có khả năng phân bố lại bề mặt (như chất HEBM, chất điện ly), có thể làm thay đổi cấu trúc của nó và hình thành, hay ngăn cản sự hình thành kết cấu trong hệ. Ví dụ sơn dầu gồm các hạt sắc tố ưa nước trong dầu. Nếu thêm một ít nước vào hệ sẽ rất dễ tạo thành mạng lưới theo kiểu gel (H.11.2)



**Hình 11.1.** Cấu tạo kết cấu keo tụ không giang hình thành khi liosol mất tính bền



**Hình 11.2.** Sự giảm bề mặt phân chia pha do đính kết các lớp nước bao phủ bề mặt các hạt sắc tố ưu nước lơ lửng trong dầu

- Yếu tố nhiệt độ và tác dụng cơ học cũng ảnh hưởng đến sự tạo gel. Tùy thuộc vào loại hệ mà sự ảnh hưởng đó theo các chiều hướng khác nhau.

Hệ kết cấu keo tụ có một số đặc tính sau:

a. Có khả năng chuyển hóa thuận nghịch: keo  $\rightleftharpoons$  gel. Tính chất này thường được biểu hiện rõ trong nhiều hệ của giới tự nhiên.

Ví dụ: đất, nguyên sinh chất trong tế bào v.v... Chúng có tính chất keo  $\rightleftharpoons$  gel ( thuận nghịch). Gel miosin thể hiện rất rõ tính chất này trong quá trình làm việc của bắp thịt.

b. Trong hệ có kết cấu keo tụ có thể tự biến dạng mà mạng lưới không gian không bị phá vỡ.

c. Hiện tượng các gel tự giảm kích thước, làm thoát môi trường phân tán ra khỏi các mạng lưới của pha phân tán được gọi là *sự co gel* (teo). Sự co gel thường xảy ra khi bảo quản chúng trong thời gian dài. Lúc mới tạo gel giữa các nguyên tố cấu trúc có số điểm tiếp xúc còn ít, dần dần do chuyển động nhiệt các hạt tiếp tục sắp xếp lại và số điểm tiếp xúc tăng lên gel bị nén lại, một phần dung môi bị đẩy ra ngoài mạng kết cấu.

Người ta nhận thấy các yếu tố ảnh hưởng đến sự keo tụ đều có thể là yếu tố ảnh hưởng đến sự teo. Ví dụ như nồng độ chất điện ly, nhiệt độ, sự khử solvat hóa v.v... cùng ảnh hưởng đến sự teo. Sự teo đặc trưng nhất là sự teo của hợp chất cao phân tử.

d. Sự trương là yếu tố thể hiện khả năng hấp thụ môi trường phân tán của gel làm cho thể tích của nó tăng lên (ngược với sự teo). Đối với keo ghét lưu vì liên kết giữa các hạt khá vững chắc nên ít trương. Sự trương là một đại lượng khá đặc trưng đối với các chất cao phân tử.

## 2. Loại kết cấu ngưng tụ kết tinh

Kết cấu ngưng tụ kết tinh được hình thành do các mối liên kết hóa học

được tạo ra giữa các hạt trong quá trình ngưng tụ các polyme hay kết tinh các chất từ dung dịch (hay hợp kim). Ví dụ tạo kết cấu ngưng tụ kết tinh trong thực tế: hòa tan các cấu tử và sau đó kết tinh các dạng hydroxyt khó tan của chúng từ dung dịch quá bão hòa và cho tạo thể ngưng tụ kết tinh. Đó là các quá trình diễn ra khi sử dụng các loại xi măng và các loại chất kết dính khác nhau (như đất sét, vôi, thạch cao). Có thể hoàn toàn điều khiển được các quá trình trên theo các đặc tính yêu cầu bằng cách thêm vào hệ các chất cao phân tử và các chất điện ly.

Sự tiếp xúc trực tiếp giữa các hạt (không có lớp dung môi) với đặc điểm cấu trúc ngưng tụ kết tinh có tính bền vững, độn cao và không có tính thuận nghịch khi phá hủy (nếu đem so sánh với loại kết cấu keo tụ).

Trong quá trình co gel một số trường hợp có thể hình thành kết cấu ngưng tụ kết tinh làm liên kết các hạt lại với nhau (giống loại kết cấu ngưng tụ kết tinh đã nêu trên) và cuối cùng có thể tạo thành khối kết tinh đồng nhất. Ví dụ, quá trình hình thành địa chất trong tự nhiên lần lượt diễn ra như sau: gel  $\text{SiO}_2 \rightarrow$  Silicagel  $\rightarrow$  Opan (loại đá trắng  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  Chanxeden (cũng là một loại khoáng Silic  $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ )  $\rightarrow$  thạch anh.

Trong thực tế, quá trình chuyển từ loại kết cấu thứ nhất (kết cấu keo tụ) sang loại thứ 2 (kết cấu ngưng tụ kết tinh) thường diễn ra khi làm khô, ép và thiêu kết loại kết cấu thứ 1.

Các chất rắn thuộc loại thứ 2 có ý nghĩa thực tế rất lớn, chúng là những nguyên vật liệu như xi măng, bê tông, các chất kết dính khác nhau, đất, nhũ tương đất sét, các loại kem khác nhau, sợi tổng hợp, nhựa dẻo và các loại vật liệu khác.

## 11.2. ĐỘ NHỚT CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN TRONG MÔI TRƯỜNG LỎNG

### 1- Độ nhớt của chất lỏng không kết cấu

Như đã biết, sự chảy của vật thể nhớt lý tưởng (lỏng) có thể mô tả theo định luật Newton:

$$f_{ms} = S\eta \frac{du}{dx} \quad (11.1)$$

trong đó:  $f_{ms}$  - lực ma sát;  $\eta$  - là hệ số ti lệ, được gọi là hệ số độ nhớt,  $x$  - khoảng cách giữa các lớp chất lỏng chảy;

$S$  - tiết diện của dòng chảy đang xét;  $u$  - tốc độ chảy (H.11.3)

Nhiều hệ cấu thể chứa lượng nhỏ pha phân tán (độ bền chắc kém) có tính chảy gần giống như đối với các chất lỏng nguyên chất (dung dịch thường). Để nghiên cứu tính chảy của hệ như vậy, cũng như cả các hệ huyền phù và keo không kết cấu có thể sử dụng phương pháp đo độ nhớt của dung dịch bằng cách cho chất lỏng chảy qua mao quản (do tốc độ chảy

qua mao quản của chất lỏng).

*Chất lỏng* kết cấu (như huyền phù, đất sét loãng, huyết tương) có độ nhớt cao hơn môi trường phân tán. Tuy vậy, nói chung giá trị độ nhớt tuyệt đối  $\eta$  vẫn không được xem là tiêu chuẩn đánh giá sự hình thành kết cấu, vì thực tế nhiều hệ không kết cấu nhưng có độ nhớt khá lớn. Ví dụ  $\eta$  của huyết tương nhỏ hơn của chất lỏng không kết cấu glyxérin. Song cũng cần thấy rằng sự tồn tại của cấu thể làm thay đổi đặc trưng của đường chảy trong quan hệ với áp suất. Vậy nghiên cứu nó có thể giúp chúng ta biết được một cách định lượng sự hình thành cấu thể.

Riêng trong trường hợp chảy dòng trong mao quản hình trụ hay ống  $R_e < 2300$  trong đó  $R_e = ur\rho/\eta$  (tiêu chuẩn Reynolds);  $r$  - bán kính mao quản,  $\eta$  - hệ số độ nhớt,  $\rho$  - khối lượng riêng của chất lỏng có thể sử dụng *phương trình Poiseuille*:

$$Q = uS = \frac{\pi Pr^4}{8\eta l} = \frac{k}{\eta} P \quad (11.2)$$

ở đây:  $Q$  - tốc độ thể tích của dòng chảy trong đơn vị thời gian ( $\text{cm}^3/\text{giây}$ );  $P$  - áp suất;  $r$  và  $l$  - bán kính và chiều dài của mao quản;  $k$  - hằng số, được xác định bởi thông số hình học.

Các phương trình Newton và Poiseuille sử dụng được cho chất lỏng tinh khiết và các dung dịch (kể cả các dung dịch keo không kết cấu). Các số liệu thực nghiệm về mối quan hệ giữa độ nhớt và nồng độ hệ cho thấy độ nhớt  $\eta$  của hệ phân tán (keo, huyền phù) tăng lên khi nồng độ tăng. Mối quan hệ đó được *Einstein biểu diễn bằng phương trình*:

$$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi_n \quad (11.3)$$

trong đó:  $\eta$  và  $\eta_0$  - độ nhớt của dung dịch keo và môi trường phân tán  $\varphi_n = V_d/V$  và  $V_d$  - là thể tích của pha phân tán;  $V$  - thể tích chung của hệ  $k$  - hằng số (phụ thuộc vào hình dạng hạt)

$\frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \eta_r$  là *độ nhớt riêng*  $\eta_r$ , nó tỷ lệ thuận với nồng độ pha phân tán

kết quả tính toán của Einstein cho thấy:

- Đối với các hạt hình cầu  $k = 5/2$  và phương trình (11.3) có dạng:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\varphi_n).$$

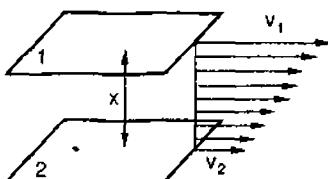
- Đối với các hạt hình ellipsoid:  $k = 2,5 + \frac{1}{16} \left( \frac{b}{a} \right)^2$

trong đó:  $a$  và  $b$  - là bán trục nhỏ và lớn.

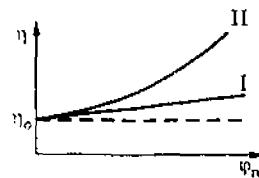
Do có tương tác tĩnh điện giữa các hạt nên có thể gây ra *hiệu ứng điện nhớt* làm cho  $\eta_r$  tăng lên. Vậy theo Smolukhopski  $k$  có giá trị:

$$k = 2,5 \left[ 1 + \frac{1}{\eta_0 x r^2} \left( \frac{\epsilon \zeta}{2\pi} \right)^2 \right]$$

trong đó:  $x$  là độ dẫn điện riêng;  $\epsilon$  hằng số điện môi;  $\zeta$  - thế điện động. Khi  $\zeta = 0$  (dẫn điện) phương trình đưa được về dạng phương trình Einstein.



**Hình 11.3. Sự phân bố tốc độ chuyển động của các lớp chất lỏng nằm gần nhau x**



**Hình 11.4. Sự phụ thuộc của độ nhớt  $\eta$  đối với  $\varphi_n$  của chất lỏng kết cấu (II) và không kết cấu (I)**

## 2- Độ nhớt của chất lỏng kết cấu (keo kết cấu)

Hình 11.4 cho thấy chất lỏng kết cấu (keo kết cấu) không tuân theo phương trình (11.3),  $\eta_{II} > \eta_I$  khi  $\varphi_n$  tăng. Vậy dung dịch keo kết cấu cũng không tuân theo định luật Newton và cả định luật Poiseuille nữa.

Sự phụ thuộc  $Q$  theo  $P$  là theo qui luật đường thẳng đối với chất lỏng không kết cấu. Chất lỏng tuân theo qui luật đó được gọi là *chất lỏng Newton* (đường I trên H.11.5). Đối với chất lỏng kết cấu quan hệ  $Q$  ( $P$ ) có dạng như đường II (H.11.5). Với loại chất lỏng này khi chảy chậm ( $P$  nhỏ),  $Q$  tỷ lệ thuận với  $P$  (có độ nghịch bé) thích hợp theo phương trình (11.2). Quá trình chảy đó không làm phá hủy kết cấu. Hiện tượng được gọi là *sự từ biến*. Khi  $P$  tiếp tục tăng lên đến lúc cấu trúc bị phá vỡ,  $Q$  tăng nhanh. Từ đoạn  $P = P_m$ ,  $Q$  tăng tỷ lệ thuận với  $P$  (theo độ dốc lớn) tương ứng với nó trạng thái kết cấu bị phá hủy hoàn toàn. Phương trình Bingham mô tả rất đúng cho giai đoạn này.

$$Q = \frac{k}{\eta} (P - P_d) \quad (11.4)$$

$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{P - P_d}{\eta} \quad (11.4a)$$

trong đó:  $\epsilon$  là độ biến dạng (xem phần 11.3.1)

Ý nghĩa vật lý của phương trình được biểu hiện qua giá trị  $P_d$  áp suất cần để phá hủy kết cấu và áp suất để duy trì dòng chảy ( $P - P_d$ ).

Chất lỏng thuộc loại đó được gọi là *chất lỏng phi Newton* hay *chất lỏng Bingham*.

Độ nhớt của chất lỏng có thể biến đổi từ  $\eta_{\max}$  khi kết cấu chưa bị phá vỡ cho đến  $\eta_1$  ứng với giới hạn kết cấu bị phá hủy. Các giá trị  $\eta_{\max}$  và  $\eta_1$  khác biệt nhau rất lớn. Ví dụ huyền phù bê tông đất sét có  $\eta_{\max} = 10^7$  và  $\eta_1 = 10^{-1}$  poa (poa là đơn vị đo độ nhớt ứng với  $\text{g cm}^{-1} \text{ giây}^{-1}$ , ký hiệu P; biết  $1\text{kG/m}^2 = 9,81 \text{ Pas} = 98,1\text{P}$ ).

### 11.3. CÁC TÍNH CHẤT DẺO ĐÀN HỒI

#### I- Khái niệm chung về tính cơ lý

Trước hết làm quen với tính cơ lý để có cơ sở nghiên cứu các đặc tính của hệ kết cấu.

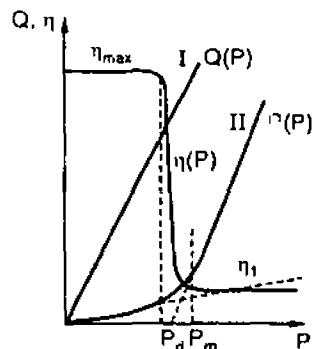
Có hai loại biến dạng  $\epsilon$ : kéo (hay nén) và trượt tùy thuộc vào ứng suất thẳng hay tiếp tuyến. Sự biến dạng được biểu thị qua đại lượng không thứ nguyên  $\epsilon = l/x$  (kéo) và  $\epsilon = z/x$  (trượt) gọi là biến dạng chuyển dịch, trong đó x là kích thước đầu, l và z - độ chuyển dịch (H.11.6)

Sự biến dạng có thể là thuận nghịch (thời tác dụng vật hồi phục lại hình dạng ban đầu) và không thuận nghịch. Tương ứng với hai loại biến dạng trên có 2 loại: vật dàn hồi và dẻo. Riêng với vật biến dạng dàn hồi có thể sử dụng phương trình Hook.

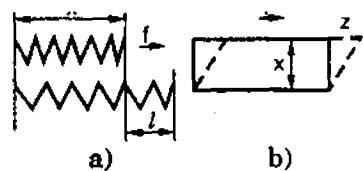
$$\rho = E\epsilon \quad (11.5)$$

trong đó:  $\rho$  - ứng suất tác dụng lên vật (lực tác dụng lên một đơn vị bề mặt);  $\epsilon$  - độ biến dạng chuyển dịch; E - hệ số tỷ lệ, được gọi là *mô đun dàn hồi*, nó đặc trưng cho độ cứng của vật thể.

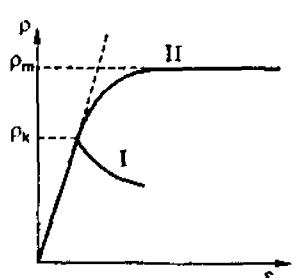
Khi  $\rho > \rho_k$  ( $\rho_k$  là ứng suất giới hạn của sự dàn hồi), vật thể bị phá hủy (nếu vật dòn đường I H.11.6b) hay bị biến dạng (nếu vật thể là dẻo đường II H.11.6b). Trong trường hợp thứ II có sự chảy (với tốc độ không đổi) khi ứng suất không đổi  $\rho = \rho_k$  (tương ứng với giới hạn chảy).



Hình 11.5. Các đường biểu diễn tốc độ chảy của chất lỏng Newton (I), phi Newton (II) và đường biểu diễn biến thiên độ nhớt của chất lỏng phi Newton theo áp suất P



Hình 11.6a. Sơ đồ示意 sự kéo (a) và trượt (b)



Hình 11.6b. Giản đồ ứng suất biến dạng. ( $\rho - \epsilon$ )

## 2. Các tính chất dẻo đàn hồi

Để có thể nghiên cứu tính chất cơ lý của gel và các hệ keo cấu thế khác có tính dàn hồi có thể dùng các phương pháp phân tích cơ lý thông thường mà đường biểu diễn đặc trưng cho sự phụ thuộc của  $\epsilon(\rho)$ , v.v..., trong đó tốc độ biến dạng là một đại lượng đáng được lưu ý vì nó có liên quan nhiều đến các kết quả khác thu được.

Để xác định sự biến dạng theo thời gian đơn cử một loại mô hình đơn giản để xét, trong đó có sự kết hợp các yếu tố có tính dàn hồi và nhớt.

Ở đây chỉ giới thiệu kiểu dụng cụ Svedop-Maxwell như H.11.7a đã mô tả. Khi đưa vào hệ một ứng suất kéo không đổi, nó sẽ gây ra sự biến dạng dàn hồi tức thời  $\epsilon = \frac{\rho}{E}$ , tiếp đó đưa đến chuyển động cân bằng toàn hệ (trong đó  $d\epsilon/dt$  có thể xác định được). Nếu từ phương trình (11.1) chuyển sang dạng ứng suất trượt  $\rho = f/s$  và độ biến dạng trượt  $\epsilon = dz/dx$ , đồng thời xem  $u = \frac{dz}{dt}$  sẽ tìm được:

$$\rho = \eta \frac{d\epsilon}{dt} \quad (11.6)$$

Mỗi quan hệ phụ thuộc  $\epsilon - t$  trên H.11.7b được mô tả bằng phương trình tổng cộng xuất phát từ các phương trình (11.5) và 11.6)

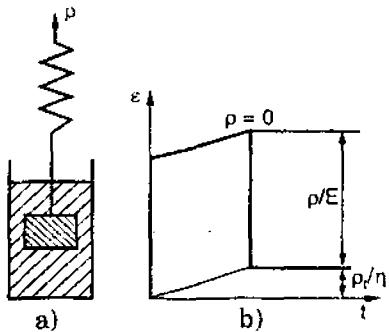
$$\frac{d\epsilon}{dt} = \frac{dp}{Edt} + \frac{\rho}{\eta} \quad (11.7)$$

Sau khi ngừng tác dụng (ứng suất bằng không  $\rho = 0$ ) thì hệ thống có thể trở về trạng thái ban đầu (biến dạng thuận nghịch)

Trong trường hợp kéo tức thời với việc giữ giá trị  $t$  không đổi, trả lực độ nhớt kìm hãm sự co lại và ứng suất giảm xuống từ từ theo thời gian.

Vì  $\frac{d\epsilon}{dt} = 0$ , nên chuyển về, lấy tích phân từ giới hạn  $t = 0$  ứng với  $\rho = \rho_0$  sẽ được phương trình sau:

$$\int_{\rho_0}^{\rho} \frac{d\rho}{\rho} = -\frac{E}{\eta} \int_0^t dt; \ln \frac{\rho}{\rho_0} = -\frac{E}{\eta} t$$



**Hình 11.7. Sơ đồ dụng cụ dùng xác định các tính chất cơ học cấu thế của hệ phân tán theo phương pháp Svedop - Maxwell (a). Động học của sự biến dạng khi ứng suất không đổi (b)**

Để rõ ý nghĩa  $\eta/E = \tau$  chúng ta xét phương trình biểu diễn ứng xuất theo thời gian

$$\rho = \rho_0 e^{-t/\tau} \quad (11.8)$$

$\tau$  là thời gian mà ứng suất ban đầu  $\rho_0$  trong hệ giảm đi  $e = 2,72$  lần. Khi  $\tau$  càng lớn, thì ứng suất trong hệ càng giảm chậm. Đại lượng được gọi là *thời gian phục hồi* hay *chu kỳ phục hồi*, nó là một trong những thông số quan trọng đối với tính cơ lý.

Khảo sát giản đồ  $\epsilon - t$  khi  $\rho = \text{const}$  đối với hệ thực (xi măng, đất sét nhão) có thể dễ dàng nhận thấy (H.11.8): Đầu tiên, tác dụng của tải trọng gây ra biến dạng đàn hồi  $\epsilon_0$ , tiếp đến là đàn hồi  $(\epsilon_{\max} - \epsilon_0)$  và chuyển sang chảy dẻo  $\epsilon_1$ . Sau khi thôi tải trọng hệ từng phần trở về trạng thái đầu đối với đại lượng đàn hồi  $\epsilon$  và biến dạng co dãn  $\epsilon_{\max} - \epsilon_0$ . Từ giản đồ dựa vào phương pháp đồ thị có thể xác định được các thông số đàn hồi dẻo sau:

$$\text{Mô đun đàn hồi } E_1 = \rho / \epsilon_0$$

$$\text{Mô đun dẻo } E_2 = \rho / (\epsilon_{\max} - \epsilon_0)$$

$$\text{Độ nhớt dẻo (theo phương trình (11.4)) } \eta_1 = (\rho - \rho_k) t / \epsilon_1$$

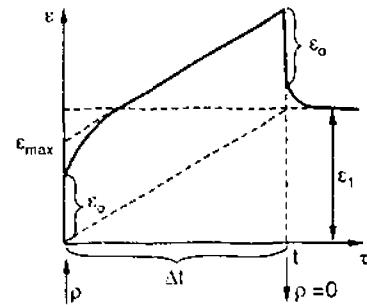
$$\text{Độ nhớt đàn hồi } \eta_2 = (\rho - \rho_k) (d\epsilon / dt)_{t \rightarrow 0}$$

Ngoài ra, cũng xác định được các thông số khác đặc trưng một cách định lượng cho tính chất cơ học cấu thể của hệ cần nghiên cứu.

$\eta_{\max}$  và  $\tau$  là những thông số thể hiện được các đặc trưng giống nhau của thể rắn và lỏng. Ví dụ, đối với cả thể rắn và lỏng đường  $\eta = f(\rho)$  có cùng dạng đường cong như (H.11.5), chúng chỉ khác nhau về giá trị. Chất rắn đàn hồi dẻo có  $\Delta\eta = \eta_{\max} - \eta_1$  lớn hơn chất lỏng rất nhiều, khi đạt được dẻo giới hạn bền của sự chảy  $\rho_m$ , phá hủy sự chảy dẻo bắt đầu. Trong các vật đàn hồi dòn giới hạn bền dòn  $\rho$  nhỏ hơn giới hạn chảy khi  $\rho$  tăng lên, nên không quan sát thấy sự chảy.

Chu kỳ phục hồi  $\tau = \frac{\eta}{E}$  (là một thông số quan trọng, có đặc tính riêng của từng hệ) cũng có những nét chung của thể rắn và thể lỏng.

Nếu thời gian tác dụng lên vật thể (hay hệ) vượt quá chu kỳ phục hồi ( $t \gg \tau$ ), thì vật thể (hay hệ) có các tính chất của chất lỏng. Nếu  $t \ll \tau$ , thì vật còn ở thể rắn. Như, nước đá là vật thể rắn kết tinh, khi bị tác dụng thì nó sẽ chảy. Sự chảy của nó cũng có đủ các đặc tính của các chất lỏng nhớt. Trái lại, khi chịu tác dụng tức thời, thì nước đá có tính đàn hồi và dòn (đặc trưng cho thể rắn).



Hình 11.8. Động học sự biến dạng của vật thể đàn hồi dẻo thực khi  $\rho = \text{const}$

## **Chương 12**

# **DUNG DỊCH HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ (KEO PHÂN TỬ)**

Hóa lý cao phân tử và dung dịch của chúng bản thân đã trở thành một lĩnh vực khoa học độc lập và sự thực đã tích lũy được một khối lượng lớn lý thuyết và thực tế. Do vậy, chỉ trong phạm vi một ít chương của giáo trình chung không thể mô tả một cách trọn vẹn. Trong chương này chúng tôi hy vọng mô tả một cách ngắn gọn những nét cơ bản nhất để người đọc có được khái niệm chung về loại hệ phân tán đặc biệt, - dung dịch hợp chất cao phân tử (CPT). Những vấn đề chi tiết hơn có thể đọc trong các giáo trình chuyên đề Hóa lý CPT.

Trong những chương trước đã nghiên cứu tính chất của dung dịch keo kỵ lỏng, qua việc nghiên cứu tính chất dung dịch cao phân tử ở chương này sẽ phần nào giúp chúng ta thấy rõ hơn sự khác biệt giữa hai loại hệ phân tán đó: Các dung dịch CPT là các hệ keo ưa lỏng, về phương diện nhiệt động mà nói, nó bền và có tính thuận nghịch. Kích thước lớn của các phân tử chất CPT làm cho nó có những tính chất đặc thù mà các loại dung dịch khác không có.

Dung dịch CPT (keo phân tử) được hình thành bằng cách tự hòa tan chất CPT trong dung môi thích hợp. Để rõ tính chất của các dung dịch đó trước hết cần xem xét qua tính chất của chính chất CPT.

### **12.1. CẤU TẠO VÀ TÍNH CHẤT CỦA CÁC HỢP CHẤT CPT**

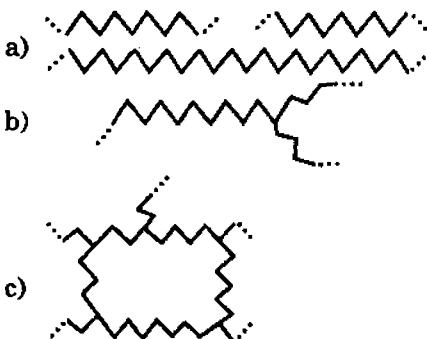
#### **1. Đặc điểm cấu trúc chất CPT**

Các hợp chất cao phân tử được tạo ra trong các quá trình trùng hợp (do tạo liên kết giữa các nhóm hay các phân tử cùng loại) và trùng ngưng (do hình thành các liên kết từ những nhóm nguyên tử khác loại). Chúng ta sẽ sử dụng thuật ngữ hợp chất cao phân tử để chỉ chung cho hai loại hợp chất trên. Phân tử lượng trung bình CPT vào khoảng  $10^4 - 10^6$ . Và chính sự biến đổi về lượng ( $M$ ) đã làm xuất hiện những tính chất đặc biệt mà dung dịch phân tử thường không có.

Các CPT có nhiều dạng cấu trúc khác nhau, như: thẳng, nhánh, có mạng lưới không gian. Đặc tính cơ bản của cấu trúc các polyme có ý nghĩa quyết định tính chất của chúng, như: tồn tại hai loại liên kết, tính dẻo của mạch phân tử.

Một số polyme có tồn tại *hai loại liên kết là liên kết hóa học* giữa các nguyên tử trong mạch (năng lượng liên kết vào khoảng hàng trăm Kcal/mol) và *lực giữa các phân tử* nối các phân tử lớn lại với nhau (năng lượng liên kết vào khoảng một vài Kcal/mol). Hai loại liên kết đó xác định tính đặc thù của chất CPT. Do vậy, nếu phân loại các chất theo hai loại thì có nhóm “kim cương” và “grafit”. Ví dụ, xem các polyme (có liên kết hóa học) thuộc loại cấu trúc “kim cương” và ngược lại là polyme của các hạt đất sét. Bentonit (trong đó được tạo ra bởi hai loại liên kết hóa học của mạng lưới và các mạng lưới được kết hợp với nhau nhờ các lực phân tử) thuộc loại cấu trúc “grafit” (thực ra xem như vậy là chưa hợp lý).

Tính dẻo của cấu trúc polyme quan hệ mật thiết với sự quay tự do của các mắt xích. Các mắt xích của CPT quay và vẫn giữ nguyên góc hóa trị không đổi (bằng  $109^{\circ}28'$  đối với liên kết  $\sigma$ )<sup>(\*)</sup> được biểu diễn như H.12.2.



*Hình 12.1. Sơ đồ một số dạng cấu tạo của CPT a. Mạch thẳng; b. Có mạch nhánh; c. Mạng không gian*



*Hình 12.2. Các cấu dạng của mắt xích với góc hóa trị cố định*

Trong đó mỗi mắt xích C - C có khả năng quay, vạch thành hình nón có góc hóa trị  $\pi-\alpha$ . Để quay từ vị trí này sang vị trí khác cần vượt hàng rào năng lượng  $U_0$ . Do sự quay của các mắt xích mà phân tử lớn có rất nhiều *cấu dạng*<sup>(\*\*)</sup> (conformation) khác nhau. Khả năng chuyển từ cấu dạng này đến cấu dạng khác phụ thuộc vào tính dẻo nhiệt động và động học của

<sup>(\*)</sup> Nếu thay đổi góc hóa trị phải tốn năng lượng rất lớn.

<sup>(\*\*)</sup> Cấu dạng là các dạng không bằng nhau về năng lượng của các phân tử mà khi chuyển từ cấu dạng này sang cấu dạng kia không có sự cắt liên kết hóa học mà chỉ bằng con đường quay mắt xích.

các mạch. *Tính dẻo nhiệt động* được xác định bằng sự khác biệt năng lượng của hai cấu dạng  $\Delta U$  (H.12.3). *Tính dẻo động học* phụ thuộc vào chiều cao của hàng rào  $U_0$ , đối với hai trạng thái. Xác suất thay đổi vị trí của mảnh xích tỉ lệ với  $e^{-U_0/RT}$ , nên khi nhiệt độ càng cao tính dẻo của mạch càng tăng. Khi  $U_0 > RT$  các mảnh xích gần như chỉ giao động quanh vị trí cân bằng, mạch trở nên cứng.

Sử dụng các phương pháp nhiệt động và thống kê có thể tính được xác suất tồn tại loại cấu dạng chiều dài của phần tử  $l$  (khoảng cách giữa hai đầu của phân tử)

Tính dẻo của mạch là hàm số của nhiều yếu tố. Tính dẻo giảm xuống khi số nhóm phân cực tăng lên, mật độ mạng không gian tăng và nhiệt độ giảm.

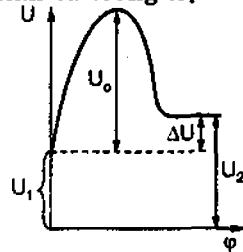
Tính dẻo cao của mạch ( $\Delta U$  và  $U_0$  nhỏ) cho phép dễ dàng kéo căng mạch với lực nhỏ, sau khi thôi kéo hệ trở về trạng thái năng lượng thấp ban đầu. Vậy đặc tính cấu tạo nói chung, hay tính dẻo của các mạch CPT nói riêng, là nguyên nhân quyết định tính đàn hồi của chất CPT.

## 2- *Trạng thái pha của hợp chất CPT*

Với CPT khái niệm “pha” được sử dụng theo ý niệm về cấu trúc và được đặc trưng bằng trật tự của sự sắp xếp các phân tử trong hệ. Theo quan điểm đó thì mọi chất bất kỳ (phân tử thấp và CPT) có thể tồn tại ở một trong 3 trạng thái pha: kết tinh, vô định hình và khí (hợp chất cao phân tử không có pha khí). Ở trạng thái kết tinh các phân tử, nguyên tử được sắp xếp có trật tự; trạng thái vô định hình được sắp xếp gần như vô trật tự; khí - không có bất kỳ trật tự nào.

Vô định hình là trạng thái tồn tại phổ biến nhất của các CPT. Nhưng trong những điều kiện xác định chúng có thể chuyển (một phần hay hoàn toàn) sang trạng thái kết tinh. Quá trình đó chỉ diễn ra được ở những vùng có nhiệt độ và tính dẻo thích ứng. Sự kết tinh diễn ra cũng có giới hạn xác định, khi  $T > T_k$  ( $T_k$  - Nhiệt độ kết tinh) quá trình kết tinh không diễn ra, nhưng khi  $T$  quá thấp (ví dụ  $T < 223^{\circ}\text{K}$ ) sự kết tinh hoàn toàn bị ngừng lại do bất lợi về phương diện động học.

Pha vô định hình của CPT mạch thẳng có 3 trạng thái vật lý là: thủy tinh, đàn hồi cao và chảy nhớt. Dựa vào nhiệt độ có thể phân 3 khu vực



Hình 12.3. *Sự phụ thuộc của năng lượng hoạt hóa chuyển cấu dạng  $U$  đối với gốc quay của mảnh xích*

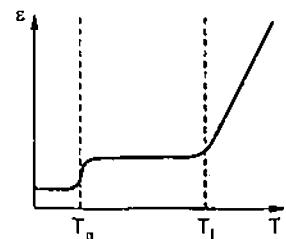
ứng với ba trạng thái nói trên như sau.

-  $T < T_g$  ( $T_g$  - Nhiệt độ giới hạn của sự thủy tinh hóa) Polyme hoàn toàn đóng rắn, nhưng không hình thành mạng tinh thể, mà các nguyên tử chỉ dao động quanh vị trí cân bằng (và thậm chí không có sự quay các măc xích nữa).

-  $T_f > T > T_g$  (trong đó  $T_f$  - nhiệt độ nóng chảy) polyme chuyển sang trạng thái đàn hồi cao, các măc xích chuyển động dao động làm cho phân tử lớn được dẻo hóa và chiều dài hiệu dụng của phân tử biến đổi dưới tác dụng của ngoại lực, tức là có tính đàn hồi cao.

-  $T > T_f$  các mạch được giải phóng khỏi các liên kết với phân tử khác và có khả năng chuyển dịch (chảy dẻo) dưới tác dụng của ngoại lực theo phương tiếp tuyến.

Tính chất đàn hồi dẻo của CPT được thể hiện rõ trên giản đồ cơ nhiệt (H.12.4), nó phản ánh được trạng thái vật lý khác nhau và đặc tính chuyển ứng với điểm  $T_g$  và  $T_f$ .



Hình 12.4. Gian đồ cơ nhiệt của CPT

Chất CPT không phân cực có tính đàn hồi cao, ví dụ như các polyisopren, polybutadien v.v..., còn CPT phân cực mạnh hay CPT mà trong mạch có chứa các nhóm thế (như polystyrene) tính đàn hồi chỉ được thể hiện ở nhiệt độ cao, do các phân tử có tương tác khá mạnh với nhau và kết quả là  $T_g$  khá cao ( $T_g$  của CPT loại này vào cỡ nhiệt độ phòng).

Các đặc điểm cấu trúc khác nhau cũng làm thay đổi nhiều đặc tính khác của hệ, như:

- Độ phân cực tăng làm cho chu kỳ phục hồi τ cũng tăng lên vì tính dẻo động học của mạch giảm xuống, chiều cao hàng rào hoạt hóa tăng lên làm cho sự phục hồi hệ thống về trạng thái ban đầu (sau khi thôi tác dụng lực) bị chậm lại.

- Mạng không gian: không ảnh hưởng đến tính đàn hồi cao, nhưng mô đun E tăng lên.

- Số cầu nối trong phân tử tăng làm cho vật liệu cứng, mất khả năng đàn hồi biến dạng (như ebonit).

- Số nhóm có cực tăng nhiều làm cho độ nhớt tăng, tính dẻo và tính chảy giảm mạnh. Vì vậy, để tăng tính dẻo của polyme mạch thẳng người ta thường đưa chất hóa dẻo vào hệ, các chất này có thể có tác dụng solvat hóa các phân tử chất CPT. Với chất polyme không cực người ta dùng chất hóa dẻo không cực (như  $CCl_4$ ) đối với polyme có cực - dùng chất có cực (như

dibutylphthalat). Ngày nay đã tìm được hàng chục ngàn chất hóa dẻo khác nhau và sử dụng rất phổ biến.

Tóm lại, các thông số cơ bản xác định tính chất cơ học cấu thể của polyme như mô đun đàn hồi, tính chảy dẻo và các thông số khác đều phụ thuộc rất nhiều vào cấu trúc chất CPT. Nghiên cứu mối liên hệ đó có thể cho phép chúng ta sử dụng có hiệu quả các loại vật liệu, làm thay đổi tính chất của các polyme (dựa các nhóm phân cực hay hóa dẻo vào CPT) nhằm phục vụ tốt cho mục đích cần sử dụng.

## 12.2. TƯỢNG TÁC GIỮA CPT VÀ DUNG MÔI

### 1. Sự tương

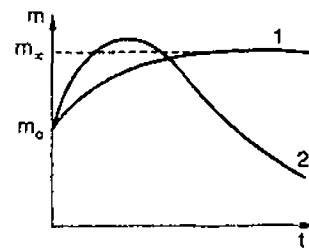
Tương tác của CPT với dung môi được thể hiện rõ qua hiện tượng tăng thể tích và trọng lượng của khối CPT theo thời gian khi cho nó tiếp xúc với dung môi. Quá trình đó được gọi là *sự tương*. Người ta sử dụng đại lượng độ tương  $\alpha$  để đánh giá mức độ của quá trình.

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (12.1)$$

trong đó  $m_0$  và  $m$  - khối lượng của polyme trước và sau khi tương. Sự tương có thể là có giới hạn, nếu  $\alpha$  đạt giá trị giới hạn không đổi như đường 1 hình 12.5; có thể là vô hạn, nếu giá trị  $\alpha$  và  $m$  có qua điểm cực đại và sau đó dần dần bị hòa tan, như đường 2 (H.12.5). Do vậy, sự tương được xem là giai đoạn đầu của sự hòa tan.

Do có lực tương tác giữa các phân tử của CPT với các phân tử dung môi, nên làm cho chúng dần dần trộn lẫn vào nhau và mất ranh giới phân chia pha. Tốc độ của quá trình đó phụ thuộc vào sự chuyển vận của các phân tử, hệ số khuếch tán. Các phân tử lớn khuếch tán vào dung môi rất chậm, trong khi đó các phân tử dung môi nhánh chóng đi vào mạng lưới của polyme làm giãn các mạch và tăng thể tích khối CPT. Tính dẻo cao của các mạch CPT là điều kiện tốt cho các phân tử bé (dung môi) chui vào. Vậy có thể nói tương là quá trình *trộn lẫn một chiều* (do có khác biệt về kích thước phân tử của hai loại cấu tử).

Khả năng tương phụ thuộc nhiều vào tính chất của chính chất polyme (thể hiện qua thành phần, cấu tạo, tính cơ lý chung) và tính chất dung môi. Lực tương tác giữa dung môi và chất CPT có ý nghĩa khá quyết định đối với



Hình 12.5. Sự tương có giới hạn (1) và vô hạn (2) của CPT

sự tương. Quá trình tương có kèm theo sự tỏa nhiệt, giảm thể tích chung của hệ thống. Thường CPT chỉ tương trong dung môi thích hợp (có tương tác mạnh giữa hai cấu tử). Ví dụ CPT có cực tương trong dung môi có cực, như protit tan trong nước, còn CPT không cực tan trong dung môi không cực, như cao su tan trong benzen. Đặc điểm cấu trúc cũng ảnh hưởng lớn đến sự tương. Đối với polyme mạch thẳng tương tác của sự solvat hóa có thể thăng lực hút giữa các phân tử trong khối CPT (đặc biệt là ở T cao) nên quá trình tương là vô hạn và có thể dẫn đến tự hòa tan. Đối với chất CPT có mạng không gian thì năng lượng solvat hóa chưa đủ khả năng để thăng tương tác giữa các phân tử, nên loại này chỉ tương có giới hạn. Trường hợp CPT mà mạng lưới được khâu lại với nhau bởi các mạch ngắn vững chắc thì không có khả năng tương.

## 2. Các giai đoạn của sự tương

Quá trình tương của hợp chất CPT được phân thành hai giai đoạn.

*Giai đoạn I:* Khi CPT tiếp xúc với dung môi các phân tử dung môi (có linh độ lớn) sẽ khuếch tán vào thể tích khối CPT và sắp xếp có thứ tự quanh phân tử lớn thành lớp vỏ solvat. Lớp vỏ solvat làm yếu liên kết giữa các phân tử trong khối CPT nhưng chưa tách chúng ra khỏi nhau. Quá trình solvat hóa do tỏa nhiệt. Nhiệt tương được biểu diễn như sau:

$$Q_t = \frac{a\alpha}{b+\alpha} \quad (12.2)$$

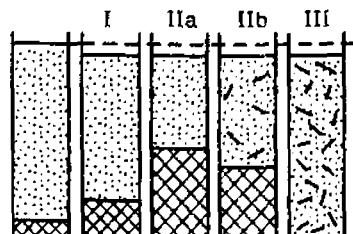
trong đó: a và b là những hằng số;  $\alpha$  - độ tương.

Nhiệt tương vì phân  $q = \frac{dQ_t}{dm}$  giảm dần, do sự solvat hóa xảy ra trước tiên ở những phần hoạt tính nhất, kế đó mới diễn ra ở những phần kém hoạt động hơn. Vì vậy, năng lượng tương tác của các phân tử dung môi với polyme dần dần giảm xuống.

Nói chung, ở giai đoạn này  $\Delta H < 0$  (tỏa nhiệt như đã nói),  $\Delta S$  trong quá trình đó gần bằng không hay thậm chí  $\Delta S < 0$  có sự sắp xếp chặt chẽ của toàn bộ. Nhưng  $|\Delta H| > |T\Delta S|$ , do đó  $\Delta G < 0$ . Vậy trong giai đoạn 1 thừa số năng lượng  $\Delta H$  chiếm ưu thế.

*Giai đoạn 2:* Liên kết giữa các phân tử lớn đã bị yếu đi và khuếch tán vào dung môi để tạo thành dung dịch CPT. Giai đoạn này hầu như không tỏa nhiệt (thậm chí đôi khi còn thu nhiệt để thăng lực liên kết giữa các phân tử lớn). Thể tích và trọng lượng khối cao phân tử được tăng lên chủ yếu ở giai đoạn này.

Vậy giai đoạn 2 có  $\Delta H \approx 0$ , nhưng



Hình 12.6. Mô hình mô tả các giai đoạn khác nhau của sự tương của CPT

entropy thì tăng lên, do sự phân tán của mạng lưới tăng lên (trạng thái trật tự của hệ giảm xuống), tức là  $T\Delta S > 0$ . Vậy,  $\Delta G = -T\Delta S < 0$ , sự tăng entropy tạo khả năng tách một số phân tử lớn vào dung dịch như (H.12.6 IIb). Khác với giai đoạn 1, giai đoạn 2 của sự tương diễn ra do yếu tố entropy quyết định.

Nói chung, quá trình tương là tự diễn ra như  $T = \text{const}$ ,  $P = \text{const}$ .

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (12.3)$$

Trương có giới hạn thường kết thúc ở giai đoạn IIa hay IIb, còn trương vô hạn có thể dẫn đến sự hòa tan polyme (H.12.6. III), polyme trương giới hạn được gọi là *thạch* (thạch cũng có thể thu được bằng cách ngưng tụ các phân tử lớn trong dung dịch).

*Thạch* gần giống gel, nhưng khác về cấu trúc. Trong thạch các phân tử liên kết với nhau thành mạng lưới không gian không phải bằng lực Van der Waals, mà là liên kết hóa trị hay liên kết hydro (nói chung là bởi liên kết hóa học). Về tính chất cơ học cấu thể cũng có điểm khác: thạch không có hiện tượng teo như gel, nếu bị tác dụng cơ học đến mức liên kết bị tách ra thì không hồi phục lại vì bị dung môi tác dụng. Thạch có tính đàn hồi và co giãn giống như gel.

## 12.3. DUNG DỊCH HỢP CHẤT CPT

Dung dịch CPT bền nhiệt động. Tính bền vững của nó xác định không phải bởi lực dãy tĩnh điện mà bởi tính ưu lỏng của chúng (ví dụ, dung dịch protit có thể bền ngay ở điểm đẳng điện). Do đó, muốn phá độ bền của hệ cần làm giảm tính ưu lỏng bằng cách làm yếu hay là bong lớp solvat hóa. Điều này có thể thực hiện được bằng cách cho chất chống solvat hóa vào hệ (ví dụ, thêm các chất điện ly), hay làm giảm hoạt tính của môi trường phân tán (ví dụ, thêm rượu vào dung dịch protit trong nước hay thêm axeton vào dung dịch cao su trong benzen).

### 1- *Sự muối kết*

Hiện tượng thêm chất điện ly (với lượng lớn) để phá trạng thái bền của dung dịch CPT được gọi là *sự muối kết*.

Vai trò của chất điện ly ở đây không phải để làm giảm  $\phi_1$  và  $\delta$  như trong quá trình keo tụ keo kỵ lỏng, mà có xảy ra sự tranh giành các phân tử dung môi đã gây sự solvat hóa. Giới hạn nồng độ các chất điện ly gây ra sự muối kết cao hơn ngưỡng keo tụ rất nhiều. Tác dụng muối kết của các ion có hóa trị khác nhau là khác nhau. Nhiều nghiên cứu cho thấy điện tích của ion có ảnh hưởng rất lớn đối với sự muối kết. Giới hạn nồng độ muối Natri của các axit khác nhau gây muối kết albumin trứng từ dung dịch nước được kê trong bảng sau:

anion	$C_2O_4^{2-}$	$SO_4^{2-}$	$CH_3COO^-$	$Cl^-$	$I^-$	$CNS^-$
C, mol/l	0,56	0,80	1,69	5,42	$\infty$	$\infty$

Trong đó các ion được xếp theo dãy liotrôp ứng với mức độ hydrat hóa. Các ion hydrat hóa yếu ( $I^-$ ,  $CNS^-$ ) không gây muối kết ngay cả khi nồng độ của muối rất lớn ...

### 2- Sự sinh giọt tụ

Trong một số trường hợp sự muối kết có thể dẫn đến tạo ra những giọt pha lỏng thứ 2, hệ đó là *sự sinh giọt tụ* (hay *sự keo kết*). Nồng độ của CPT trong giọt tụ tăng lên, còn trong dung dịch còn lại giảm xuống so với trạng thái ban đầu. Ví dụ dung dịch gelatin 1% có thể tạo giọt tụ, mà nồng độ gelatin trong giọt lỏng đạt đến 93%.

Sự tự tách dung dịch đồng thể thành hai pha trong trường hợp đó có thể làm chúng ta khó hình dung, do sự phát sinh hai hiện tượng là: tự tạo ra gradian nồng độ và tự tạo ra ranh giới phân chia pha (đều có năng lượng dư). Hiện tượng đó được Onzager giải thích dựa trên cơ sở yếu tố entropy của sự sinh giọt tụ. Có thể thấy rằng, trong dung dịch các phân tử lớn bị che phủ bởi môi trường xung quanh và chịu tác dụng của môi trường (dung môi), do đó sự tự do của tất cả các phân tử là không hoàn toàn, còn trong giọt tụ sự phân tán và entropy của hệ tăng.

Vậy trong quá trình đó  $\Delta H > 0$  (do các phân tử lớn cần năng lượng để tách khỏi lớp solvat hóa đi vào giọt tụ),  $T \Delta S > 0$  nhưng  $|T \Delta S| > |\Delta H|$  và cũng như phương trình (12.3) thu được  $\Delta G < 0$ .

Sinh giọt tụ được xem như là một trong những cơ sở của các giả thiết cho phép giải thích vì sao  $\Delta S < 0$  trong pha giọt tụ sự sống có thể đã diễn ra nhờ trong hoàn cảnh môi trường xung quanh có  $\Delta S > 0$ .

### 3- Phân tử lượng của hợp chất CPT

Sự tồn tại tách rời nhau của phân tử lớn trong dung dịch làm cho dung dịch CPT trở thành đối tượng tốt để nghiên cứu tính chất của CPT. Một trong những thông số quan trọng của CPT là phân tử lượng M lớn.

Tất cả CPT thực (ở mức độ khác nhau) đều là da phân tử, có nghĩa là gồm từ những phân tử lớn có khối lượng phân tử khác nhau, cho nên cần sử dụng khái niệm phân tử lượng trung bình của các phân tử  $\bar{M}$ . Thực tế, sử dụng các phép đo khác nhau sẽ cho các giá trị rất khác nhau. Ở đây lấy một ví dụ đơn giản về tính  $\bar{M}$  của hỗn hợp polyme chứa số phân tử lớn  $n_1 = 100$  với phân tử lượng của mỗi phân tử là  $M_1 = 1000$  và 1 phân tử lớn khác ( $n_2 = 1$ ) có  $M_2 = 100.000$  đ.vị. Tỉ số khối lượng của mỗi phân tử là  $P_i = 0,5$ . Vậy phân tử lượng trung bình số học của phân tử  $\bar{M}_N$  là:

$$\overline{M}_N = \frac{n_1 M_1 + n_2 M_2 + \dots}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} = \frac{100 \times 1000 + 1 \times 100.000}{101} = 1980$$

Từ các số liệu trong ví dụ trên tính được  $\overline{M}_N = 1980$ , nó có giá trị gần với phân tử lượng  $M_1$  hơn là  $M_2$  vì  $n_1 > n_2$ . Nhưng nếu tính theo giá trị trung bình của khối lượng riêng của mỗi phần thì phải biểu diễn  $\overline{M}_w$  theo tỉ số phần khối lượng của phần chất đó  $P_i$  đối với khối lượng chung  $\sum P_i$ . Khối lượng phân tử tìm được đó gọi là *phân tử lượng trung bình* khối lượng  $\overline{M}_w$ :

$$x_i = \frac{P_i}{\sum P_i} = \frac{n_i P_i}{\sum n_i M_i}$$

$$\overline{M}_w = M_1 x_1 + M_2 x_2 + \dots = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i}$$

Nếu tính cho ví dụ trên thì  $\overline{M}_w = 50500$  - có nghĩa là gần với giá trị  $M_2$  hơn là  $\overline{M}_N$ . Vậy, đối với tất cả polyme không đồng nhất (có phân tử lượng khác nhau nhiều) có các giá trị  $\overline{M}_w > \overline{M}_N$  và sự khác biệt đó càng tăng khi sự không đồng nhất càng lớn. Người ta đã sử dụng khái niệm *hệ số poly phân tán* để biểu diễn sự khác biệt đó:

$$k_M = \frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_N}$$

Thường sử dụng các phương pháp sau để xác định  $\overline{M}$ : phương pháp đo áp suất thẩm thấu, phương pháp khuếch tán, phân tán ánh sáng, siêu ly tâm và phương pháp đo độ nhớt. Cơ sở bốn phương pháp đầu đã được giới thiệu qua ở các chương 6 và 7. Áp suất thẩm thấu phụ thuộc vào số phân tử lớn, nên qua phương pháp đo áp suất thẩm thấu chỉ có thể thu được giá trị  $\overline{M}_N$ . Cường độ ánh sáng phân tán phụ thuộc vào lượng chung của pha phân tán, cho nên sử dụng phương pháp phân tán ánh sáng chúng ta sẽ xác định được  $\overline{M}_w$ . Bằng phương pháp siêu ly tâm và khuếch tán sẽ thu được  $\overline{M}$  gần với  $\overline{M}_w$ . Ở đây sẽ xem xét kỹ phương pháp phổ biến nhất dùng để xác định  $\overline{M}$  của chất CPT, - đó là phương pháp đo độ nhớt.

Các dung dịch hợp chất CPT thường không tuân theo phương trình Einstein (11.3)

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = k\varphi \approx kC$$

trong đó: C - nồng độ trọng lượng của dung dịch CPT;  $\eta_r$  - độ nhớt riêng. Staudinger thiết lập được phương trình biểu diễn mối quan hệ  $\eta_r$  theo C.

$$\eta_r = KMC \quad (12.4)$$

trong đó: K - là hằng số,

K có giá trị xác định theo dây đồng dẳng của polyme trong dung môi xác định. Ví dụ:

Đối với các parafin trong  $CCl_4$ :  $K = 1,07 \cdot 10^{-4}$

Các polystyron trong  $CCl_4$ :  $K = 1,8 \cdot 10^{-4}$

Các polymetylen trong clorofoc có:  $K = 2,4 \cdot 10^{-4}$ . Phương trình (12.4) thích hợp khi các phân tử polyme là duỗi thẳng, không bị cuộn lại và không tương tác với nhau.

Vậy đúng lẽ khi không có tương tác,  $M = \text{const}$  và độ nhớt dẩn  $\eta_r/C$  cũng là một hằng số trong các phương trình (11.3) và (12.4), thì thực nghiệm lại cho thấy  $\eta_r/C$  tăng lên khi C tăng (H.12.7). Sự sai biệt đó chứng tỏ giữa các phân tử polyme có tương tác với nhau, khi C tăng tương tác đó càng tăng. Vậy dễ dàng nhận thấy:  $\eta_r/C$  sẽ tiến tới một giá trị không đổi khi  $C \rightarrow 0$

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_r}{C} = KM \quad (12.5)$$

trong đó:  $[\eta]$  - gọi là độ nhớt đặc trưng.

Trong thực tế các phân tử của CPT ít khi được hoàn toàn duỗi thẳng. Các tính toán (theo phương pháp thống kê) cho thấy, CPT mà các phân tử của nó có khả năng quay tất cả các mắt xích một cách hoàn toàn tự do có quan hệ sau:

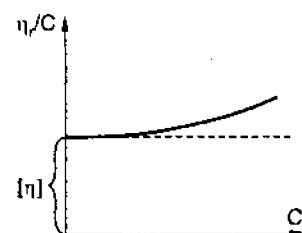
$$[\eta] = KM^{1/2} \quad (12.6)$$

Do có tương tác với dung môi nên các mắt xích của phân tử chất CPT không quay được tự do. Sự hạn chế đó được thể hiện qua thông số  $a^2 = r^{-2}/r_o^{-2}$ , trong đó  $r^{-2}$  và  $r_o^{-2}$  là khoảng cách bình phương trung bình giữa các đầu mạch phân tử của CPT khi có và không có tương tác với dung môi. Flor và Foks đưa ra phương trình có tính đến sự tương tác của dung môi:

$$[\eta] = KM^{1/2} a^3 \quad (12.7)$$

Trong trường hợp dung môi có tương tác yếu với CPT  $a = 1$  và phương trình (12.7) chuyển thành (12.6), còn trường hợp dung môi có tương tác mạnh với CPT thì  $a$  tỉ lệ thuận với  $\bar{M}$  và độ nhớt đặc trưng có giá trị:  $[\eta] = KM^{0.8}$ . Vậy tổng quát có phương trình:

$$[\eta] = KM^{a/M} \quad (12.8)$$



Hình 12.7. Sự phụ thuộc của độ nhớt dẩn đối với nồng độ của CPT trong dung dịch

trong đó:  $\alpha_M$  - là hằng số đối với mỗi dãy đồng đẳng của polyme, thường  $\alpha_M$  có giá trị vào khoảng 0,55 - 0,85. Phương trình (12.8) thường được sử dụng theo dạng sau:

$$\lg[\eta] = \alpha_M / g M + \lg K \quad (12.8a)$$

Giá trị được xác định bằng phương pháp đo độ nhớt tương đối và tính ra  $\eta_r/c$ ,  $[\eta]$  (theo phương pháp đồ thị như H.12.7). Thường thì các giá trị K và  $\alpha$  được tìm dựa trên cơ sở kết hợp nhiều phương pháp khác nhau xác định  $[\eta]$  và M (ví dụ, phương pháp áp suất thẩm thấu). Trên cơ sở K và  $\alpha_M$  tìm được đó có thể xác định được  $\bar{M}$  của các phân tử polyme.

Phân tử lượng trung bình của CPT được xác định theo phương pháp độ nhớt (gọi tắt là *phân tử lượng trung bình nhớt* của CPT)  $\bar{M}_v$  có giá trị gần với  $\bar{M}_w$ .

$$\bar{M}_v = \left[ \frac{\sum n_i M_i^{(\alpha_M+1)}}{\sum n_i M_i} \right]^{1/\alpha_M}$$

trong đó:  $\alpha_M$  - là hằng số (như trong phương trình (12.8))

khi  $\alpha_M = 1$  có  $\bar{M}_w \approx \bar{M}_v$ .

Bảng 12.1. *Bảng các giá trị K và  $\alpha_M$  của các polyme dùng theo phương trình 12.8 ở 25°C.*

Polyme	Dung môi	$K \cdot 10^4$	$\alpha_M$	Giới hạn giá trị $M \cdot 10^5$ sử dụng phương trình (12.8)
Xenlulo	Dung dịch đồng amoniac	0,85	0,81	-
Axetat xenlulo	Axeton	1,49	0,82	0,3 - 3,9
Polystyren	Benzen	3,70	0,62	-
	Toluен	1,28	0,70	5,5 - 2,0
Rượu polyvinyl	Nước	5,90	0,67	0,44 - 1,1
Cao su thiên nhiên	Toluен	5,02	0,67	0,40 - 15,0
Nylon	Axit formic	11,00	0,72	0,05 - 0,25
Polybutadien	Toluен	2,60	0,64	

## 12.4. DUNG DỊCH CHẤT CPT ĐIỆN LY

Chúng ta đã xem xét, những tính chất chung nhất của các chất CPT và dung dịch của chúng nhưng chưa xét đến phương diện tính chất điện học. Thực tế nhiều polyme khi trương và hòa tan có thể phân ly thành các ion, chúng thuộc loại các chất *polyme điện ly* và được liệt vào loại keo điện ly. Sự tồn tại điện tích có thể làm thay đổi các tính chất nhiệt động học và nhiều tính chất khác, làm phát sinh một loạt đặc tính của những hệ mang điện tích. Những đặc tính đó có tầm quan trọng không những đối với thực

tế mà cả đối với tiến bộ khoa học nói chung, mà chủ yếu là đối với xu hướng của hóa keo sinh vật.

Các chất cao phân tử điện ly có chứa các nhóm có thể phân ly được phân thành ba loại:

- Các chất CPT có chứa nhóm axit ( $\text{COO}^-$ ,  $-\text{OSO}_3^-$ ). Các chất CPT thuộc loại đó như gôm arabic, các alginat, tinh bột hòa tan (có chứa gốc  $-\text{COO}^-$ ); aga aga (có chứa nhóm  $-\text{OSO}_3^-$ ).

- Các chất CPT có chứa nhóm bazơ ( $-\text{NH}_3^+$ )

- Các chất CPT điện ly có chứa cả hai nhóm  $-\text{COO}^-$  và  $-\text{NH}_3^+$  như các protit.

Do có tương tác tĩnh điện với nhau mạnh nên mạch phân tử của chất CPT điện ly bị biến dạng, sự biến dạng đó phụ thuộc vào độ điện ly của các nhóm (trong đó trực tiếp quyết định bởi số lượng chất điện ly phân tử bé trong dung dịch, pH của dung dịch ...).

Tất cả các chất CPT điện ly đều hòa tan trong dung môi phân cực, do có tương tác mạnh giữa các chất CPT điện ly protit với môi trường (ví dụ, như nước) cho nên các chất CPT loại này được gọi là CPT ưu lỏng.

Trong phần này chúng ta sẽ nghiên cứu tính chất của các protit và dung dịch của chúng, vì đó là loại hợp chất có đặc tính tiêu biểu và phức tạp nhất trong số các chất CPT điện ly.

## 1. Sự phân ly của protit. Điểm đẳng điện

Trong phân tử protit có chứa số lớn nhóm  $-\text{NH}_2$  và  $-\text{COOH}$  nên nó có tính chất lưỡng tính. Phân tử protit được biểu diễn bằng công thức sau:  $(\text{NH}_2)_n \text{R}(\text{COOH})_m$  hay  $(\text{NH}_3\text{OH})_n \text{R}(\text{COOH})_m$  trong nước.

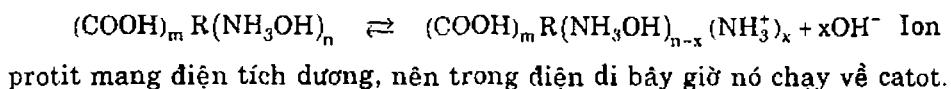
Các gốc  $-\text{COOH}$  và  $-\text{NH}_2$  không những chỉ sắp xếp tại các đầu mạch mà còn cả ở nhiều mạch nhánh ngắn phân bố dọc theo chiều dài của phân tử. Do vậy, protit có thể phân ly như một axit hay như một bazơ tùy thuộc vào pH của môi trường nó tồn tại. Có một vùng nhỏ pH phân tử protit trung hòa điện và được gọi là *điểm đẳng điện* của protit, ký hiệu  $\text{pH}_o$ . Tại đó, số nhóm axit và bazơ bị ion hóa bằng nhau, nên phân tử protit mềm dẻo, bị cuộn lại (do tương tác giữa các nhóm mang điện ngay trong cùng mạch phân tử).  $\text{pH}_o$  không nhất thiết bằng 7, thông thường protit có tính axit lớn hơn tính bazơ nên điểm đẳng điện nói chung nhỏ hơn 7.

Khi  $\text{pH} > \text{pH}_o$ , protit phân ly như một axit. Ví dụ:



Ion protit bây giờ mang điện tích âm, trong điện di nó chạy về anot.

Khi  $\text{pH} < \text{pH}_0$ , protit phân ly như một bazơ.



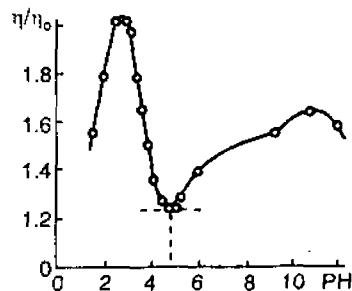
Vùng  $\text{pH} \neq \text{pH}_0$  phân tử protit có các nhóm mang điện cùng dấu chung đẩy nhau, do đó các phân tử được duỗi thẳng. Nếu trong dung dịch có dư các chất điện ly phân tử thấp sẽ tạo thành các muối (ví dụ,  $(\text{NH}_3\text{OH})_n R(\text{COOH})_{m-x}(\text{COONa})_x$  hay  $(\text{COOH})_n (\text{NH}_3\text{OH})_{n-x} (\text{NH}_3\text{Cl})_x$ , đó là các muối của axit yếu và bazơ mạnh, axit mạnh và bazơ yếu), chúng có độ điện ly bé và phân tử có thể cuộn lại.

Vậy, pH của môi trường cũng như các chất điện ly thêm vào có ảnh hưởng rất lớn đến điện tích và hình dạng của phân tử các chất CPT điện ly, và do vậy cũng ảnh hưởng rất lớn đến các tính chất của dung dịch CPT điện ly.

## 2. Sự ảnh hưởng của pH đến các tính chất của dung dịch protit lưỡng tính

### a. Độ nhớt

Từ hình 12.8 có thể thấy, ứng với giá trị  $\text{pH}_0 = 4,8$  là điểm đẳng điện của gelatin, tại đó các phân tử gelatin cuộn lại, chiếm thể tích nhỏ nhất, do đó có sức cản thủy động học nhỏ nhất.  $\text{pH} \neq \text{pH}_0$  mạch phân tử các chất CPT điện ly dãn ra do sự ion hóa tăng lên, nên độ nhớt của dung dịch cũng tăng lên. Ở vùng pH dung dịch rất lớn và rất nhỏ chính các nhóm ion được ion hóa gây tác dụng qua lại làm cho mạch có phần co lại nên độ nhớt cũng giảm.



Hình 12.8. Sự phụ thuộc độ nhớt tương đối của dung dịch 0,67% gelatin đối với pH của môi trường

### b. Sự trương

Cũng tương tự như đối với độ nhớt, sự trương của protit cũng phụ thuộc vào mức độ ion hóa của phân tử protit. Thể tích trương của protit có giá trị bé nhất ứng với  $\text{pH} = \text{pH}_0$ .

Sự phụ thuộc của áp suất thẩm thấu đối với pH cũng có thể hình dung tương tự như các hiện tượng trên.

### c. Cân bằng màng Donnan

Tính chất của dung dịch hợp chất CPT điện ly phụ thuộc nhiều vào pH của dung dịch, lượng chất điện ly phân tử thấp có mặt trong dung dịch không chỉ biểu hiện sự biến đổi hình dạng của phân tử (và do đó làm ảnh hưởng đến tính chất cơ lý của hệ), mà còn thể hiện rõ qua cân bằng Donnan.

Chúng ta khảo sát cân bằng màng Donnan trong trường hợp có mặt  $RCl_z$  và  $NaCl$  trong hệ. Bên trong màng bán thấm của thẩm thấu kế có chứa chất điện ly  $RCl_z$  nồng độ  $C_1$  có khả năng phân ly thành các ion  $R^{z+}$  (không có khả năng qua màng bán thấm) và  $Cl^-$  (qua được màng bán thấm); Bên ngoài màng có chứa chất điện ly phân tử thấp, nồng độ  $C_2$  (Ví dụ  $NaCl$ ). Để đơn giản, giả thiết rằng thể tích của dung dịch bên trong và bên ngoài bằng nhau. Quá trình phân bố các ion trong hệ được biểu diễn ở bảng (12.2)

Bảng 12.2. Phân bố các ion trong hệ

Trạng thái	Ion	Nồng độ ion gam/l	
		Hệ bên trong màng	Hệ bên ngoài màng
Trạng thái đầu	$R^{z+}$	$C_1$	
	$Cl^-$	$zC_1$	$C_2$
	$Na^+$	$O$	$C_2$
Trạng thái cân bằng	$R^{z+}$	$C_1$	
	$Cl^-$	$zC_1 + x$	$C_2 - x$
	$Na^+$	$x$	$C_2 - x$

Khi cân bằng được thiết lập trong hệ số cặp ion đi qua màng từ trong ra ngoài cũng bằng số cặp ion từ ngoài màng bán thấm vào bên trong trong một đơn vị thời gian. Nói cách khác, điều kiện cân bằng là sự bằng nhau của các tích số nồng độ của các ion nằm bên trong và bên ngoài màng.

$$[Na^+]_t [Cl^-]_t = [Na^+]_n [Cl^-]_n \quad (12.9)$$

Thay các giá trị nồng độ tìm được khi cân bằng vào phương trình (12.9)

$$x(zC_1 + x) = (C_2 - x)^2 \quad (12.10)$$

từ đó ta có:

$$x = \frac{C_2}{zC_1 + 2C_2} \quad (12.10a)$$

Nếu điều kiện  $C_1 \gg C_2$ , nghĩa là khi nồng độ chất điện ly phân tử bé là không đáng kể so với nồng độ CPT điện ly, thì phương trình có dạng:

$$x = \frac{C_2^2}{zC_1} \quad (12.11)$$

và giá trị x là bé. Phương trình (12.11) cho thấy khi cân bằng ở điều kiện  $C_1 \gg C_2$  thì chất điện ly phân tử chủ yếu được phân bố bên ngoài màng.

Nếu điều kiện  $C_1 \ll C_2$ , nghĩa là nồng độ chất điện ly phân tử bé có giá trị lớn, thì phương trình (12.10a) còn lại là:

$$x = \frac{C_2^2}{2C_2} = \frac{C_2}{2} \quad (12.12)$$

Chất điện ly phân tử nhỏ được phân bố đều ở hai bên màng bán thẩm.

Do có cân bằng màng nên áp suất thẩm thấu của dung dịch phải bằng tổng các áp suất của các cầu tử tác dụng lên màng.

$$\pi = RTC_1 + RT(zC_1 + x) + RTx - 2RT(C_2 - x) \quad (12.13)$$

thay giá trị  $x$  từ phương trình (12.10a) vào phương trình (12.13) thu được

$$\pi = \frac{RTC_1[(z+1)zC_1 + 2C_2]}{zC_1 + 2C_2} \quad (12.14)$$

Nếu  $C_1 \gg C_2$ , phương trình (12.14) có dạng sau

$$\pi = RTC_1(z+1) \quad (12.15)$$

Nếu  $C_1 \ll C_2$ , phương trình (12.14) còn có giá trị sau

$$\pi = RTC_1 \quad (12.16)$$

Các phương trình (12.15) và (12.16) cho thấy, mặc dù có mặt của các chất điện ly phân tử bé áp suất thẩm thấu phụ thuộc chủ yếu vào nồng độ của chất CPT điện ly.

Có thể nhận xét được rằng, tại điểm đẳng điện ( $pH = pH_o$ ) lượng các nhóm được ion hóa thấp, số phân tử CPT điện ly trong dung dịch được phân ly ít ( $C_1$  nhỏ), nên theo các phương trình (12.15), (12.16) cũng cho giá trị áp suất thẩm thấu nhỏ.

Thuyết cân bằng Donnan còn cho phép giải thích sự phụ thuộc của pH và chất điện ly đối với các tính chất của dung dịch chất CPT điện ly (do giới hạn của giáo trình nên ở đây sẽ không thảo luận). Tuy vậy, cũng phải thấy rằng, cân bằng màng Donnan có ý nghĩa lớn trong đời sống, đặc biệt là trong đời sống sinh vật.

## 12.5. SỰ BẢO VỆ KEO KY LỎNG BẰNG CPT

Dung dịch CPT có thể truyền sự bền của chúng cho các keo ky lỏng, các hệ phân tán khô, do tạo trên bề mặt phân chia pha (ví dụ trên mặt hat) lớp hấp phụ làm nâng cao độ bền của hệ. Hiện tượng đó được gọi là *sự bảo vệ keo*. Các chất CPT có khả năng bảo vệ keo như: các protit, các hydrocacbon, pectin v.v... và cao su (nếu môi trường phân tán không phải là nước). Người ta thường gọi các CPT loại này là *keo bảo vệ*.

Khi keo ky lỏng được hấp phụ các chất CPT bảo vệ, nó sẽ có tính chất gần như tính chất của chất bảo vệ. Vốn keo ky lỏng không thể "cô đặc" đều

nồng độ cao, thì bấy giờ (sau khi được bảo vệ bởi lớp CPT) có thể cho bay hơi đến khô, sau khi cho dung môi thích hợp vào chúng lại hồi phục thành dung dịch keo. Linh độ điện di của keo được bảo vệ đầy đủ bằng linh độ điện di của phân tử chất CPT. Keo được bảo vệ không tuân theo qui tắc Schulze - Hardy (khi thêm chất điện ly vào hệ), mà xử sự như chính cao phân tử dùng bảo vệ. Chất gây kết tủa được CPT dùng bảo vệ có thể gây keo tụ được hệ này. Ví dụ keo được bảo vệ bằng gelatin có thể keo tụ do tác dụng của tanit (là chất có thể tạo kết tủa với gelatin).

Các chất CPT mang điện tích ngược dấu với điện tích của hạt keo có thể có tác dụng ngược lại với các trường hợp trên. Vì sau khi hấp phụ các chất CPT loại này, các trung tâm tích điện trên bề mặt hạt keo bị giảm xuống và những điểm không tích điện trên bề mặt hạt keo không hấp phụ được CPT sẽ trở thành những vị trí dễ dàng keo tụ. Nếu dùng CPT có kích thước lớn, có nhiều nhánh thì hệ có thể chuyển thành khối gel làm mất tính chất lỏng của keo thông thường.

Để đặc trưng định lượng đối với khả năng bảo vệ của CPT người ta thường dùng đại lượng “số vàng”, - là lượng miligam chất CPT cần thêm vào 10 ml keo vàng có màu đỏ để ngăn ngừa keo biến thành màu xanh khi thêm 1 ml dung dịch NaCl 10% vào keo. Vậy số vàng theo định nghĩa trên chỉ có tính chất qui ước, vì bên cạnh đó cũng còn nhiều yếu tố khác ảnh hưởng không ít đến tác dụng bảo vệ, như pH của dung dịch v.v... Ngoài ra, người ta còn sử dụng các khái niệm “số bạc”, “số rubi”, “số sắt” v.v... tương ứng với các keo cần được bảo vệ.

**Bảng 12.3. Tác dụng bảo vệ của các CPT đối với một số keo.**

Chất bảo vệ (CPT)	Số Vàng	Số Bạc	Số Muối	Số Sắt	Số Lưu huỳnh	Số Xanh beclanh
Gelatin	0,01	0,035	2,5	5	0,00012	0,05
Hemoglobin	0,03 – 0,07		0,8	-	-	-
Gom arabic	0,5	1,25	-	25	0,024	5
Dectrin	20	100	-	20	0,125	250
Natri caseinat	0,01	-	0,4	-	-	-
Tinh bột khoai tây	20	-	~ 20	-	-	-
Sapônin	115	35	-	115	0,015	2,5
Albumin - Trứng	2,5	1,5	2,0	15	0,025	25

Do đặc điểm của pha phân tán mà tác dụng bảo vệ của chất CPT cũng thể hiện có mức độ khác nhau.

## Chương 13

# CÁC HỆ PHÂN TÁN KHÁC TRONG MÔI TRƯỜNG LỎNG VÀ RẮN

### 13.1. CÁC HỆ MIXEN DIỆN LÝ

Trong môi trường phân tán lỏng, đặc biệt là trong dung dịch các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) có loại hệ tồn tại dưới dạng mixen (hay liên hợp) và thường mang điện, - được gọi là *các hệ mixen điện lý*. Các hệ như vậy trước kia được gọi là các hệ *bán keo*. Các hệ này đặc biệt có sự chuyển hóa thuận nghịch và có cân bằng nhiệt động học tương ứng:

$$\text{dung dịch thật} \rightleftharpoons \text{keo} \rightleftharpoons \text{gel}$$

Thuộc loại hệ như vậy gồm có: dung dịch nước xà phòng, các chất màu, các ancaloit v.v...

#### 1- Giới hạn nồng độ tạo mixen

Chúng ta đã có dịp thảo luận về các chất hoạt động bề mặt (HĐBM) có liên quan đến các hiện tượng giám súc căng σ trên bề mặt phân chia pha, tạo màng bề mặt có định hướng, sự hấp phụ từ dung dịch v.v..., do vậy phần này của giáo trình chúng ta sẽ hệ thống lại những nét cơ bản.

Chất hoạt động bề mặt với mạch cacbon lớn (số nguyên tử cacbon  $n_c = 10 - 20$ ) có đặc trưng cân bằng của hai tính chất thân và ky lỏng. Các tính chất đó có ý nghĩa ứng dụng rất lớn (ví dụ, chất làm bền, chất tẩy rửa, chất tuyển nổi...).

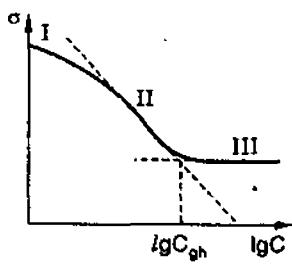
Đồ thị biểu diễn mối quan hệ σ - lnC của chất hoạt động bề mặt mạch cacbon dài có đoạn nằm ngang (H.13.1). Nếu dựa vào phương trình hấp phụ Gibbs (3.9a)  $d\sigma = \Gamma RT d\ln C$  có thể thấy đại lượng Γ sau khi giảm ở đoạn I và đạt giá trị giới hạn  $\Gamma_m$  ở đoạn II,  $d\sigma/d\ln C = 0$  ở đoạn III.

Đường biểu diễn sự phụ thuộc của độ dẫn điện dương lượng vào nồng độ C (H.13.2) cho thấy, ở khoảng nồng độ nhỏ không khác với đường biểu diễn mối quan hệ trên đối với dung dịch điện ly mạnh:  $\gamma = \frac{\lambda}{\lambda_m} = 1 - K\sqrt{C}$

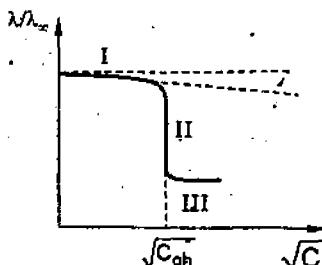
Khi  $C \rightarrow 0$ ,  $\gamma \rightarrow 1$  (doạn I). Tại giá trị nồng độ giới hạn  $C_{gh}$ ,  $\lambda$  giảm nhanh (đường gãy khúc II), sau đó  $\lambda$  hầu như không đổi (doạn III). Đặc trưng của bước nhảy đại lượng đó theo nồng độ có nhiều điểm giống với sự chuyển pha. Tương tự, người ta cũng còn thấy nhiều tính chất khác nhau biến đổi như vậy (ví dụ, tăng sự phân tán ánh sáng). Căn cứ vào các số liệu thu được khi nghiên cứu các hệ dung dịch chất hoạt động bề mặt McBain cho rằng, khi đạt giá trị nồng độ giới hạn ( $C_{gh}$ ), các phân tử chất HDBM hợp lại thành liên hợp lớn (hay mixen) chứa hàng chục đến hàng trăm phân tử chất HDBM. Nồng độ mà trong dung dịch xuất hiện mixen được gọi là *nồng độ giới hạn tạo mixen*  $C_{gh}$  là một thông số quan trọng đặc trưng cho tính chất của dung dịch mixen điện ly.

Vậy tại vùng nồng độ giới hạn tạo mixen và cao hơn trong dung dịch có cân bằng giữa các phân tử (các ion) chất HDBM và mixen. Các chất HDBM điện ly (như các muối của các axit béo, sunfoankyl, photphoricankyl, amonianankyl v.v..) thực tế phân ly hoàn toàn thành các ion. Sự phân ly đó vẫn được duy trì ngay cả khi tạo mixen, nên còn gọi là keo điện ly.

Thực tế, các chất HDBM không điện ly (như este) cũng có giới hạn nồng độ tạo mixen  $C_{gh}$ . Khi nồng độ  $C$  lớn hơn  $C_{gh}$  cũng có cân bằng giữa các phân tử và mixen. Sự thực, trong nước các loại chất này cũng điện ly (mặc dù rất yếu), cho nên cũng mang điện. Do đó, có thể xem chúng như là các chất HDBM điện ly. Tuy vậy, chúng vẫn có tính đặc thù riêng biệt. Ví dụ chiều dài mạch phân tử và tính chất hóa keo của chất HDBM không ion hóa có thể biến đổi trong giới hạn rộng khi cân bằng (do trong phân tử của chúng đồng thời có các gốc thân nước ( $-\text{CH}_2\text{O}-$ ) và ky nước ( $-\text{CH}_2-$ )).



**Hình 13.1. Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt đối với logarit nồng độ chất HDBM**



**Hình 13.2. Sự phụ thuộc của độ dẫn điện dương lượng  $\lambda$  đối với  $\sqrt{C}$**

Cơ chế tạo mixen có thể hình dung như sau: Khi  $C$  tăng thế hóa  $\mu_{\text{HDBM}}$  cũng tăng lên (biểu thị xu hướng thoát cấu tử ra khỏi dung dịch tăng lên). Lúc

nồng độ còn nhỏ sự tách ra đó có năng lượng tự do giảm xuống, khi lớp bề mặt đã bảo hòa (C lớn), hệ sẽ đẩy phân tử nước vào phía pha "lỏng giả" (mixen). Quá trình đó gọi là *tự hấp phụ*. Thực chất của sự tạo mixen là quá trình định hướng ion tạo ra màng trên bề mặt làm giảm khác biệt về sự phân cực, cho nên quá trình đó làm giảm năng lượng tự do đẳng áp.

Khi nồng độ chất HĐBM C > C<sub>gh</sub> số mixen tăng lên, nhưng nồng độ các dạng phân tử (hay ion) của các chất trong dung dịch là không đổi và hoạt tính của chất HĐBM cũng không đổi. Khi trong dung dịch hình thành các mixen dạng hình cầu, hình bán v.v... độ dẫn điện của hệ giảm một cách đáng kể so với độ dẫn điện của tổng các ion hữu cơ và các ion đối, trong đó nguyên nhân có thể hoặc do các phân tử phân ly không hoàn toàn hoặc tạo thành các cặp ion hoặc có cả trường hợp tạo thành lớp Stern. Sự thực, nếu cho rằng không có các nguyên nhân này thì về phương diện khác vẫn có thể dễ dàng nhận thấy: việc tạo ra các điện tích tự do trên tất cả các nhóm của mạch (được phân bố sát nhau) phải tiêu tốn điện năng lớn (để thăng lực tĩnh điện). Vậy do việc tạo các mixen khi C = C<sub>gh</sub> làm cho giảm xuống đáng kể.

Từ khoảng C<sub>2</sub> > C<sub>gh</sub> nồng độ dạng phân tử (hay ion) trong dung dịch là không đổi, nên λ gần như không đổi.

## 2. Qui luật biến đổi của C<sub>gh</sub>

Đa số các trường hợp giá trị C<sub>gh</sub> của chất HĐBM điện ly vào khoảng 1 - 20 mmol/l. C<sub>gh</sub> biến đổi phụ thuộc vào chiều dài mạch phân tử, nồng độ các ion đối, sự có mặt của các chất điện ly trợ và nhiều yếu tố khác. Lý thuyết hiện đại về sự tạo mixen cho phép dự đoán và điều chỉnh được C<sub>gh</sub> theo các thông số xác định khác nhau.

Ở trạng thái cân bằng ứng với điểm C<sub>gh</sub>, độ giảm thế hóa của ion hữu cơ khi chuyển từ trạng thái hòa tan thành mixen phải được san bằng với công điện K<sub>g</sub>F φ<sub>1</sub> (tính cho ion-g) dùng để đưa một đơn vị điện tích vào bề mặt mixen.

$$\mu_i^\alpha - \mu_i^m = K_g F \varphi_1 \quad (13.1)$$

trong đó: α và m - biểu diễn pha dung dịch và mixen

K<sub>g</sub>ez - điện tích hiệu dụng của ion trong mixen, nếu tính cho ion-g thì có K<sub>g</sub>ZF

K<sub>g</sub> - hệ số tỷ lệ, về ý nghĩa nó tương tự như hệ số hoạt độ, K<sub>g</sub> có giá trị vào khoảng 0,4 - 0,6. Nếu trạng thái chuẩn là vật chất tinh khiết, thì a<sub>i</sub><sup>m</sup> = 1

$$\mu_i^{\alpha} + RT \ln C_{gh} = \mu_i^m + K_g F | \varphi_1 | \quad (13.2)$$

Dựa trên cơ sở các phương trình quan hệ trong lớp điện tích kép người ta đã tìm được phương trình sau:

$$\ln C_{gh} = A' - B'n_c - K_g \ln C_i \quad (13.3)$$

Xét 2 trường hợp:

- Không có chất điện ly trơ:  $C_i = C_{gh}$  thay giá trị này vào phương trình (13.3) và chuyển lại dạng logarit cơ số 10:

$$\lg C_{gh} = A - B n_c \quad (13.4)$$

trong đó:  $n_c$  - số nguyên tử cacbon;  $A'$ ,  $B'$ ,  $A$  và  $B$  - là các hằng số.

Phương trình (13.4) hoàn toàn thống nhất với kết luận có tính chất định tính lúc đầu về mối tương quan khi tăng  $n_c$  thì  $C_{gh}$  giảm.

- Khi có mặt của chất điện ly trơ (cho  $n_c = \text{const}$ ):

$$\lg C_{gh} = A'' - K_g \lg C_i \quad (13.5)$$

trong đó:  $A''$  - hằng số.

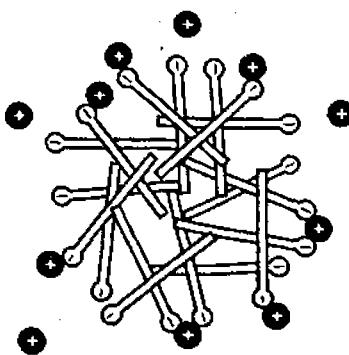
Phương trình cho thấy,  $C_{gh}$  giảm khi nồng độ chất điện ly trơ tăng lên, vì trong điều kiện đó  $|\varphi_1|$  và cả công điện cần thiết để tạo mixen giảm xuống. Các hằng số  $A$ ,  $B$ ,  $A'$ ,  $B'$ ,  $A''$  có thể tính được bằng phương pháp thống kê.

Người ta cũng tính được khối lượng của mixen  $M_m$  loại có chiều dài mạch cacbon  $n_c$  theo phương trình:

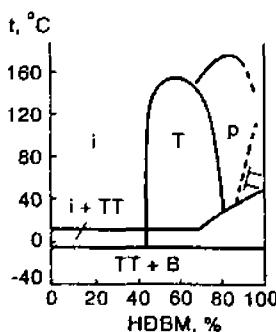
$$\lg M_m = D + E n_c \quad (13.6)$$

trong đó:  $D$  và  $E$  - là các hằng số có thể thu được bằng thực nghiệm.

Khi nồng độ chất HDBM tăng lên sẽ làm hình thành hệ cấu trúc gel xít chặt có đặc điểm cấu trúc riêng và được gọi là pha mezomor. Ví dụ giản đồ pha dodecylsunfat Natri ( $C_{10}H_{21}SO_4Na$ ) -  $H_2O$  được mô tả trên (H.13.4).



**Hình 13.3. Mô hình mixen  
hình cầu của chất HDBM**

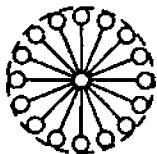
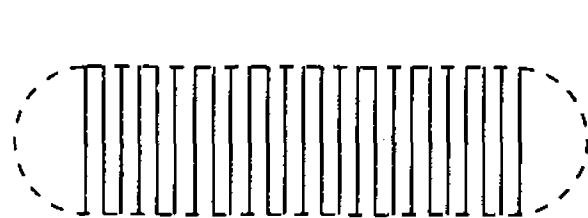


**Hình 13.4. Giản đồ pha của hệ  
dodecylsunfat natri - nước**

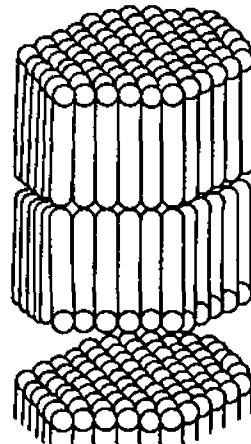
Khi nồng độ chất HDBM tăng, số mixen trong dung dịch tăng hướng phân tử - mixen tăng lên và kết quả là các mixen hình cầu liên kết lại thành mixen hình que (H.13.5) độ nhớt dung dịch cũng theo đó tăng lên. Những mixen hút nhau đó tiếp tục tạo ra cấu trúc lục giác - 2 chiều được

sắp xếp xít chặt, - đó là pha trung gian, pha mezomor (T). Nồng độ tăng lên, hệ chuyển sang pha hình phiến hay còn gọi là pha phiến mỏng mezomor (P). Loại này có cấu trúc rất xít chặt, tạo thành các lớp lưỡng phân tử song song nhau (H.13.6) có chứa chất lỏng (nước) bên trong. Lớp nước càng mỏng khi nồng độ chất HDBM càng lớn.

Các pha mezomor (đã nói ở trên) là loại hệ có độ nhớt cao không dảng hướng quang học và thường được gọi là *các tính thể lỏng*. Nghiên cứu tính chất các loại hệ này có ý nghĩa trong việc sử dụng chất tẩy rửa, bôi trơn v.v..., cũng như có ý nghĩa đối với việc nghiên cứu cấu trúc sinh vật.



*Hình 13.5. Mô hình mixen  
hình que của chất HDBM*



*Hình 13.6. Mô hình mixen  
hình bẩn của chất HDBM*

### **3. Ví dụ về tác dụng tẩy rửa của xà phòng**

Các chất tẩy rửa được sử dụng rất rộng rãi trong thực tế, đặc biệt là trong kỹ thuật hiện đại. Tác dụng của sự tẩy rửa là một quá trình hóa keo phức tạp, bao gồm các quá trình làm giảm năng lượng bề mặt, phân tán và bảo vệ keo v.v..., do đó chất tẩy rửa là chất HDBM loại đặc biệt. Đồng thời có hoạt tính bề mặt lớn, khả năng dính ướt tốt, chất tẩy rửa còn phải có khả năng làm bền cao đối với các hạt keo kỵ lỏng bên trong chứa chất bẩn. Xà phòng của axit kéo (thiên nhiên và tổng hợp) với chiều dài mạch cacbon khoảng từ 12 - 18 nguyên tử cacbon có khả năng tạo mixen đáp ứng được các tính chất như vậy.

Tác dụng tẩy rửa thể hiện qua giai đoạn thấm ướt bề mặt để chuyển các hạt bẩn vào thể tích dung dịch, làm bền các hạt đó trong dung dịch, ngăn cản quá trình kết tủa các hạt trở lại trên bề mặt vật thể cần làm sạch. Tác dụng cơ học có tác dụng hỗ trợ cho các quá trình trên.

Giai đoạn đầu, bất kỳ chất hoạt động bề mặt nào cũng có thể thực

hiện được. Nhưng giai đoạn hai thì chỉ có xà phòng mới làm tròn được "sứ mệnh". Tác dụng làm bền gắn liền với các tính nhót, dàn hồi, tính bền của các lớp gel và ở mức độ đáng kể, có liên quan rất mật thiết với sự tạo gel bề mặt khi nâng cao nồng độ dính kết lớp võ, và vì vậy làm tăng độ bền của hạt. Việc tạo mixen cũng còn làm cho xà phòng có khả năng "hấp thụ" các hạt không phân cực.

Xà phòng tổng hợp có tác dụng bảo vệ (ở giai đoạn 2) kém hơn loại từ nguồn gốc dầu, mỡ nên nó thường được sử dụng trong hỗn hợp với các chất bảo vệ keo (như cacboxylmethylxenlulo) và các chất điện ly hoạt hóa (như polyphophat, sunfat, silicat Natri) gắn với hai hay nhiều ion khác.

Tóm lại, khả năng tồn tại hai trạng thái (phân tử và mixen) của chất HDBM là cơ sở của tính chất muôn hình muôn vẻ và xác định được vai trò quan trọng của nó trong nhiều hiện tượng hóa keo khác nhau.

## 13.2. CÁC HỆ PHÂN TÁN THÔ

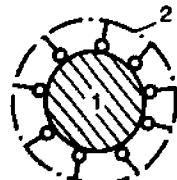
Các phân tử pha phân tán trong các hệ phân tán thô lớn hơn các hạt keo. Các hệ này đều rất kém bền vững. Để duy trì sự bền của hệ thường phải dùng chất làm bền (như chất CPT, chất HDBM v.v...). Hệ phân tán thô bao gồm huyền phù, nhũ tương, bột.

### 1. Huyền phù

Là hệ các hạt pha rắn (kích thước lớn hơn  $10^{-5}$  cm) phân tán trong môi trường phân tán lỏng.

Huyền phù được điều chế bằng các phương pháp ngưng tụ và phân tán (như đã nói đến ở chương 9), nhưng các hạt thu được ở đây là lớn. Kích thước của các hạt ảnh hưởng rất lớn đến tính chất của hệ, nên để xác định kích thước của hạt người ta đã sử dụng nhiều phương pháp khác nhau (được gọi là phân tích phân tán). Một trong những phương pháp đó là rây các hạt của pha phân tán qua bộ rây phân tích có kích thước lỗ khác nhau. Huyền phù và bột (các hạt của pha phân tán ở dạng khô) được sử dụng rất rộng rãi trong thực tế. Các dạng bột thường dùng như xi măng, bột, bột màu, muội than, nhiên liệu bột, phân hóa học, các thuốc cho cây trồng. Các huyền phù thường dùng gồm các dung dịch đất sét, nước vôi, nước sơn, kem mài v.v... Huyền phù của tinh thể halogenua bạc trong gelatin là thành phần cảm quang của giấy ảnh và phim.

Tính chất của các huyền phù có tính



Hình 13.7. Hạt huyền phù  
trong nước (1) được các phân tử  
xà phòng (2) bao vây

chất gần giống với keo ky lỏng. Tính bén tập hợp cũng được xác định bằng lớp điện tích khuếch tán (của lớp điện tích kép): khi tăng nồng độ chất điện ly có thể dẫn đến keo tụ. Tính chất bề mặt và tính chất điện học cũng gần giống với các hệ keo; ví dụ các hạt của pha phân tán cũng điện di dưới điện trường ngoài. Do kích thước lớn nên hệ huyền phù phân tán ánh sáng yếu, có độ đục lớn. Có thể quan sát các hạt huyền phù dưới kính hiển vi thường.

Cũng do kích thước hạt huyền phù lớn (so với hạt keo), nên thể hiện rõ sự khác biệt về tính chất động học, như trên thực tế không có chuyển động Brown, không có áp suất thẩm thấu, sự khuếch tán trong các hệ này cũng không có. Trong khi đó, các hạt huyền phù sa lảng với tốc độ đáng kể, nên huyền phù là hệ không bền động học.

Để cho huyền phù bền, ngoài phương pháp cho huyền phù tích điện, người ta còn cho hấp phụ chất hoạt động bề mặt hoặc chất CPT. Ví dụ, nếu cho các hạt của pha phân tán ưa nước ( $ZnO$ ,  $MgO$ ,  $CaCO_3$ ,  $BaCO_3$ , v.v...) vào trong môi trường nước nó sẽ tự hình thành vỏ hydrat hóa và hệ tương đối bền; trong môi trường không cực (như benzen) khi có mặt của chất HDBM (xà phòng), sẽ hình thành lớp vỏ bảo vệ như (H.13.7).

Huyền phù với nồng độ đậm đặc có dạng nhão (paste). Huyền phù nhão (paste) của các hệ có kết cấu bên trong cũng xảy ra sự co gel, trương và nhiều hiện tượng khác.

## 2. Nhũ tương

Là hệ phân tán được tạo ra từ hai chất lỏng không tan lẫn vào nhau. Kích thước của các phần tử pha phân tán (ở đây là các giọt chất lỏng) biến đổi trong phạm vi rất rộng.

Trong thực tế thường tạo nhũ tương bằng phương pháp phân tán, như sử dụng các máy khuấy, trộn, cối xay keo, sóng siêu âm.

### a- Phân loại nhũ tương

- Hai chất lỏng tạo thành hệ nhũ tương không tan lẫn vào nhau (hay có một số trường hợp là chất lỏng tan lẫn có giới hạn), nên pha lỏng phân cực, nói chung, được gọi là "nước" ký hiệu - n và pha lỏng không phân cực gọi chung là "dầu" ký hiệu - d (không phụ thuộc vào bản chất hóa học).

Vậy có thể phân thành hai loại: loại n/d các giọt nước phân tán trong dầu và loại d/n các giọt dầu trong môi trường nước. Loại nhũ tương được tạo ra phụ thuộc vào nhiều yếu tố: mức độ khuấy trộn, nhiệt độ, tỷ lệ thể tích của hai loại chất lỏng, bình chứa v.v... Trong đó, yếu tố quan trọng phải kể trước tiên là chất làm bền của một loại nhũ tương xác định.

Có thể nhận biết được loại nhũ tương bằng cách:

- Thêm một ít nước thì nó chỉ trộn lẫn trong nhũ tương loại d/n mà

không trộn lẫn trong loại n/d.

- Thêm một ít chất màu chỉ có khả năng hoặc tan vào một loại chất lỏng nhất định, thì nó sẽ nhuộm màu giọt chất lỏng hay môi trường phân tán, mà qua kính hiển vi thường có thể dễ dàng phân biệt được.

- Độ dẫn điện của nhũ tương d/n lớn hơn loại n/d.

Tính chất của nhũ tương phụ thuộc rất nhiều vào nồng độ giọt của pha phân tán trong môi trường phân tán. Khi thể tích của pha phân tán  $< 0,1\%$  thể tích chung, - *nhũ tương loãng*. Theo qui luật chung loại này phân tán khá cao và tính chất rất gần với tính chất của keo kỵ lỏng. Có thể thấy chúng bền sa lăng, có chuyển động Brown, khuếch tán, phân tán ánh sáng v.v... Sự bền tập hợp của loại nhũ tương này cũng có thể nhờ tồn tại của lớp điện tích kép, khi keo tụ bằng chất điện ly cũng tuân theo qui tắc Schulze - Hardy, có thể sử dụng lý thuyết bền của keo kỵ lỏng đối với nó.

Nhũ tương có chứa không quá 75% thể tích các giọt của pha phân tán được gọi là *nhũ tương đậm đặc*. Các giọt của pha phân tán lớn (thấy được trong kính hiển vi thường) do đó dễ sa lăng (hay nổi lên). Vì nồng độ lớn nên các giọt pha phân tán dễ tiếp xúc nhau và dính kết lại. Độ bền của loại này có được chủ yếu nhờ các chất nhũ hóa.

Khi nồng độ giọt lớn hơn 75% nhũ tương là *đậm đặc cao* (kem). Nhũ tương loại này có tính chất giống các hệ keo kết cấu gel. Khi nồng độ giọt gần 100%, môi trường phân tán thành những màng mỏng được gọi là *màng nhũ tương*. Các giọt trong các hệ nhũ tương đậm đặc cao không có dạng hình cầu, phân bố không có qui luật và ranh giới phân chia pha là phức tạp.

#### b. Chất nhũ hóa

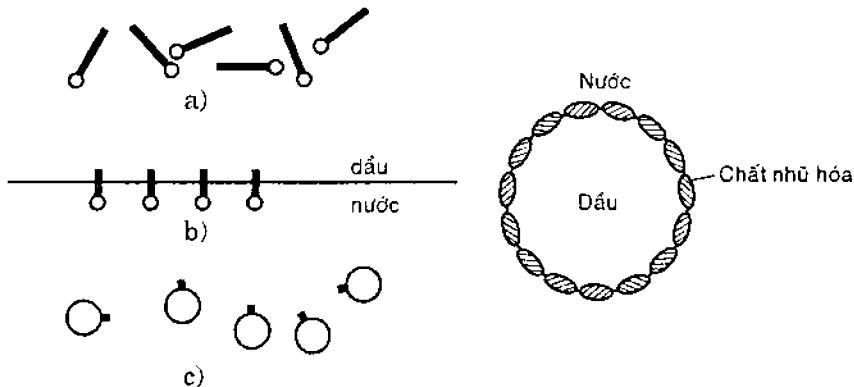
Các chất nhũ hóa là các chất hoạt động bề mặt, chúng được hấp phụ trên bề mặt phân chia pha giữa giọt và môi trường phân tán. Các chất nhũ hóa không những có tác dụng làm bền mà còn quyết định cả loại nhũ tương (n/d hay d/n).

Hiện tượng chuyển từ loại nhũ tương này sang loại khác được gọi là *sự đảo nhũ tương*. Sự đảo nhũ tương có thể thực hiện được bằng cách làm mất hiệu lực của chất nhũ hóa đầu và tăng chất nhũ hóa cho loại nhũ tương thứ 2. Ví dụ nhũ tương d/n bền nhờ oleat natri, khi thêm oleat Canxi hay các muối khác của canxi sẽ chuyển nhũ tương sang dạng n/d. Hiện tượng đảo nhũ tương cũng có thể xảy ra khi làm đặc hệ, ví dụ sữa (- nhũ tương loãng d/n) dưới tác dụng cơ học sẽ bị tách thành kem (- nhũ tương đậm đặc n/d).

Để có thể hấp phụ trên bề mặt phân chia pha giữa hai chất lỏng, phân tử chất nhũ hóa phải chứa các nhóm không phân cực (như các hydrocacbon khác nhau) và cả các nhóm phân cực (cacboxyl, hydroxyl, sunfat v.v...). *Chất nhũ hóa “tốt” là chất có cân bằng hai phân phan cực và không phan*

cực của phân tử.

Ví dụ xét muối kim loại kiềm của dãy axit béo, no (- xà phòng). Các đồng đẳng muối natri của các axit có mạch cacbon ngắn như axit formic, axetic, propionic và các axit khác là các *chất nhũ hóa “không tốt”*, vì trong phân tử tuy có nhóm không phân cực, nhưng lại thân nước (H.13.8a). Loại có mạch cacbon trung bình (từ 12 đến 18 nguyên tử cacbon) hai phần của phân tử cân bằng nhau nên hấp thụ được tốt trên bề mặt phân chia pha, - đó là chất nhũ hóa tốt (H.13.8b). Loại muối có chứa nhóm hydrocacbon dài hơn thì thân dầu nên lại là chất nhũ hóa không “tốt” (H.13.8c)



Hình 13.8. Phân bố các phân tử nhũ hóa

Hình 13.9. Mô hình chất nhũ hóa rắn bao quanh hạt nhũ tương

Chất nhũ hóa có thể là các chất CPT, như gelatin, casein, methylxenlulo v.v... Chúng đóng vai trò như những chất làm bền keo. Ngoài ra có thể dùng các *chất nhũ hóa rắn*, chúng là các hạt chất rắn hay huyền phù. Các chất nhũ hóa loại này bao quanh các giọt chất lỏng và tạo thành lớp bảo vệ (H.13.9). Trong đó, chất dính ướt nước là chất nhũ hóa loại hệ d/n, còn loại dính ướt dầu - chất nhũ hóa cho nhũ tương n/d

Tác dụng bảo vệ của các chất nhũ hóa đến nay cũng còn chưa được hoàn toàn sáng tỏ. Một mặt, có thể do tác dụng bởi yếu tố điện của lớp chất bị hấp phụ, mặt khác, có thể nhờ lớp vỏ bền cơ học làm ngăn cản sự liên kết của các giọt lại với nhau. Tính bền của các nhũ tương đậm đặc cao (pha phân tán tồn tại ở thể *màng nhũ tương*) thì phụ thuộc chủ yếu vào tính chất của màng.

### 3. Bọt

Bọt là hệ phân tán khí trong môi trường phân tán lỏng. Kích thước của pha phân tán rất lớn có thể đo bằng mm, cm. Người ta thường thu bọt bằng phương pháp phân tán. Đôi khi tạo hệ bằng cách ngưng tụ các khí hòa tan trong chất lỏng.

Nước giải khát “có hơi” được sản xuất dựa trên cơ sở phương pháp này, như các loại nước bão hòa  $\text{CO}_2$  - bia, sampanh

Do sự nén nhau giữa các bọt nên hình thành các khối đa diện với các màng mỏng ngăn cách các bọt với nhau, gọi là *màng bọt*. Plato cho rằng, năng lượng tự do của hệ sẽ thấp nhất khi mỗi cạnh của đa diện là giao điểm của ba màng, góc giữa các màng bằng  $120^\circ$  và mỗi góc là giao điểm của 4 cạnh. Do sắp xếp chặt chẽ và kích thước pha phân tán lớn nên các bọt không tham gia vào chuyển động Brown.

Bọt không bền. Độ bền của bọt thường xác định bằng thời gian sống của bọt, - tức là thời gian từ lúc bọt sinh ra cho đến lúc bọt mất đi, hay có thể xác định bằng chiều cao cân bằng của cột bọt.

Bọt chỉ được tồn tại khi có mặt trong hệ các *chất tạo bọt*, - đó là loại chất hoạt động bề mặt hòa tan. Các chất này hấp phụ trên bề mặt tạo thành lớp chất bị hấp phụ làm bền màng bọt và ngăn cản sự chảy chất lỏng của màng đó. Chất tạo bọt (hay chất làm bền bọt) được chia làm 2 loại:

- Chất tạo bọt yếu: bao gồm các axit béo, rượu, amin, phenol ... Các loại chất này chỉ tạo được bọt có thời gian sống đến mấy phút.

- Chất tạo bọt mạnh: bao gồm các chất hoạt động bề mặt. Các loại chất này có thể tạo bọt bền (thời gian sống có thể tính theo giờ), có tác dụng tẩy rửa. Thuộc loại nhóm này phải kể trước tiên là xà phòng (muối của các axit béo) cũng như các chất CPT, gelatin, protit có tác dụng làm bền rất cao.

### 13.3. CÁC HỆ CÓ MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN RĂN

Các hệ keo với môi trường phân tán rắn thường được gọi là *keo rắn*. Có thể phân loại keo rắn theo pha phân tán: khí, lỏng và rắn.

- Các hệ có pha phân tán là khí (hệ K/R) được gọi là *bọt rắn*. Bọt rắn thường có kích thước của các phần tử pha phân tán lớn, nên được liệt vào loại hệ phân tán thô. Ví dụ, các loại bọt rắn thường gặp là đá bọt tự nhiên và nhân tạo, bê tông bọt, nhựa xốp v.v... Ngày nay các loại vật liệu bọt rắn đó được sử dụng rất rộng rãi trong xây dựng.

- Các hệ có pha phân tán lỏng (hệ L/R), được gọi là nhũ tương rắn.

- Các hệ có pha phân tán rắn (R/R) thường thấy trong thực tế, như: một số đá quý, thủy tinh màu, men sứ, một số khoáng, đá núi và một số hợp kim.

Các loại đá quý và đá dùng trong trang trí là các loại đá silicat hay thạch anh có chứa các oxyt kim loại khác nhau với độ phân tán keo. Ví dụ, trong thủy tinh hồng ngọc nhân tạo có chứa khoáng 0,01 - 0,1% vàng (Au)

trong thủy tinh được phân bố đều với kích thước cỡ 4 - 30  $\mu\text{m}$  hay có chứa các hạt sắc tố như  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , canxi photphat v.v...

Các hợp kim dị thể là các hệ phân tán R/R. Đa số các kim loại được dùng thuộc loại này. Tùy thuộc vào điều kiện chế tạo, hợp kim có thể có phân bố cỡ phân tán phân tử, keo hay phân tán thô. Ví dụ trong thép bao gồm các loại sau: dung dịch (antenit), dung dịch keo (mactenit), vi dị thể (peclit). Trong gang, pha phân tán có thể là các hạt cacbon có kích thước gần với kích thước hạt keo.

Một trong những tính chất điển hình nhất của keo rắn đó là sự phân tán ánh sáng (đối với môi trường trong suốt). Không phải ngẫu nhiên mà keo kim loại trong thủy tinh và đá quý có màu sắc đặc biệt như chúng ta đã biết.

Sự keo tụ thông thường trong các hệ có môi trường phân tán rắn là không thể xảy ra do độ nhớt của môi trường quá lớn làm ngăn cản sự vận động và va chạm giữa các hạt với nhau. Tuy vậy ở mức độ nhất định sự tập hợp các hạt có thể diễn ra do quá trình bay hơi đẳng nhiệt của pha phân tán đặc biệt là khi giữ ở nhiệt độ cao một thời gian lâu. Ở nhiệt độ cao khi môi trường phân tán bị nóng chảy hệ có thể xảy ra sự keo tụ thực. Có điều lý thú là khi có mặt  $\text{SnO}_2$  trong thủy tinh sự tạo thành tập hợp các hạt keo gần như được ngăn cản. Vậy,  $\text{SnO}_2$  đóng vai trò như là chất làm bền, bảo vệ keo.

## Chương 14

# CÁC HỆ TRONG MÔI TRƯỜNG PHÂN TÁN KHÍ

Các hệ phân tán trong không khí hay trong các khí khác được gọi là *keo khí* (hay aerosol). Keo khí có vai trò quan trọng trong khí tượng học, các hiện tượng giông, quá trình tạo thổi nhưỡng từ bụi, trong nông nghiệp (tạo mưa nhân tạo, chống côn trùng phá hoại), trong việc làm sạch môi trường, phá các bụi bẩn trong không khí, trong hàng không học, vũ trụ học và trong nhiều lĩnh vực khác. Chúng ta sẽ thảo luận một cách ngắn gọn một số nét cơ bản về học thuyết keo khí.

### 14.1. ĐẶC TRƯNG CHUNG

#### 1. Phân loại keo khí

Ngày nay người ta chia keo khí thành các loại sau:

- Mù (lông/khí)
- Bụi (rắn/khí)
- Khói (rắn/khí)

Ngoài ra, thường gặp các hệ là hỗn hợp của 3 loại trên. Ví dụ, keo khí trong các thành phố công nghiệp, chúng là bụi bẩn của nhiên liệu, bụi và chất thải công nghiệp. Loại keo như vậy chứa cả khói, mù và bụi thường được gọi là "smog" (khói, mù)<sup>(\*)</sup>. Nếu xét về phương diện kích thước của pha phân tán, thì có thể nói keo khí có kích thước rất khác nhau. Nói chung, các hệ phân tán cao và phân tán thô là không bền, do các hạt của hệ phân tán cao dễ va chạm nhau và va chạm với thành bình (gây keo tụ) còn các hệ phân tán thô thì sa lắng nhanh (do độ nhớt môi trường nhỏ).

Thực tế keo khí có kích thước hạt nằm trong khoảng  $10^{-2} - 10^{-5}$  cm, như bảng dưới đây.

<sup>(\*)</sup> Từ tiếng Anh smog = smoke (khói) + fog (sương mù)

Các loại hạt	Kích thước hạt, cm
Nước : Sương mù	$5 \cdot 10^{-5}$
Mây tầng	$10^{-4} - 10^{-3}$
Mây mưa	$10^{-3} - 10^{-2}$
Bụi thiên nhiên	$10^{-4} - 10^{-2}$
Khói thuốc lá	$10^{-5} - 10^{-4}$
Khói $P_2O_5$	$10^{-4} - 10^{-3}$
Khói $ZnO$	$6 \cdot 10^{-6}$

## 2- Các qui luật chuyển động của các hạt dưới tác dụng của ngoại lực

Trong trường hợp kích thước hạt lớn (so với phân tử khí của môi trường phân tán) và áp suất đủ lớn để kích thước của hạt lớn hơn quãng đường tự do trung bình của các phân tử  $\bar{l}(r > 1)$  thì các qui luật chuyển động mang đặc trưng *động học phân tử*. Các hạt lúc đó có thể xem như là các phân tử lớn. Mỗi tương quan giữa vật chuyển động và môi trường tuân theo định luật Stoks:

$$f = 6\pi\eta ru$$

Khi  $r$  nhỏ và áp suất thấp  $r \ll 1$ , các qui luật chuyển động mang đặc trưng *động học phân tử*. Các hạt lúc đó có thể xem như là các phân tử lớn. Theo quan điểm động học phân tử thì  $f$  tỉ lệ thuận với  $r^2$  (mà không phải  $r$ ) theo phương trình sau:

$$f = \frac{6\pi\eta r^2 u}{0,35024,5 \bar{l}} \quad (14.1)$$

Đối với hạt có kích thước trung bình ( $10^{-4} > r > 10^{-6}$  cm) sử dụng phương trình chuyển tiếp, như phương trình Kenninghem

$$f = 6\pi\eta ru - \frac{1}{1 + A \frac{\bar{l}}{r}} \quad (14.2)$$

trong đó:  $A$  - là hằng số,  $A$  có giá trị sắp xỉ đơn vị.

Nhận thấy rằng, khi  $\bar{l} \gg r$  (phương trình (14.1)),  $f$  tỉ lệ với  $r^2$ ; khi  $\bar{l} \ll r$  phương trình Kenninghem (14.2) chuyển thành phương trình Stoks

Các hạt keo khí không những chuyển động dưới tác dụng của lực cơ học mà cả dưới gradian của các yếu tố khác: điện thế (gây ra sự điện di) và nhiệt độ. Chuyển động của các hạt dưới gradian nhiệt độ được gọi là *sự nhiệt di* (thermophoresis), còn sự sa lắng của các hạt trên bề mặt vật rắn do sự nhiệt di gọi là *sự kết tủa nhiệt*. Sự chuyển động của các hạt luôn diễn ra dọc theo gradian nhiệt độ từ nơi có  $T$  cao đến nơi có  $T$  thấp.

Có thể giải thích hiện tượng dựa trên sự khác biệt  $r$  và  $\bar{l}$ . Trong trường hợp  $r \gg \bar{l}$ , sự nhiệt di được giải thích bằng dòng chảy liên tục của môi trường phân tán kéo theo cả các hạt của pha phân tán. Khi  $r \ll \bar{l}$ , động lực gây ra sự nhiệt di là do khác biệt của dao động các phân tử ở các phía nóng và lạnh của hạt. Trong cả hai trường hợp người ta đã thiết lập được phương trình:  $u = k' \cdot \text{grad.}T$ , hằng số  $k'$  ở đây có giá trị xác định, trong từng trường hợp nêu trên.

Các tính chất đặc trưng khác của keo khí cũng tuân theo các qui luật như đối với keo lỏng (liosol), tuy nhiên về mức độ có khác nhau do đặc điểm của hai loại hệ đó có nhiều điểm khác nhau. Chúng ta sẽ khảo sát đến hiện tượng có sức lôi cuốn lớn, đó là các hiện tượng điện của keo khí.

## 14.2. TÍNH CHẤT ĐIỆN HỌC CỦA KEO KHÍ

Khác với keo lỏng (liosol), sự tích điện của các aerosol có tính chất ngẫu nhiên do chúng va chạm với các ion khí có trong khí quyển. Do vậy, dù các hạt có cùng kích thước, có cùng thành phần nhưng có thể mang giá trị điện tích khác nhau (cả về dấu). Khi va chạm với các ion (trong pha khí), các hạt sẽ hấp phụ các ion và do đó mang điện tích. Trong các va chạm mới của hạt với ion khác hay các hạt khác, nó có thể hấp phụ tiếp các ion đó hay trao bớt điện tích cho các phân tử mà nó va chạm, kết quả các hạt có thể tăng hoặc giảm điện tích (tùy thuộc vào dấu và trị số điện tích của ion hay hạt mà nó va chạm). Mặc dù từng lúc hạt có thể bị thay đổi giá trị điện tích, nhưng nói chung dao động quanh giá trị trung bình. Có thể nhận thấy rằng, xác suất  $B^*$  mà hạt có một giá trị điện tích nào đó được xác định bằng biểu thức  $B^* = e^{-A^*/kT}$ , trong đó:  $A^*$  là công điện chống lại lực đẩy tĩnh điện;  $k$  - hằng số Boltzmann.

Các phép tính rút ra từ thực nghiệm cho thấy điện tích của các hạt keo khí là rất bé (ví dụ:  $r = 10^{-4}$ ,  $\bar{q} \approx 4e$ ). Nhưng bức tranh sẽ trở nên phức tạp hơn nhiều, nếu giữa các hạt và ion có thể hấp phụ hay trên ranh giới phân chia pha có bước nhảy điện thế. Ví dụ, trên ranh giới phân chia pha của keo khí - nước và được định hướng nên có tồn tại điện thế dương 250 mV. Vậy giờ chúng ta xem xét các hiện tượng có khả năng xảy ra trong thực tế.

a. Quá trình xảy ra trong thể tích lớn của keo khí, mà các hạt của nó tích điện do sự định hướng phân tử phân cực của pha lỏng. Các giọt chất lỏng của aerosol trong khí quyển mang điện (như trên đã nói) khi rơi làm phát sinh điện thế sa lăng mà điện trường được xác lập theo hướng thẳng đứng. Xét các hiện tượng điện có liên quan khi quá trình ổn định (có cân bằng giữa sự rơi và ma sát chống lại) người ta đã thiết lập được phương trình.

$$H = \frac{\sqrt{mg\varphi}}{6\pi\eta x + \sqrt{r\varphi^2}} \quad (14.3)$$

trong đó:  $\sqrt{\cdot}$  - Số giọt trong 1 đơn vị thể tích;  $x$  - độ dẫn điện riêng;  $H$  - thế điện trường.

Phương trình (14.3) cho phép tính được giá trị điện trường phát sinh trong không khí khi các giọt chất lỏng rơi, nếu biết được thể bề mặt trên ranh giới phân chia pha của giọt lỏng với không khí. Thay các giá trị tương ứng sau vào phương trình (14.3):  $\eta = 1,7 \cdot 10^{-4}$  g/cm giây;  $x = 4 \cdot 10^{-4}$  đơn vị CGSE;  $\varphi = 0,25/300$  đơn vị CGSE; giọt chất lỏng có  $r = 10^{-3}$  cm ( $m = 4,2 \cdot 10^{-9}$ );  $\sqrt{m} = 10^{-6}$  g/cm<sup>3</sup> tìm được  $H = 200$ V/cm hay 20 KV/m. Giá trị rất lớn đó (trong tính toán) rất gần với giá trị thực tế. Thậm chí, trong các điều kiện thực, tốc độ rơi của hạt có thể còn lớn hơn do có gió và có sự đổi lưu của lớp không khí phía dưới, nên giá trị  $H$  có thể đạt  $H > 300$  V/cm. Đây chính là nguyên nhân của hiện tượng chớp, sấm.

b. Sự ảnh hưởng của diện tích đối với quá trình ngưng tụ tạo ra pha mới. Trong môi trường có các hạt tích điện (nhờ nguồn gây ion hóa) các hạt mầm pha mới phát sinh một cách dễ dàng trong khi ở điều kiện thường rất khó xảy ra, mà nguyên nhân là áp suất hơi bão hòa trên giọt nhỏ rất lớn.

Kết quả tính toán đối với giọt tích điện  $q$  thu được sức căng bề mặt  $\sigma_e$ :

$$\sigma_e = \sigma - \frac{q^2}{16\pi r^3} \quad (14.4)$$

trong đó:  $\sigma_e$ ,  $\sigma$  - sức căng bề mặt của giọt lỏng có tích điện  $q$  và  $q = 0$   
 $r$  - bán kính của giọt chất lỏng.

Phương trình (14.4) cho thấy trên ranh giới của giọt lỏng với không khí giảm nhanh khi  $q$  tăng.

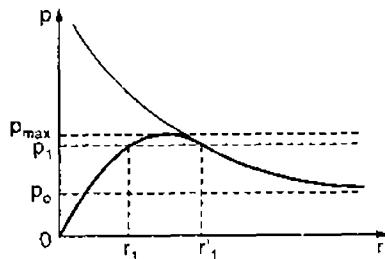
Xét áp suất hơi  $P$ : khi giọt lỏng không tích điện,  $P$  được xác định theo phương trình Thompson - Kelvin (2.17):  $RT/\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2\sigma\bar{v}}{r}$ .

Khi có sự tích điện, thì  $\sigma$  trong phương trình đó  $\sigma_e$  phải là theo phương trình (14.4). Vậy phương trình có dạng:

$$P = P_0 \exp \left( \frac{2\sigma}{r} - \frac{q^2}{8\pi r^4} \right) \frac{\bar{v}}{RT} \quad (14.5)$$

Mỗi quan hệ  $p - r$  trong phương trình (14.5) được mô tả trên H.14.1. Đối với giọt lớn  $r \rightarrow \infty$ , thì  $P \rightarrow P_0$  (giống như giọt không tích điện). Với giọt nhỏ  $r \rightarrow 0$  thì  $P \rightarrow 0$  (trong khi đó giọt không mang điện  $P \rightarrow \infty$ ). Vậy những giọt rất nhỏ có tích điện không bị tiêu biến đi mà ngược lại còn lớn lên nhờ sự ngưng tụ diễn ra trong hơi của nó (áp suất hơi bão hòa của

nó thấp hơn môi trường bao quanh).



**Hình 14.1.** Sự phụ thuộc của áp suất hơi bão hòa trên các giọt chất lỏng tích điện ( $q$ ) và không tích điện ( $q = 0$ ) vào kích thước của giọt lỏng

Nếu áp suất hơi bão hòa bằng áp suất ứng với điểm cực đại  $P_{\max}$ , thì các giọt chất lỏng sẽ tự lớn lên trong mọi vùng từ  $r = 0$  đến  $r = \infty$  trong quá trình ngưng tụ, bởi vì mọi giá trị  $r$  đều có  $p_r < p$  trong môi trường xung quanh.

Vậy, ion hóa không khí (có tác dụng tạo ra mầm và tăng thêm mầm chất lỏng) được xem là tiêu đề của xu hướng gây mưa nhân tạo.

Phá keo khí cũng là một trong những nhiệm vụ quan trọng để chống khói, bụi bẩn hình thành trong quá trình sản xuất công nghiệp. Trong số các biện pháp chống bụi và khói đang được sử dụng rộng rãi phải kể đến là phương pháp điện, phương pháp Kottrel. Trong lọc điện Kottrel, người ta sử dụng điện thế 70 - 100 KV. Các hạt keo khí hấp phụ các ion không khí bị ion hóa (thường tích điện âm) nên cũng mang điện. Dưới tác dụng của điện trường mạnh đó các ion mang điện di và bám vào các điện cực. Ở đây chúng được thu lại bằng các biện pháp khác nhau.

Vậy, việc nghiên cứu các quá trình phát sinh, chuyển động và phá keo khí có ý nghĩa trong thực tế sản xuất và đời sống.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Anderson W. Physical Chemistry of surfaces. Wiley - Interscience. New York, 1990.
2. Atkins P. W. Physical Chemistry . Oxford university Press. 1997.
3. Voyutsky S. Colloid Chemistry. Mir Publ. M. 1978.
4. Mai Hữu Khiêm. Giáo trình Hóa Keo. ĐH tại chức TPHCM. 1985.
5. Đinh Văn Hoan. Giáo trình hấp phụ và hóa keo. ĐHBK Hà Nội.

# HÓA KEO

Mai Hữu Khiêm

---

NHÀ XUẤT BẢN

ĐẠI HỌC QUỐC GIA TP HỒ CHÍ MINH

KP 6, P. Linh Trung, Q. Thủ Đức, TPHCM

Số 3 Công trường Quốc tế, Q.3, TPHCM

ĐT: 38239172, 38239170

Fax: 38239172; Email: vnuhp@vnuhcm.edu.vn

★ ★ ★

*Chịu trách nhiệm xuất bản*

TS HUỲNH BÁ LÂN

*Tổ chức bản thảo và chịu trách nhiệm về tác quyền*  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC BÁCH KHOA – ĐHQG TPHCM

*Biên tập*

PHẠM VĂN THỊNH

PHẠM THỊ ANH TÚ

*Sửa bản in*

TRẦN VĂN THẮNG

*Trình bày bìa*

TRƯƠNG NGỌC TUẤN

---

In tái bản 500 cuốn, khổ 16 x 24 cm

Số đăng ký KHXB: 84-2011/CXB/169-04/ĐHQG-TPHCM

Quyết định xuất bản số: 638/QĐ-ĐHQG-TPHCM/TB

ngày 03/12/2011 của Nhà xuất bản ĐHQG TPHCM

In tại Xưởng in Đại học Bách khoa - ĐHQG TP.HCM

Nộp lưu chiểu tháng 01 năm 2012.