



GT.0000026662

UYỄN TUYẾN (Chủ biên)

VƯƠNG HOÀN (Đồng chủ biên)

NGUYỄN PHI HÙNG

# GIÁO TRÌNH HÓA KEO



NGUYỄN  
PHI HÙNG



NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT



NGUYỄN TUYỀN (Chủ biên)  
NGUYỄN THỊ VƯƠNG HOÀN (Đồng chủ biên),  
NGUYỄN PHI HÙNG

# *GIÁO TRÌNH* **HÓA KEO**

*(Tài liệu dùng cho sinh viên các ngành Hóa học,  
Sinh - Kỹ thuật nông nghiệp,...)*



**NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT**



## LỜI NÓI ĐẦU

Giáo trình Hóa keo được biên soạn dựa theo chương trình đào tạo môn Hóa keo – Hóa lý Cao phân từ cơ bản ở bậc đại học. Ngoài mục đích làm tài liệu học tập cho sinh viên đại học của các ngành cử nhân, kỹ sư Hóa học, Sinh – Kỹ thuật nông nghiệp. Môi trường.... giáo trình này còn có thể làm tài liệu tham khảo cho học viên cao học Hóa học và các ngành khác có liên quan.

Nội dung của Giáo trình Hóa keo gồm 6 chương:

- *Chương 1: Những đặc tính chung của hệ keo. Phương pháp điều chế và tính chế.*
- *Chương 2: Hiện tượng bề mặt và sự hấp phụ.*
- *Chương 3: Tính chất của hệ keo.*
- *Chương 4: Độ bền và sự keo tụ của hệ keo.*
- *Chương 5: Nhũ tương.*
- *Chương 6: Hợp chất cao phân tử và dung dịch của hợp chất cao phân tử.*

Giáo trình không tránh khỏi những thiếu sót, rất mong nhận được sự đóng góp ý kiến của các đồng nghiệp, của các bạn sinh viên, học viên để tài liệu được ngày càng hoàn chỉnh hơn.

Xin chân thành cảm ơn!

**Nhóm tác giả**

# MỤC LỤC

|                   |   |
|-------------------|---|
| Lời nói đầu ..... | 3 |
|-------------------|---|

## Chương 1

### NHỮNG ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA HỆ KEO. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ VÀ TÍNH CHẾ

|   |    |
|---|----|
| 1.1. Khái niệm chung về hệ keo. Đối tượng nghiên cứu và lịch sử<br>phát triển của hóa keo ..... | 7  |
| 1.2. Phân loại hệ phân tán .....  | 10 |
| 1.3. Điều chế và tính chế dung dịch keo .....   | 16 |
| 1.4. Ý nghĩa thực tiễn của hóa keo .....  | 26 |
| Câu hỏi .....   | 28 |
| Bài tập .....   | 29 |
| Tài liệu tham khảo .....  | 29 |

## Chương 2

### HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ

|  |    |
|--|----|
| 2.1. Khái niệm về năng lượng tự do bề mặt và sức căng bề mặt .....                       | 30 |
| 2.2. Hiện tượng mao quản .....   | 36 |
| 2.3. Sự hấp phụ và tính chất của lớp hấp phụ .....                                       | 39 |
| 2.4. Sự hấp phụ trên giới hạn lỏng – khí (dung dịch – khí) - phương<br>trình Gibbs ..... | 42 |
| 2.5. Sự hấp phụ trên bề mặt vật rắn .....  | 51 |
| 2.6. Các thuyết về sự hấp phụ .....  | 60 |
| 2.7. Ý nghĩa và ứng dụng thực tế của sự hấp phụ .....                                    | 68 |
| Câu hỏi .....  | 69 |

|                         |    |
|-------------------------|----|
| Bài tập .....           | 70 |
| Tài liệu tham khảo..... | 72 |

### **Chương 3**

#### **TÍNH CHẤT CỦA HỆ KEO**

|                                      |    |
|--------------------------------------|----|
| 3.1. Tính chất động học phân tử..... | 73 |
| 3.2. Tính chất quang học .....       | 79 |
| 3.3. Tính chất điện của hệ keo.....  | 82 |
| Câu hỏi .....                        | 93 |
| Tài liệu tham khảo.....              | 94 |

### **Chương 4**

#### **ĐỘ BỀN VÀ SỰ KEO TỤ CỦA HỆ KEO**

|  |     |
|--|-----|
| 4.1. Khái niệm về độ bền .....                                   | 95  |
| 4.2. Sự keo tụ bằng chất điện giải. Quy tắc Schulze – Hardi..... | 98  |
| 4.3. Các thuyết về sự keo tụ bằng chất điện giải.....            | 100 |
| 4.4. Tính chất cơ học, cấu trúc của các hệ keo tụ.....           | 103 |
| 4.5. Động học của sự keo tụ.....                                 | 105 |
| Câu hỏi .....  | 107 |
| Tài liệu tham khảo.....  | 107 |

### **Chương 5**

#### **NHŨ TƯƠNG**

|  |     |
|--|-----|
| 5.1. Khái niệm, đặc điểm và phân loại nhũ tương .....              | 108 |
| 5.2. Điều chế nhũ tương .....                                      | 109 |
| 5.3. Độ bền tập hợp của nhũ tương. Bản chất của chất nhũ hóa ..... | 113 |
| 5.4. Sự phá hủy nhũ tương .....                                    | 117 |
| 5.5. Quá trình chuyển tướng của nhũ tương.....                     | 118 |
| Câu hỏi .....  | 119 |
| Tài liệu tham khảo.....  | 119 |

## Chương 6

### HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ VÀ DUNG DỊCH CỦA HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ

|   |     |
|---|-----|
| 6.1. Một số khái niệm về hợp chất cao phân tử .....             | 120 |
| 6.2. Cấu tạo phân tử và tính chất của hợp chất cao phân tử..... | 123 |
| 6.3. Những trạng thái cơ bản của hợp chất cao phân tử.....      | 126 |
| 6.4. Sự trương của hợp chất cao phân tử.....                    | 129 |
| 6.5. Nhiệt động học của sự hòa tan hợp chất cao phân tử.....    | 133 |
| 6.6. Dung dịch hợp chất cao phân tử.....                        | 139 |
| 6.7. Phá vỡ độ bền của dung dịch hợp chất cao phân tử .....     | 146 |
| Câu hỏi .....   | 154 |
| Tài liệu tham khảo.....   | 154 |



## **NHỮNG ĐẶC TÍNH CHUNG CỦA HỆ KEO. PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ VÀ TÍNH CHẾ**

### **1.1. Khái niệm chung về hệ keo. Đối tượng nghiên cứu và lịch sử phát triển của hóa keo**

Trong giáo trình hóa lý, chúng ta đã nghiên cứu hệ các chất khí, hệ các chất lỏng, dung dịch... trong đó vật chất tồn tại ở dạng phân tử hoặc ion. Ngoài ra trong tự nhiên, trong cuộc sống, trong khoa học và kỹ thuật chúng ta gặp rất nhiều hệ ví dụ như khói bụi, mây, sương mù, đất sét nhão để làm gạch ngói, đồ gốm, các protein, máu... trong cơ thể người và động vật, trong y dược ta có một số thuốc ở dạng hỗn dịch, nhũ tương, một số ở dạng bột, kem..., trong các hệ đó vật chất tồn tại ở trạng thái tập hợp bao gồm những hạt có kích thước lớn hơn kích thước phân tử hoặc ion.

Tất cả những hệ vừa nêu trên có những tính chất khác với tính chất của phân tử hoặc ion mà ta đã xét, có tên gọi chung là hệ keo hay hệ phân tán. Ngoài ra, chúng còn có những tính chất đặc trưng khác mà ta cần phải nghiên cứu.

Vậy hệ phân tán là gì? Đó là những hệ trong đó một chất được phân tán vào trong một chất khác. Chất được phân tán nhỏ gọi là chất phân tán hay pha phân tán, còn môi trường chứa chất phân tán gọi là môi trường phân tán. Ngoài ra trong hầu hết các hệ keo muốn hệ được bền vững thì cần có chất thứ ba gọi là chất ổn hóa. Như vậy hệ phân tán là hệ dị thể đa pha, có ít nhất là 2 pha.

Trong hệ phân tán, tùy theo kích thước hạt của chất phân tán mà người ta chia hệ phân tán ra làm hai loại: hệ phân tán có độ phân tán cao và hệ phân tán thô. Hệ phân tán có độ phân tán cao (hệ keo), kích thước hạt của

chất phân tán nằm trong khoảng từ  $10^{-7} - 10^{-5}$  cm, tức là trong khoảng từ 1 - 100 mμ. Hệ phân tán thô, kích thước hạt của chất phân tán lớn hơn  $10^{-5}$  cm.

Như vậy, đối tượng nghiên cứu của hóa keo là các hệ phân tán, trong đó vật chất ở trạng thái phân tán cao tới kích thước hạt nằm trong giới hạn  $10^{-7} - 10^{-5}$  cm. Con người đã gặp và sử dụng những hệ keo từ lâu nhưng việc nghiên cứu những hệ đó được tiến hành cách đây không lâu và cũng vì hệ keo có ý nghĩa rất lớn trong khoa học và kĩ thuật nên đã lôi cuốn được sự chú ý của nhiều nhà nghiên cứu trong nhiều lĩnh vực. Chính Mendeleev (1871) đã cho rằng: "Những vấn đề của hóa keo cần được xem là tiên tiến và cần phát triển mạnh mẽ vì nó có ý nghĩa lớn lao trong mọi lĩnh vực của lý học, hóa học" và chính ông đã nêu lên quan niệm về trạng thái keo của vật chất.

Những khái niệm đầu tiên về hệ keo đã được thể hiện trong những công trình nghiên cứu khoa học của Aristotle và của Berzelius trong những năm 1845 và sau này Semi đã đưa ra khái niệm về dung dịch thật và dung dịch giả. Chính Semi đã xem dung dịch giả là hệ phân tán của chất rắn trong môi trường lỏng. Khi nghiên cứu các dung dịch này, ông nhận thấy rằng chúng có những tính chất khác dung dịch thật, đó là các hạt phân tán không qua được màng bán thấm; tốc độ khuếch tán chậm. Năm 1789 Louis đã khám phá ra hiện tượng hấp phụ trên bề mặt than hoạt tính, năm 1809 nhà bác học người Nga, Reyes đã mô tả hiện tượng điện di và hiện tượng điện thẩm thấu. Đầu năm 1861 Grammy là người đầu tiên đưa ra khái niệm về chất keo và là người đặt nền móng cho hóa keo. Grammy đã nêu ra một số phương pháp điều chế và tính chất dung dịch keo. Khi nghiên cứu Grammy đã chia vật chất ra làm hai loại. Một loại gồm những chất khi hòa tan cho ta dung dịch thật gọi là chất kết tinh, ví dụ như NaCl, HCl,  $MgSO_4$ . Một loại chất khác khi hòa tan tạo thành một dung dịch dính như hồ, không lọc được qua màng bán thấm, ông gọi những chất này là "chất keo", ví dụ như albumin, gelatin,  $Al_2O_3$ ... Cách phân chia vật chất thành hai loại như trên của ông về sau không được chấp nhận.

Ở Nga, người đặt nền móng đầu tiên cho hóa keo là Boxop (1869). Trong những tác phẩm cổ điển của mình về "tính chất và cấu tạo của những

chất keo tham gia vào việc xây dựng cơ thể sinh vật và động vật" đã thể hiện khá rõ ràng sự phức tạp về cấu tạo của hạt keo.

Về sau, trong những năm đầu của thế kỷ 20, Vaimar đã chứng minh rằng cùng một chất nhưng trong những điều kiện khác nhau có thể tạo thành dung dịch thật hoặc dung dịch keo với tính chất khác nhau. Ví dụ như colophan trong rượu tạo thành dung dịch thật nhưng trong nước tạo thành dung dịch keo hoặc muối  $\text{NaCl}$  trong nước tạo thành dung dịch thật nhưng trong benzen tạo thành dung dịch keo. Để chứng minh cho quan điểm của Mendeleev về tính chất thông dụng của trạng thái keo trong những năm từ 1905 – 1916, Vaimar đã làm hàng trăm thí nghiệm và khẳng định rằng: bất kỳ một chất tinh thể nào trong môi trường tương ứng cũng có thể tạo thành dung dịch keo. Cho nên đúng đắn nhất là không gọi "chất keo" mà gọi trạng thái keo của vật chất.

Ở thế kỷ 19 và nửa đầu thế kỷ 20, hàng loạt các công trình nghiên cứu cơ bản đã góp phần cho sự phát triển không ngừng của hóa keo. Đó là những công trình của Laplace (1806) về lý thuyết mao quản, công trình của Gibbs (1878) về quy tắc pha và hiện tượng bề mặt, lý thuyết của Rayleigh (1871) về sự phân tán ánh sáng, lý thuyết của Einstein (1905) về chuyển động Brown về độ nhớt của huyền phù. Năm 1903, Diamondi dùng kính siêu vi đã thấy trực tiếp sự tồn tại của những hạt vô cùng nhỏ trong dung dịch keo. Năm 1916, Smolukhovsky nêu ra lý thuyết động học về sự keo tụ, năm 1917 Langmuir nêu lên lý thuyết về sự hấp phụ và cấu tạo lớp hấp phụ.

Về sau này và nhất là trong những năm gần đây, việc nghiên cứu hệ keo đã được nâng lên một bước cao hơn. Các nhà khoa học đã đi sâu nghiên cứu cấu tạo và độ bền của hệ keo, nghiên cứu sự phụ thuộc của độ bền vào nồng độ chất điện giải. Hiện nay thuyết hoàn chỉnh nhất về độ bền và sự keo tụ là thuyết vật lý của Deriagin nêu ra vào cuối năm 1930. Thuyết này dựa trên cơ sở lý thuyết vật lý thống kê, lý thuyết dung dịch và lực tác dụng tương hỗ giữa các tiểu phân có trong hệ.

Qua những điểm đã nêu ở trên đây ta lại thấy rõ ràng hóa keo là một môn khoa học nghiên cứu những tính chất của hệ phân tán nói chung, hệ phân tán có độ phân tán cao nói riêng và những quá trình xảy ra trong hệ đó.

Khi nói đến đối tượng nghiên cứu của hóa keo, ta phải nói đến hợp chất cao phân tử và dung dịch của nó như protein, cellulosa, cao su và những hợp chất cao phân tử tự nhiên và tổng hợp khác. Dung dịch hợp chất cao phân tử có những tính chất cơ bản khác dung dịch keo. Dung dịch hợp chất cao phân tử là một hệ đồng thể. Trong dung dịch, hợp chất cao phân tử tồn tại dưới dạng từng phân tử riêng biệt. Bên cạnh đó, dung dịch hợp chất cao phân tử cũng có những tính chất giống hệ keo. Vì dung dịch hợp chất cao phân tử có phân tử lượng rất lớn, có kích thước phân tử lớn nên không qua được màng bán thấm, có tốc độ khuếch tán chậm, áp suất thẩm thấu bé và bị keo tụ dưới tác dụng của chất điện giải. Hơn nữa vì hợp chất cao phân tử và dung dịch của nó có ý nghĩa rất quan trọng trong nhiều lĩnh vực nên càng được sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học.

## 1.2. Phân loại hệ phân tán

### 1.1.2. Phân loại theo kích thước hạt hay độ phân tán

Ở phần đầu chúng ta đã nêu, hệ keo là một hệ phân tán có độ phân tán cao của một chất này vào trong một chất khác.

Độ phân tán của một hệ phân tán bất kỳ nào cũng có thể được đặc trưng bởi kích thước hạt  $a$  hoặc giá trị nghịch đảo của nó là  $\frac{1}{a}$ , thường được kí hiệu là  $D$ .

$$D = \frac{1}{a} \quad (1)$$

Kích thước hạt của pha phân tán trong khoảng từ  $10^{-7} - 10^{-5}$  cm tương ứng với độ phân tán  $10^5 - 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . Qua đó, ta thấy rằng hạt keo có kích thước lớn hơn kích thước của phân tử hoặc ion nhiều. Giới hạn trên  $10^{-7}$  cm được đặt ra bởi vì nếu phân tán nhỏ hơn nữa thì sẽ chuyển hệ từ trạng thái tập hợp những phân tử thành những phân tử riêng biệt có kích thước  $10^{-8}$  cm. Còn giới hạn dưới  $10^{-5}$  cm xác định sự giảm cường độ chuyển động nhiệt của hạt có kích thước lớn hơn  $10^{-5}$  cm.

Từ biểu thức định nghĩa cho thấy, nếu hạt có dạng hình cầu thì:

$$D = 1/2r = 1/d$$

Nếu hạt có dạng hình lập phương thì  $D = 1/\ell$  (cạnh  $\ell$ ).

Tuy nhiên, việc dùng kích thước hạt để đặc trưng cho độ phân tán là không thuận tiện vì hệ phân tán là hệ đa pha do đó có nhiều loại hạt trong thành phần của hệ và cũng có hạt không có kích thước xác định. Do đó thông quát người ta thường dùng giá trị diện tích bề mặt riêng  $S_r$  để đặc trưng cho độ phân tán.

*Diện tích bề mặt riêng là bề mặt phân cách tính cho một đơn vị thể tích của pha phân tán.*

Diện tích bề mặt riêng được tính theo công thức:

$$S_r = \frac{S_{bm}}{V_{\text{hạt}}} \quad (2)$$

trong đó:  $S_{bm}$  là tổng diện tích bề mặt giữa 2 pha;

$V_{\text{hạt}}$  là thể tích hạt của pha phân tán.

Đối với hạt có dạng hình cầu bán kính là  $r$ , ta có:

$$S_r = \frac{4\pi r^2}{\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} = \frac{6}{d}$$

Đối với hạt có dạng hình lập phương, cạnh  $\ell$ , ta có:

$$S_r = \frac{6\ell^2}{\ell^3} = \frac{6}{\ell}$$

Từ đó ta có thể rút ra công thức chung:

$$S_r = K.(1/a) = K.D \quad (3)$$

trong đó,  $K$  là một hằng số, phụ thuộc vào dạng của hạt.

Từ công thức trên ta thấy rằng, bề mặt riêng  $S_r$  tỉ lệ thuận với độ phân tán  $D$  hoặc tỉ lệ nghịch với kích thước hạt  $a$ . Rõ ràng là độ phân tán càng cao (kích thước hạt càng bé) thì diện tích bề mặt riêng càng lớn.

Ví dụ, có một khối chất rắn hình lập phương, cạnh  $\ell = 1$  cm, diện tích bề mặt riêng là  $S_r = 6 \text{ cm}^2$  (bề mặt riêng là tổng diện tích bề mặt quy về 1 đơn vị khối lượng hoặc thể tích của vật thể). Nếu chia mỗi cạnh thành 10 phần, ta có thể chia khối lập phương trên thành  $10^3$  lập phương con, mỗi lập phương con có diện tích bề mặt  $6 \text{ mm}^2 = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2$ , bề mặt riêng sẽ là  $10^3 \times 6 \cdot 10^{-2} = 6 \cdot 10^1 \text{ cm}^2$ . Các tính toán tương tự được dẫn ra ở bảng 1.1.

Khi nghiền nhỏ thành hạt có kích thước càng bé thì diện tích bề mặt riêng sẽ càng tăng, tăng lên rất nhanh.

**Bảng 1.1.** Sự thay đổi bề mặt riêng theo kích thước hạt

| Chiều dài cạnh 1, cm | $S_r (\text{cm}^2)$                 |
|----------------------|-------------------------------------|
| 1                    | 6                                   |
| $1 \cdot 10^{-1}$    | $6 \cdot 10^1$                      |
| $1 \cdot 10^{-2}$    | $6 \cdot 10^2$                      |
| $1 \cdot 10^{-3}$    | $6 \cdot 10^3$                      |
| $1 \cdot 10^{-4}$    | $6 \cdot 10^4$                      |
| $1 \cdot 10^{-5}$    | $6 \cdot 10^5 (60 \text{ m}^2)$     |
| $1 \cdot 10^{-6}$    | $6 \cdot 10^6$                      |
| $1 \cdot 10^{-7}$    | $6 \cdot 10^7 (6\,000 \text{ m}^2)$ |

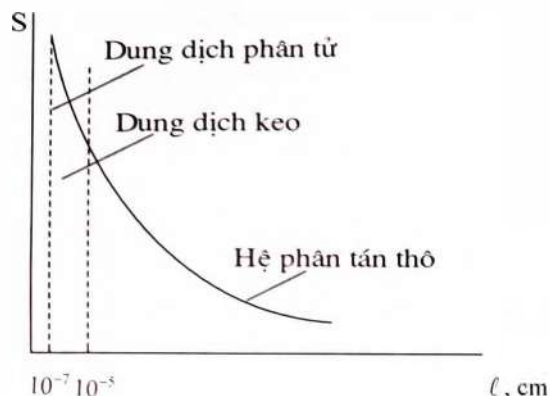
Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của diện tích bề mặt riêng vào kích thước hạt có dạng (hình 1.1).

Ta thấy, khi giảm kích thước hạt, độ phân tán và bề mặt riêng tăng.

Tùy theo kích thước hạt của pha phân tán, người ta phân biệt: dung dịch thật (các hệ phân tán phân tử), hệ keo và hệ phân tán thô.

Như vậy, xét về mặt kích thước hạt ta sẽ thấy hệ keo nằm giữa hệ phân tán thô và dung dịch thật.

Sự phân loại theo kích thước hạt được chi ra ở bảng 1.2.



**Hình 1.1** Sự phụ thuộc diện tích bề mặt riêng vào kích thước hạt

Trong dung dịch thật các phân tử hoặc ion không có diện tích bề mặt riêng. Đối với hệ phân tán thô, diện tích bề mặt riêng không lớn còn đối với hệ keo, hệ phân tán có độ phân tán cao có diện tích bề mặt riêng rất lớn.

**Bảng 1.2.** Sự phân loại các hệ phân tán theo kích thước hạt

| Hệ phân tán     | Kích thước hạt, cm     | Đặc điểm  |
|-----------------|------------------------|---|
| Dung dịch thật  | $< 10^{-7}$            | Qua được giấy lọc thường, không quan sát được bằng kính siêu vi, khuếch tán nhanh, qua được màng bán thấm.                    |
| Hệ keo          | $10^{-7} \div 10^{-5}$ | Đi qua được giấy lọc thường, không qua được màng siêu lọc, nhìn thấy trong kính hiển vi, khuếch tán chậm, có hiệu ứng Tyndal. |
| Hệ phân tán thô | $> 10^{-5}$            | Không đi qua giấy lọc thường, nhìn thấy trong kính hiển vi thường.  |

Chúng ta cần lưu ý đến độ phân tán, bề mặt riêng của hệ keo vì khi xét đến một số tính chất của hệ như hiện tượng bề mặt và sự hấp phụ, tính chất quang học, động học phân tử, độ bền vững của hệ thì kích thước hạt là một yếu tố quyết định.



### 1.2.2. Phân loại theo trạng thái tập hợp

Một hệ phân tán bao gồm pha phân tán và môi trường phân tán. Vì vật chất có thể tồn tại ở 3 trạng thái cơ bản, đó là rắn, lỏng và khí. Do đó theo Ocvanda, tùy theo trạng thái của pha phân tán và môi trường phân tán mà ta gặp các hệ phân tán khác nhau như sau (bảng 1.3).

**Bảng 1.3.** Sự phân loại các hệ phân tán theo trạng thái tập hợp

| Số TT | Trạng thái của chất phân tán | Trạng thái của môi trường phân tán | Kí hiệu | Tên gọi hệ               | Ví dụ             |
|-------|------------------------------|------------------------------------|---------|--------------------------|-------------------|
| 1     | Rắn                          | Lỏng                               | R/L     | Dung dịch keo, huyền phù | Nước phù sa       |
| 2     | Lỏng                         | Lỏng                               | L/L     | Nhũ tương                | Sữa, mù cạo su    |
| 3     | Khí                          | Lỏng                               | K/L     | Bọt                      | Bọt xà phòng      |
| 4     | Rắn                          | Rắn                                | R/R     | Dung dịch keo rắn        | Hợp kim, đá quý   |
| 5     | Lỏng                         | Rắn                                | L/R     | Nhũ dịch rắn             |                   |
| 6     | Khí                          | Rắn                                | K/R     | Bọt rắn                  | Bánh mì, chất xốp |
| 7     | Rắn                          | Khí                                | R/K     | Khói, bụi                |                   |
| 8     | Lỏng                         | Khí                                | L/K     | Sol khí                  | Mây, sương mù     |

Trong thực tế chỉ có 8 cặp hệ, vì trong điều kiện bình thường các khí trộn lẫn vào nhau hoàn toàn tạo thành hệ đồng nhất.

Hệ R/L (pha phân tán rắn, môi trường phân tán lỏng) được gọi là huyền phù nếu độ phân tán thấp (ví dụ nước phù sa) hoặc sol nếu độ phân tán cao. Sol gọi theo tiếng Latinh, có nguồn gốc thuật ngữ solution, có nghĩa là dung dịch (dung dịch keo).



Trong hóa keo, tất cả những hệ trong đó kích thước hạt đạt đến kích thước của hạt keo được gọi là sol. Cho nên những hệ keo có môi trường phân tán là lỏng gọi là sol lỏng; nếu môi trường phân tán là nước gọi là hydro sol, nếu chất lỏng là dung môi hữu cơ gọi là sol hữu cơ.

Hệ L/L gồm hai chất lỏng không tan vào nhau gọi là nhũ tương. Ví dụ, sữa là nhũ tương gồm những hạt sữa trong môi trường nước; mù cạo su là nhũ tương gồm những hạt nước trong môi trường chất hữu cơ.

Hệ K/L gọi là bột, ví dụ bột xà phòng; hệ K/R gọi là bột rắn, ví dụ đá bột, bê tông xốp...

Hệ R/R là các dung dịch keo rắn, ví dụ bê tông, vật liệu composit, gốm (kim loại hay thủy tinh), một số hợp kim, thủy tinh màu, đá quý...

Hệ R/K được gọi là sol khí (khói, bụi). Khói khác bụi ở kích thước hạt và cách hình thành. Bụi có kích thước hạt lớn ( $> 10^{-3}$  cm) được hình thành do sự phân chia nhỏ vật rắn, còn khói được hình thành do kết quả ngưng tụ của pha hơi ở nhiệt độ cao thành các hạt có kích thước bé ( $10^{-7} - 10^{-5}$  cm). Sương mù (hệ L/K) cũng hình thành do sự ngưng tụ của pha hơi thành các giọt lỏng có kích thước bé ( $10^{-5} - 10^{-3}$  cm).

### ***1.2.3. Phân loại theo khả năng tương tác giữa các chất***

Cách phân loại này của Diamondi dựa trên khả năng tương tác của chất phân tán với môi trường phân tán (tương tác giữa phần gốc - phần còn lại sau khi làm môi trường phân tán bay hơi hết với môi trường phân tán). Những hệ mà phần gốc của nó không có khả năng tự phân tán trong môi trường phân tán gọi là hệ không thuận nghịch hay hệ Liophov – hệ ghét dịch (sơ dịch). Hệ không thuận nghịch gồm những hệ keo điển hình như sol kim loại, sol AgI,... Như vậy trong hệ không thuận nghịch, lực tương tác giữa chất phân tán với môi trường phân tán rất nhỏ.

Hệ không thuận nghịch (hệ ghét dịch) có những tính chất sau:

- Khó thu được hệ có nồng độ cao.
- Rất dễ bị keo tụ dưới tác dụng của chất điện giải.

Những hệ mà phần gốc của nó có khả năng tự phân tán trong môi trường phân tán để tạo thành hệ keo trở lại được gọi là hệ thuận nghịch – hệ keo ưa dịch hay gọi là Liophil. Hệ thuận nghịch điển hình là dung dịch keo gelatin trong nước, cao su trong benzen, dung dịch protein,... nói chung là dung dịch của hợp chất cao phân tử.

Hệ thuận nghịch có những tính chất khác với tính chất của hệ bất thuận nghịch. Ví dụ có thể thu được hệ có nồng độ cao, kém nhạy bén với chất điện giải,...

Nhược điểm của cách phân loại này là không áp dụng được cho những hệ phân tán có môi trường phân tán là khí hoặc rắn.

### **1.3. Điều chế và tính chế dung dịch keo**

#### **1.3.1. Điều chế dung dịch keo**

Như chúng ta đã biết, hệ keo là trung gian nằm giữa dung dịch thật và hệ phân tán thô cho nên ta có thể điều chế dung dịch keo bằng hai phương pháp chính: phương pháp ngưng kết và phương pháp phân tán. Ngoài ra chúng ta còn có thể điều chế dung dịch keo bằng phương pháp pepti hóa.

Trong một vài trường hợp có thể điều chế dung dịch keo bằng phương pháp tự phân tán. Nhưng dù có điều chế dung dịch keo bằng phương pháp nào đi nữa, muốn có hệ keo bền vững phải đảm bảo những điều kiện cơ bản cần thiết sau đây:

- Chất phân tán phải là chất không hòa tan hay tan rất ít trong môi trường phân tán.
- Chất phân tán phải đạt đến kích thước của hạt keo điển hình (từ  $10^{-7}$  cm đến  $10^{-5}$  cm).
- Phải có chất ổn hóa để tránh hiện tượng liên kết lại với nhau của những hạt keo.

### ➤ Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp ngưng kết

Ngưng kết là quá trình các ion hoặc các phân tử liên kết lại với nhau tạo hành hạt có kích thước lớn hơn. Vaimar là một trong những người đầu tiên nghiên cứu và áp dụng quá trình ngưng kết để điều chế dung dịch keo đã cho thấy rằng, về hình thức quá trình ngưng kết không khác gì quá trình kết tinh, chỉ khác một điểm là những hạt keo thu được phải có kích thước bé. Như thế có nghĩa là quá trình ngưng kết cũng xảy ra qua hai giai đoạn:

- Giai đoạn đầu là giai đoạn tạo thành những trung tâm kết tinh (mầm kết tinh).

- Giai đoạn hai là giai đoạn phát triển mầm kết tinh.

Quá trình tạo thành mầm kết tinh là quá trình tự diễn biến. Những ion hay phân tử của chất phân tán sắp xếp lại thành những trung tâm kết tinh có cấu tạo tinh thể.

Ta gọi tốc độ của quá trình tạo thành mầm kết tinh là  $V_1$  tỷ lệ với nồng độ quá bão hòa và được biểu diễn bởi phương trình.

$$V_1 = K \frac{C_q - C_b}{C_b} \quad (4)$$

Ở đây:  $K$  - hằng số;

$C_q$  - nồng độ quá bão hòa;

$C_b$  - nồng độ bão hòa (thường là độ hòa tan cực đại của chất);

$(C_q - C_b)$  - lượng vật chất thừa dẫn đến tạo thành tinh thể.

Nếu  $(C_q - C_b)$  càng lớn và  $C_b$  càng nhỏ thì tốc độ  $V_1$  càng lớn.

Tốc độ phát triển mầm là  $V_2$

$$V_2 = \frac{D \cdot S}{l} (C_q - C_b) \quad (5)$$

Với  $D$  - hệ số khuếch tán;

$S$  - tiết diện;  $l$  - quãng đường khuếch tán.

Muốn tạo thành hạt keo thì tốc độ phát triển mầm  $V_2$  phải nhỏ còn tốc độ tạo mầm  $V_1$  phải lớn vì chỉ trong điều kiện đó mới thu được nhiều hạt và kích thước hạt bé.

Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp ngưng kết có thể tiến hành theo những cách sau:

- Ngưng kết trực tiếp.
- Ngưng kết bằng cách thay thế dung môi.
- Ngưng kết bằng cách dùng những phản ứng hóa học.

#### *Ngưng kết trực tiếp*

Vì dụ điều chế sol Hg, ta cho hơi thủy ngân đi qua lớp nước. Bằng cách tương tự ta có thể điều chế sol lưu huỳnh trong nước.

Bằng phương pháp hồ quang điện có thể điều chế sol của một số kim loại quý như vàng, bạc, bạch kim,...

Trong phương pháp hồ quang điện có 2 quá trình:

- Bốc hơi kim loại dưới tác dụng của hồ quang điện. Hồ quang điện thu được bằng cách nối 2 điện cực với 1 nguồn điện một chiều có cường độ từ 5 – 10 A và thế hiệu từ 30 – 100 V. Hai điện cực được nhúng trong môi trường phân tán, bên ngoài có hỗn hợp làm lạnh.

- Quá trình thứ hai là quá trình hơi kim loại ngưng kết lại thành sol, chất ổn hóa là oxyt kim loại được tạo thành trong quá trình tương tác giữa kim loại với không khí ở nhiệt độ cao.

Nhưng thông thường muốn cho hệ được bền hơn ta cho thêm vào môi trường phân tán một ít chất điện giải làm chất ổn hóa.

Sol kim loại Na trong benzen thu được bằng bình ngưng kết. Hơi kim loại Na và benzen bốc lên gặp lạnh ngưng kết thành hạt nhỏ rơi xuống tạo thành dung dịch keo.

➤ **Ngưng kết bằng cách thay thế dung môi**

Phương pháp này được tiến hành trên cơ sở hòa tan chất phân tán trong dung môi tương ứng có chất ổn hóa; sau đó trộn lẫn dung dịch thu được với dung môi khác (làm môi trường phân tán cho chất trên) không hòa tan chất ban đầu. Sau khi khuấy đều ta thu được dung dịch keo. Bằng phương pháp này ta thu được dung dịch keo Colophan hoặc lưu huỳnh trong nước.

Trong bào chế, bằng phương pháp này ta bào chế một số thuốc. Ví dụ như pha chế dung dịch long não:

|                 |        |
|-----------------|--------|
| Long não        | 2,0 g  |
| Nước cất vừa đủ | 1000 g |

Cách pha chế: nghiền long não trong một ít cồn, sau đó trộn với nước.

➤ **Ngưng kết bằng cách dùng những phản ứng hóa học**

Ở đây, ta cần lưu ý không phải bất kỳ trong điều kiện nào cũng thu được dung dịch keo. Dung dịch keo chỉ thu được trong điều kiện nồng độ nhất định của những chất tham gia phản ứng. Nếu nồng độ của chất tham gia đủ nhỏ ta thu được dung dịch keo. Khi nồng độ lớn cho ta tủa, ở điều kiện nồng độ quá đậm đặc, sự ngưng kết sẽ dẫn đến hình thành các hệ gel.

Ví dụ trong phản ứng tạo thành keo xanh phở:



Nếu nồng độ của hai dung dịch đậm đặc thì tạo thành gel. Pha loãng dung dịch đậm đặc trên ra 10 lần sẽ thu được tủa không có khả năng tạo thành sol. Cuối cùng, 2 dung dịch đều loãng thì thu được dung dịch keo xanh phở bền vững.

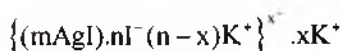
Ngoài yếu tố nồng độ, ta cần phải chú ý đến một số điều kiện khác như sự khuấy trộn, nhiệt độ,...

Bằng phản ứng trao đổi ta thu được dung dịch keo, ví dụ như keo AgI:

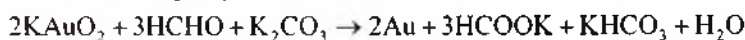


Dung dịch thu được keo bền vững trong điều kiện có thừa  $\text{AgNO}_3$  hoặc  $\text{KI}$ , trong đó lượng chất thừa sẽ là chất ổn hóa

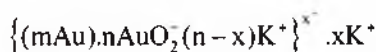
Mixel của keo  $\text{AgI}$  trong điều kiện thừa  $\text{KI}$ :



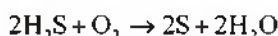
Sol vàng có thể thu được bằng phản ứng khử aurat kali bởi fomaldehyd:



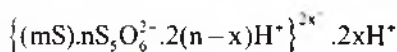
dung dịch keo thu được có màu đỏ, chất ổn hóa là aurat kali. Cấu tạo mixel có dạng:



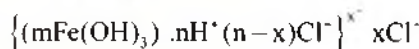
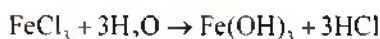
Dung dịch keo lưu huỳnh trong nước được điều chế theo phản ứng:



Chất ổn hóa là  $\text{H}_2\text{S}_5\text{O}_6$  được tạo thành trong quá trình oxi hóa  $\text{H}_2\text{S}$ . Mixel của sol lưu huỳnh có dạng:



Chúng ta có thể dùng phản ứng thủy phân để điều chế dung dịch keo của một số hydroxyt kim loại. Ví dụ như sol hydroxyt sắt (III) được điều chế bằng cách thủy phân dung dịch muối  $\text{FeCl}_3$ :



Dung dịch sol hydroxyt sắt (III) có màu đỏ thẫm.

Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp ngưng kết hay được dùng hơn ngưng kết bằng cách thay thế dung môi và dùng các phản ứng hóa học.

### ➤ Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp phân tán

Để điều chế dung dịch keo bằng phương pháp phân tán phải tốn một công cơ học để nghiền, tán những vật rắn hoặc chất lỏng có kích thước lớn thành những hạt có kích thước bé.

Quá trình phân tán khác quá trình hòa tan ở chỗ, quá trình phân tán không phải là quá trình tự diễn biến, muốn tiến hành được quá trình phân tán người ta phải tốn một công cơ học tác dụng từ ngoài vào để nghiền tán, công ấy lớn hay nhỏ phụ thuộc vào mức độ phân tán của hạt có nghĩa là tỉ lệ thuận với diện tích bề mặt được tạo thành. Ta có công thức:

$$A = H.S \quad (6)$$

Ở đây, H - công cần thiết để tạo nên một đơn vị diện tích bề mặt;

S - tổng diện tích bề mặt.

Thực tế, trong thiên nhiên ta gặp rất nhiều hiện tượng của quá trình nghiền tán, ví dụ như sóng vỗ vào bờ, nước chảy, gió thổi, ... trong đó có sinh ra một công lớn, công này dùng để nghiền tán, bào mòn đất đá, cát bụi thành những hạt nhỏ.

Đối với những chất kém bền vững như nhựa, lưu huỳnh, than chì và một số kim loại nhẹ có thể phân tán bằng siêu âm cao tần.

Đã có những máy nghiền tán chuyên môn có thể thu được hệ với kích thước hạt nhỏ. Ta có thể nêu một vài ví dụ dung dịch keo thu được tạo thành bằng phương pháp phân tán như nghiền than thật kĩ trong cối sứ hoặc các oxít kim loại trong bào chế bằng phương pháp này ta thu được một số thuốc như bitmut nitrat kiềm, magie sunfat và magie bicacbonat với công dụng nhuận tràng, tẩy nhẹ.

### ➤ Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp pepti hóa

Pepti hóa là quá trình chuyển tủa keo hay gel thành dung dịch keo.

Quá trình pepti hóa khác quá trình phân tán ở chỗ không cần tốn một công cơ học nào để nghiền tán mà cần một lượng chất pepti hóa. Theo quan điểm của Beckopox, quá trình pepti hóa không làm thay đổi kích thước hạt

keo. Pepti hóa là quá trình ngược của quá trình keo tụ, pepti hóa có thể xảy ra trong quá trình rửa tủa hay dưới tác dụng của chất điện giải.

Quá trình pepti hóa xảy ra được là do những ion keo tụ bị đẩy ra khỏi tủa keo hay do sự hấp phụ những phân tử, ion của chất pepti hóa tạo thành lớp điện kép hay lớp solvat hóa quanh hạt keo, nhờ đó mà hạt keo bị đẩy rời nhau ra. Dưới tác dụng của chuyển động nhiệt và chuyển động Brown các hạt keo lại được phân bố đều trong môi trường phân tán để tạo thành dung dịch keo trở lại.

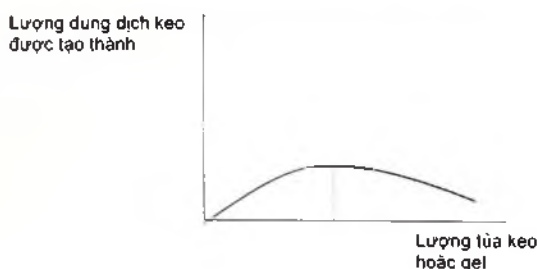
Quá trình pepti hóa xảy ra với tốc độ xác định và giảm dần theo thời gian. Tốc độ quá trình pepti hóa phụ thuộc vào một số yếu tố sau:

- Nhiệt độ: Khi nhiệt độ tăng, quá trình pepti hóa tăng.

- Sự khuấy trộn: Khi hệ được trộn đều, chất phân tán xen kẽ vào giữa các tủa keo dễ dàng hơn, tạo điều kiện thuận lợi cho việc tách các hạt keo ra khỏi nhau.

- Lượng dung dịch keo được tạo thành trong quá trình pepti hóa phụ thuộc vào lượng tủa keo hoặc gel và lượng chất pepti hóa. Sự phụ thuộc đó được tóm tắt trong quy luật phá tủa của Ocvanda - Buxar. Nội dung của quy tắc đó được tóm tắt trong hai điểm sau:

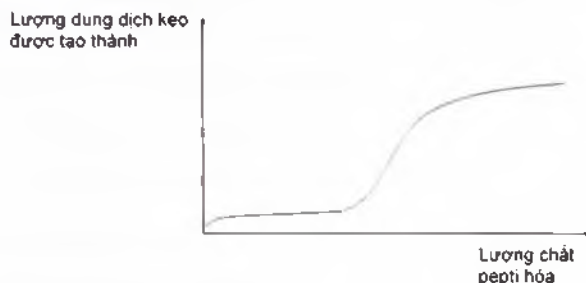
1. Khi lượng chất pepti hóa không đổi, lượng dung dịch keo được tạo thành tăng khi lượng tủa keo hoặc gel tăng, tăng đến giá trị cực đại rồi sau đó giảm. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc đó có dạng hình 1.2.



**Hình 1.2.** Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc lượng dung dịch keo được tạo thành vào lượng tủa keo hoặc gel.



2. Với lượng tủa keo hoặc gel nhất định khi lượng chất pepti hóa tăng, lượng dung dịch keo được tạo thành cũng tăng và tăng tới một giá trị tới hạn nào đó thì quá trình pepti hóa không phụ thuộc vào lượng chất pepti hóa nữa, đồ thị có dạng hình 1.3.



**Hình 1.3.** Đồ thị diễn sự phụ thuộc lượng dung dịch keo được tạo thành vào lượng chất pepti hóa.

Có thể phân biệt 4 loại pepti hóa sau:

- Pepti hóa bằng cách rửa tủa.
- Pepti hóa bằng chất điện giải.
- Pepti hóa bằng chất hoạt động bề mặt.
- Pepti hóa bằng cách dùng các phản ứng hóa học.

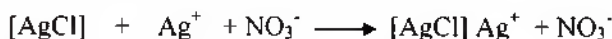
Pepti hóa bằng cách rửa tủa thường gặp trong hóa phân tích. Khi dùng nước để rửa tủa, ta thấy có hiện tượng tủa bị tan dần, lọt qua phễu lọc thành dung dịch keo. Hiện tượng đó được giải thích như sau: khi rửa tủa, chất điện giải làm chất keo tụ (có thể là một trong những chất tham gia phản ứng tạo tủa) bị đẩy ra khỏi tủa, kết quả là lớp điện tích kép được khôi phục, lực đẩy giữa các hạt tăng lên, dưới tác dụng của chuyển động nhiệt chúng tách rời nhau ra tạo thành dung dịch keo.

Mức độ pepti hóa (thông qua số lần rửa tủa) phụ thuộc vào hóa trị của ion gây keo tụ. Ví dụ quá trình pepti hóa tủa keo  $\text{Mo}_2\text{O}_5$  thu được trong quá trình keo tụ bằng những chất điện giải khác nhau được chỉ ra ở bảng dưới đây:

| Chất điện giải gây keo tụ    | Số lần rửa tủa                    |
|------------------------------|-----------------------------------|
| $\text{NaCl}$                | Pepti hóa hoàn toàn sau 1 lần rửa |
| $\text{NH}_4\text{Cl}$       | Pepti hóa hoàn toàn sau 2 lần rửa |
| $\text{BaCl}_2$              | Pepti hóa hoàn toàn sau 7 lần rửa |
| $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ | Pepti hóa hoàn toàn sau 7 lần rửa |

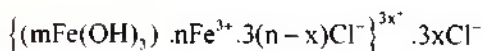
Từ kết quả trên cho thấy rằng, hóa trị của ion gây keo tụ càng lớn, tủa keo càng khó bị pepti hóa vì lực hút giữa tủa và ion càng lớn nên ion khó bị tách ra khỏi tủa trong quá trình rửa tủa.

Đối với những tủa có cấu tạo tinh thể, sự pepti hóa được tiến hành bằng chất điện giải. Ví dụ như pepti hóa  $\text{AgCl}$  bằng dung dịch muối  $\text{AgNO}_3$  hoặc  $\text{KCl}$ :



Trong đó, ion  $\text{Ag}^+$  bị hấp phụ lên trên bề mặt của  $\text{AgCl}$ .

Pepti hóa tủa keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  bằng dung dịch  $\text{FeCl}_3$ , ta sẽ thu được dung dịch keo, mixel của hạt keo có dạng:



Chất hoạt động bề mặt tốt nhất thường được dùng để pepti hóa là những hợp chất cao phân tử thân dịch, vì những chất này có khả năng tạo thành lớp ưa dịch quanh hạt keo, làm thay đổi tính chất bề mặt của hạt keo.

### 1.3.2. Tính chế dung dịch keo

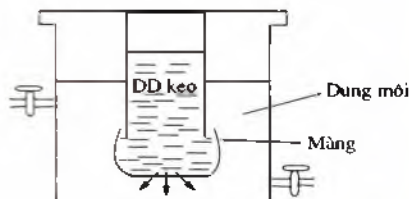
Thường dung dịch keo dù được điều chế bằng phương pháp nào cũng có chứa những tạp chất. Những tạp chất ấy có thể là những chất điện giải được tạo thành trong phản ứng, có thể là lượng thừa của chất ổn hóa và cũng

có thể là chất lạ khác. Chính những tạp chất ấy tác dụng trực tiếp với hạt keo, làm giảm độ bền vững của hệ keo. Ví dụ như, khi điều chế dung dịch keo  $\text{AgCl}$  bằng phản ứng trao đổi giữa  $\text{AgNO}_3$  và  $\text{KCl}$ , trong dung dịch keo  $\text{AgCl}$  còn có  $\text{KNO}_3$  là sản phẩm của phản ứng. Sự tồn tại của  $\text{KNO}_3$  làm giảm độ bền vững của hệ keo. Vì thế, muốn cho các hệ keo bền vững phải tiến hành tinh chế.

Các phương pháp chính được dùng để tinh chế dung dịch keo là:

- Phương pháp thẩm tích.
- Phương pháp điện thẩm tích.
- Phương pháp siêu lọc.

*Phương pháp thẩm tích* dựa vào khả năng không qua được màng bán thấm của các hạt keo có kích thước lớn, còn những phân tử, ion của chất điện giải có thể thẩm qua màng bán thấm một cách dễ dàng.



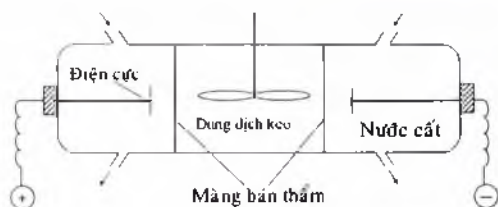
Hình 1.4. Sơ đồ dụng cụ thẩm tích

Sơ đồ dụng cụ thẩm tích được trình bày trên hình 1.4.

Dung dịch đựng trong bình mà đáy là một màng vì lỗ có thể giữ lại các hạt keo hoặc chất cao phân tử trong khi các tạp chất phân tử lượng bé có thể đi qua. Do sự chênh lệch về nồng độ giữa dung môi và dung dịch keo mà tạp chất sẽ thoát ra ngoài theo chiều mũi tên về phía dung môi. Muốn cho sự thẩm tích được tiến hành nhanh chóng thì phải thường xuyên thay mới dung môi, tăng diện tích tiếp xúc của màng bán thấm hay bằng cách tăng nhiệt độ.

Chúng ta cũng cần lưu ý một điểm là nếu quá trình thẩm tích tiến hành trong một thời gian dài thì chẳng những các ion hoặc phân tử của tạp chất bị loại mà có thể những ion hoặc phân tử của chất ổn hóa cũng bị đẩy ra ngoài làm cho hệ trở nên kém bền và dễ bị keo tụ ngay trong quá trình tinh chế.

*Phương pháp điện thẩm tích* là quá trình di chuyển chất điện giải qua màng bán thấm dưới tác dụng của điện trường. Dụng cụ điện thẩm tích thường dùng có cấu tạo như hình vẽ 1.5.



**Hình 1.5.** Dụng cụ điện thẩm tích

Dụng cụ điện thẩm tích gồm 3 ngăn, cách nhau bởi hai màng bán thấm. Ngăn giữa đựng dung dịch keo, hai ngăn bên cạnh đặt 2 điện cực nối với nguồn điện một chiều. Dưới tác dụng của điện trường các ion đi về các điện cực. Ở đây cũng có thể sử dụng màng colodion hoặc xenlophan, nhưng các màng xunlulô có nhược điểm là điện trở cao làm giảm tốc độ thẩm tích, do đó người ta dùng màng chế từ nhựa trao đổi ion. Điện thẩm tích chỉ có hiệu quả khi sol đã được tinh chế sơ bộ bằng thẩm tích, khi có thể sử dụng điện trường mạnh mà không sợ hệ nóng lên nhiều (có thể dẫn tới việc phân hủy các đối tượng sinh học cần tinh chế).

Ngoài 2 phương pháp trên có thể dùng phương pháp siêu lọc tức là lọc qua màng bán thấm dưới tác dụng của áp suất để tinh chế dung dịch keo.

#### 1.4. Ý nghĩa thực tiễn của hóa keo

Hóa keo có ý nghĩa quan trọng trong nhiều ngành khoa học kỹ thuật và trong cuộc sống.

Chẳng hạn trong sinh học, các tế bào bắp thịt và thần kinh, các sợi màng tế bào, gen, dịch tế bào, máu... đều là những hệ keo. Như Zhukov đã nói: con người là "một khối keo biết đi hóa học". Nhờ sự hiểu biết về hóa keo các nhà sinh học sáng tạo hơn trong nghiên cứu và hoạt động thực tiễn.

Quá trình hình thành châu thổ tại các cửa sông đổ ra biển hay sự tạo thành những đồng bằng, những bãi phù sa là kết quả của sự sa lắng và keo tụ. Vì chúng ta biết rằng trong nước sông có chứa những chất mùn màu mỡ có kích thước bằng kích thước của hạt keo. Khi nước sông trộn với nước biển có chứa nhiều chất điện giải, do tác dụng của chất điện giải những hạt lơ lửng trong nước mất độ bền vững, dính lại thành những hạt lớn lắng xuống đáy tạo thành những bãi phù sa rất tốt.

Đối với khoa học vật liệu hóa keo có tầm quan trọng đặc biệt. Trong luyện kim việc đưa thêm một số nguyên tố vào hợp kim, quá trình tôi luyện nhằm tạo ra các cấu trúc vi mô có tính chất mong muốn. Trong kỹ nghệ đồ gốm và vật liệu xây dựng người ta sử dụng cao lanh, đất sét, đó là huyền phù đậm đặc của các aluminosilicat hydrat hóa. Đối với việc chế tạo vật liệu composit như gốm kim loại, việc hiểu biết về hóa keo, về cơ học cấu trúc là rất cần thiết.

Trong công nghệ thuộc da và nhuộm vải,... những hệ keo và những quá trình xảy ra trong dung dịch keo, ví dụ quá trình khuếch tán phẩm nhuộm, chuyển những hạt keo tanh vào vải, vào da sau đó keo tụ lên các sợi.

Trong công nghệ hóa học, chất xúc tác mao quản là những keo rắn. Nhiều quá trình trùng hợp cao phân tử được tiến hành trong nhũ tương.

Trong khai thác dầu mỏ, dung dịch khoan là huyền phù đất sét. Bản thân dầu mỏ là hệ nhũ tương nước trong dầu. Tách nước khỏi dầu là quá trình phá hủy nhũ tương.

Trong công nghệ dược phẩm, hóa keo cũng có nhiều ứng dụng. Chúng ta có một số thuốc ở dạng hỗn dịch và nhũ tương. Thuốc pha chế dưới dạng hỗn dịch có một số ưu điểm. Ví dụ đối với những dược chất rắn không tan được trong dung môi trơ thương phai pha chế dưới dạng thuốc lỏng, thuốc lỏng có những ưu điểm là đưa vào cơ thể bằng nhiều con đường, trẻ con dễ sử dụng.

Thuốc ở dạng hỗn dịch sẽ hạn chế được sự thủy phân, biến chất, che được mùi vị khó chịu, hạn chế được tác dụng gây kích ứng niêm mạc của bộ máy tiêu hóa, làm cho thuốc tác dụng chậm hơn nhưng bền hơn (ví dụ như

penicillin, insulin...); làm cho thuốc chỉ tác dụng tại chỗ, không ngấm sâu vào cơ thể (đối với các muối chỉ để sát trùng), ví dụ hỗn dịch của bismutnitrat kiềm trong nước tiểu hồ, hỗn dịch của natri salixylat và Natri bicarbonat trong nước; một số thuốc được pha chế dưới dạng nhũ dịch, thuốc bôi, thuốc xoa,...

Trong khoa học vũ trụ, những vấn đề về sự hình thành của hệ mặt trời và những hành tinh quanh mặt trời đều có liên quan trực tiếp đến hệ keo. Theo những khái niệm về vũ trụ mới nhất của Keibiara, Yuri, Petrenko, Smit thì mặt trời và những hành tinh như sao chổi được hình thành từ những đám mây khí bụi, đó là những sol khí khổng lồ. Ngày nay người ta đã xác định được kích thước của hạt bụi trong vũ trụ thường khoảng  $3.10^{-5}$  cm, ứng với kích thước của hạt keo điển hình.

Các quy luật của hóa keo chi phối các hiện tượng thời tiết. Mây và sương mù là những đám sol khí lơ lửng trên không, mưa tự nhiên và nhân tạo là kết quả của sự phá hủy sol khí.

Các ví dụ trên cho thấy ý nghĩa và tầm quan trọng của hóa keo đối với hóa học và nhiều ngành khoa học kỹ thuật khác.

---

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

### Câu hỏi:

1. Phân biệt các hệ phân tử, ion (dung dịch thực) và hệ keo.
2. Hãy chứng tỏ rằng kích thước hạt phân tán càng nhỏ thì bề mặt tiếp xúc càng lớn.
3. Bề mặt riêng và độ phân tán? Công thức tính bề mặt riêng theo kích thước hạt?
4. Đặc điểm của hệ phân tán keo?
5. Nguyên tắc các phương pháp điều chế và tinh chế các dung dịch keo?

## Bài tập:

1. Xác định bề mặt riêng, bề mặt tổng và độ phân tán của hệ khi nghiền 1 gam cao lanh thành các hạt:  
a/ Có dạng khối lập phương với độ dài cạnh  $l = 10^{-5}$  m.  
b/ Có dạng dạng hình cầu với đường kính  $d = 0,8 \cdot 10^{-5}$  m.  
Biết khối lượng riêng ( $\rho$ ) của cao lanh bằng  $2,5 \cdot 10^3$  kg/m<sup>3</sup>.
2. Một dung dịch protit X. Bề mặt riêng của protit đó là  $8,24 \cdot 10^4$  m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, khối lượng riêng của hạt là  $\rho = 1,1616$  g.cm<sup>-3</sup>. Tính bán kính trung bình  $r$  của các hạt protit X trong dung dịch?
3. Trong một thể tích của một hệ keo Ag có 0,105 g Ag. Giả sử hạt dạng hình lập phương có độ dài cạnh là  $2 \cdot 10^{-6}$  cm. Hãy tính:  
a/ Số hạt keo và nồng độ mol hạt của hệ.  
b/ Bề mặt di thể của hạt.  
Biết khối lượng riêng của Ag là  $1,05$  g.cm<sup>-3</sup>
4. Một viên bi vàng có đường kính 1 cm được phân tán thành các hạt keo hình cầu có bán kính  $10^{-6}$  cm. Tính tổng diện tích bề mặt các hạt keo.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sứu, Nguyễn Văn Tuế, *Hóa lý*, tập II, NXB Giáo dục, Hà Nội (1999).
- [2] Trần Văn Nhân, *Giáo trình Hóa học chất keo*, Khoa Hóa học, Trường Đại học khoa học tự nhiên Hà Nội, năm 2001.
- [3] Nguyễn Hữu Phú, *Hóa lý - Hóa keo*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
- [4] Phan Xuân Vận (Chủ biên). TS. Nguyễn Tiến Quý, *Giáo trình Hóa keo*, Trường Đại học Nông nghiệp Hà Nội.
- [5] J. Shaw: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London - Boston, 1980.

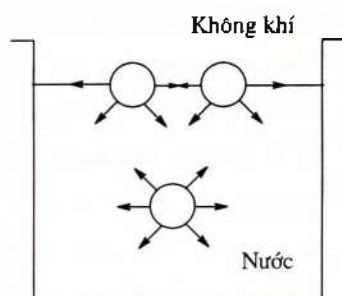


## HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ SỰ HẤP PHỤ

### 2.1. Khái niệm về năng lượng tự do bề mặt và sức căng bề mặt

Trước hết, chúng ta hãy xét năng lượng tự do bề mặt và sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách giữa hai pha lỏng – khí (hình vẽ 2.1).

Như ta đã biết, các phân tử ở trong lòng chất lỏng chịu một lực tác dụng từ những phân tử xung quanh nó, lực này tác dụng theo nhiều phương pháp khác nhau và lực tổng hợp bằng không (vì chúng bị triệt tiêu lẫn nhau). Còn lực tác dụng vào phân tử trên bề mặt phân cách



Hình 2.1. Lực tương tác phân tử trong thể tích và trên bề mặt

tạo ra một lực tổng hợp khác không. Trong trường hợp này, lực tác dụng từ mọi phương không đều nhau, lực tác dụng từ các phân tử chất lỏng lớn hơn lực tác dụng từ chất khí (lực tương tác từ khí không đáng kể so với pha lỏng) do đó các phân tử trên bề mặt có xu hướng bị kéo vào lòng chất lỏng. Chính lực tác dụng đó đã tạo nên trên bề mặt chất lỏng một trường lực và dẫn đến sự sắp xếp các phân tử trên bề mặt theo một cách đặc biệt.

Theo nghiên cứu của Gardi, Langmuir thì thường chúng có sự định hướng. Tất cả những phân tử bề mặt tạo thành một lớp gọi là lớp bề mặt và ứng với một mức năng lượng được gọi là năng lượng tự do bề mặt. Càng tiến sát đến bề mặt phân cách bao nhiêu thì năng lượng tự do đó càng lớn bấy nhiêu.

Công thức để tính năng lượng tự do bề mặt ( $E$ ) là:



$$E = \sigma.S \quad (1)$$

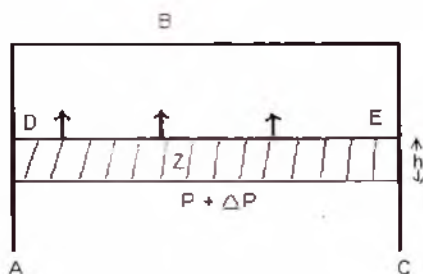
trong đó: S- diện tích bề mặt:

$\sigma$ - sức căng bề mặt.

Đối với hệ phân tán nói chung và dung dịch keo nói riêng, năng lượng tự do bề mặt rất lớn vì kích thước hạt keo nhỏ nên diện tích bề mặt phân cách lớn. Diện tích bề mặt phân cách càng lớn bao nhiêu thì năng lượng tự do bề mặt càng tăng bấy nhiêu.

Sức căng bề mặt  $\sigma$  là một đại lượng đặc trưng cho áp suất nội, có nghĩa là đặc trưng cho lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử. Lực tương tác giữa các phân tử càng lớn sức căng bề mặt càng lớn. Về mặt giá trị, sức căng bề mặt chính là năng lượng tự do của một đơn vị diện tích bề mặt. Do có sự tồn tại năng lượng tự do bề mặt và sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách giữa pha lỏng và pha khí nên các phân tử nằm ở bề mặt có xu hướng bị kéo vào trong lòng làm giảm diện tích bề mặt, điều đó giải thích lý do tại sao giọt chất lỏng như nước, dầu hoặc thủy ngân có dạng hình cầu.

Để hiểu được người ta đã đo năng lượng tự do bề mặt bằng cách nào thì chúng ta xét thí nghiệm sau đây của Dubre:



Dụng cụ thí nghiệm gồm 1 khung dây làm bằng kim loại ABC (hình vẽ), đoạn DE di chuyển lên xuống được. Nhúng khung kim loại vào một dung dịch (dung dịch xà phòng) để tạo thành một màng mỏng. Màng mỏng này có xu hướng giảm diện tích bằng cách kéo DE lên. Do đó muốn giữ màng mỏng ở trạng thái cân bằng và chống lại sự giảm diện tích màng mỏng

ta cần phải tác dụng DE một trọng lượng P nào đó. Đồng thời muốn làm tăng diện tích bề mặt của màng ta phải tăng thêm một lượng  $\Delta P$  nào đó nữa để kéo DE xuống một đoạn h. Như vậy phần bề mặt được tăng thêm là  $\Delta S$ .

$$\Delta S = Z.h \quad (Z \text{ là độ dài của đoạn DE}) \quad (2)$$

Công thức hiện được là  $\Delta F$

$$\Delta F = \Delta P.h \quad (3)$$

Khi cân bằng thì công này bằng năng lượng tự do E, khi đó ta có:

$$\Delta P.h = \Delta S.\sigma \quad (4)$$

$$\Rightarrow \sigma = \frac{\Delta P.h}{\Delta S} = \frac{\Delta P.h}{Z.h} = \frac{\Delta P}{Z} \quad (\text{dyn/cm}) \quad (5)$$

Như vậy, sức căng bề mặt  $\sigma$  là công cần thiết để làm tăng một đơn vị diện tích bề mặt hay để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt. Hoặc có thể hiểu sức căng bề mặt là lực tác dụng lên một đơn vị chiều dài để tách nó ra khỏi bề mặt, thứ nguyên là dyn/cm.

Sức căng bề mặt là kết quả của sự tồn tại áp suất nội tức là lực kéo phân tử vào bên trong lòng chất lỏng. Sức căng bề mặt tỷ lệ với áp suất nội có nghĩa là sự tác dụng tương hỗ giữa các phân tử càng mạnh thì sức căng bề mặt càng lớn.

Trên đây chúng ta vừa xét sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách lỏng – khí (lỏng – hơi) các phân tử khí ở xa nhau, mật độ phân tử loãng cho nên tác dụng tương hỗ giữa các phân tử khí với các phân tử chất lỏng không đáng kể. Bây giờ chúng ta xét sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách lỏng – lỏng.

Khi trên bề mặt chất lỏng thứ nhất tồn tại một lớp chất lỏng thứ hai (hai chất lỏng không trộn lẫn vào nhau) thì dẫn đến sự giảm sức căng bề mặt giữa hai pha vì rằng các phân tử của lớp chất lỏng thứ hai sẽ tác dụng lên các phân tử bề mặt chất lỏng thứ nhất một lực để kéo các phân tử của chất lỏng thứ nhất về phía mình, do đó sức căng bề mặt giảm và năng lượng tự do bề mặt cũng giảm. Độ giảm sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách lỏng – lỏng sẽ lớn nếu như hiệu số độ phân cực giữa hai chất lỏng đó nhỏ, có

nghĩa là đối với những chất lỏng có độ phân cực càng giống nhau thì sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách càng nhỏ. Còn đối với những chất lỏng có độ phân cực giống nhau thì lúc ấy chúng sẽ trộn lẫn hoàn toàn với nhau theo mọi tỷ lệ và tất nhiên sức căng bề mặt của chúng sẽ bằng không.

Đối với những chất lỏng hòa tan hạn chế vào nhau hoặc không hòa tan vào nhau thì sức căng bề mặt trên bề mặt phân cách của chúng bằng hiệu sức căng bề mặt của từng chất lỏng đối với không khí.

$$\sigma_{AB} = \sigma_{A-O} - \sigma_{B-O} \quad (6)$$

trong đó,  $\sigma_{A-O}$  : sức căng bề mặt của chất lỏng A đối với không khí;

$\sigma_{B-O}$  : sức căng bề mặt của chất lỏng B đối với không khí.

Đây chính là quy tắc Antonov.

Khi nhiệt độ tăng thì sức căng bề mặt giảm và ở nhiệt độ tới hạn sức căng bề mặt bằng không (vì ở nhiệt độ tới hạn thì các khí hoặc lỏng trộn lẫn vào nhau hoàn toàn).

Đối với chất lỏng hòa tan hạn chế vào nhau hoặc không hòa tan vào nhau thì phương trình Tomxson có dạng:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{C_2}{C_1} = \frac{2\sigma}{\delta} \left( \frac{1}{R_2} - \frac{1}{R_1} \right) \quad (7)$$

Trên bề mặt phân cách của pha rắn - khí, lỏng - rắn cũng tồn tại sức căng bề mặt, nhưng sức căng bề mặt trên giới hạn của vật rắn phức tạp hơn nhiều. Vì như ta đã biết, vật rắn có cấu tạo tinh thể, ở các nút mạng lưới tinh thể có những phân tử hoặc ion. Ở trạng thái cân bằng, tinh thể có cấu tạo đa mặt, bề mặt của vật rắn không đồng nhất nên sức căng bề mặt của từng mặt cũng không giống nhau. Ví dụ:

|           | Hình khối              | Hình tám mặt              |
|-----------|------------------------|---------------------------|
| Na        | 180 ec/cm <sup>2</sup> | 872 ec/cm <sup>2</sup>    |
| Kim cương | 39 ec/cm <sup>2</sup>  | 11.800 ec/cm <sup>2</sup> |

Trên bề mặt phân cách giữa ba pha, sức căng bề mặt còn phức tạp hơn nhiều và liên quan đến sự thấm ướt. Nếu lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng với các phân tử chất rắn lớn hơn lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng với nhau thì chất lỏng sẽ chảy loang trên bề mặt chất rắn, tạo ra sự thấm ướt, ví dụ như nước và thủy tinh. Nếu lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng với nhau mạnh hơn lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng với chất rắn thì sẽ không có sự thấm ướt và chất lỏng sẽ tụ lại thành giọt, ví dụ thủy ngân trên bề mặt thủy tinh. Còn nếu hai lực tương tác không khác nhau mấy, thì sẽ xảy ra sự thấm ướt không hoàn toàn.

Như vậy sự thấm ướt của chất lỏng trên bề mặt vật rắn xảy ra hay không là do tương quan giữa sức căng bề mặt giữa các pha gây nên. Khả năng thấm ướt của một chất được đặc trưng bởi góc thấm ướt  $\theta$ . Góc thấm ướt  $\theta$  là một hằng số đối với một hệ xác định. Dựa vào việc đo góc thấm ướt ta có thể kiểm tra độ sạch của bề mặt.

Góc thấm ướt  $\theta$  của nước trên một số bề mặt rắn được trình bày trong bảng 2.1.

**Bảng 2.1** Góc thấm ướt ( $\theta$ ) của nước trên một số bề mặt rắn

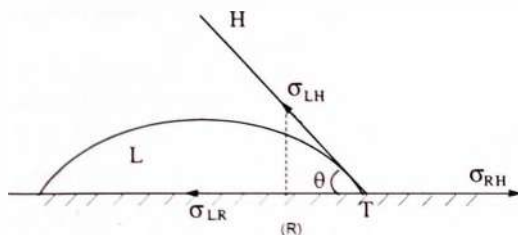
| Bề mặt rắn        | Thạch anh | Malakhit | Galenit | Than chì | Lưu huỳnh |
|-------------------|-----------|----------|---------|----------|-----------|
| Góc thấm ướt (độ) | 0         | 17       | 47      | 55-60    | 78        |

Hình 2.2 biểu diễn mặt cắt của một giọt chất lỏng (L) trên bề mặt chất rắn (R), hơi (H). Góc  $\theta$  tạo bởi đường tiếp tuyến với bề mặt chất lỏng tại điểm tiếp xúc T với bề mặt chất rắn, lấy về phía chất lỏng, được gọi là góc thấm ướt. Tại điểm tiếp xúc giữa 3 pha có 3 lực tác dụng, đó là các sức căng bề mặt  $\sigma$  giữa các cặp pha tương ứng.

Góc thấm ướt trên bề mặt phân cách giữa ba pha rắn – lỏng – hơi được tính theo phương trình:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{LR} - \sigma_{RH}}{\sigma_{LH}}$$

Đại lượng  $\cos\theta$  được gọi là *hệ số thấm ướt*, có thể nhận các giá trị từ  $+1 \div -1$ .



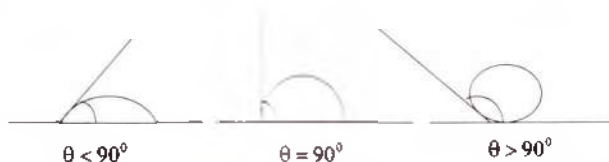
**Hình 2.2.** Mặt cắt giọt chất lỏng trên bề mặt chất rắn.

Nếu  $\theta = 0$ ,  $\cos\theta = 1$ , ta có sự thấm ướt hoàn toàn.

Nếu  $\theta = 180^\circ$ ,  $\cos\theta = -1$ , không có sự thấm ướt.

Nếu  $0 < \theta < 180^\circ$ , ta có sự thấm ướt không hoàn toàn.

Hình vẽ dưới đây biểu diễn những trường hợp khác nhau của sự thấm ướt không hoàn toàn.



Nói chung những chất lỏng có sức căng bề mặt càng nhỏ, khả năng thấm ướt của chúng càng lớn. Ví dụ, cacbua hydro có sức căng bề mặt trong khoảng từ 20 - 30 ec/cm<sup>2</sup>, có khả năng thấm ướt hầu hết mọi bề mặt. Nước có sức căng bề mặt  $\sigma = 72,7$  ec/cm<sup>2</sup>, chỉ có khả năng thấm ướt một số bề mặt, thủy ngân có sức căng bề mặt  $\sigma = 471$  ec/cm<sup>2</sup>, chỉ thấm ướt một số kim loại.

Hiện tượng thấm ướt có ý nghĩa rất lớn trong kỹ thuật, ví dụ như trong kỹ nghệ dệt, nhuộm, tẩy trắng, trong việc sử dụng các thuốc trừ sâu, thuốc diệt ký sinh trùng, kỹ nghệ in... Đặc biệt, trong việc khai thác kim loại quý, người ta thường dựa vào hiện tượng thấm ướt chọn lọc để đãi kim loại quý. Đó là phương pháp đãi nổi.

Nói tóm lại, trên bề mặt phân cách giữa các pha khác nhau đều tồn tại sức căng bề mặt và năng lượng tự do bề mặt. Năng lượng tự do bề mặt phụ thuộc vào sức căng bề mặt và diện tích bề mặt.

Đối với hệ keo – hệ có độ phân tán cao, giá trị năng lượng tự do bề mặt lớn vì tổng diện tích bề mặt phân cách trong hệ keo bao gồm bề mặt phân cách giữa các hạt chất phân tán với môi trường phân tán, bề mặt phân cách giữa sol và không khí. Vì hệ keo có giá trị năng lượng tự do bề mặt lớn, nên theo quan điểm nhiệt động học hệ keo là hệ không bền vững.

Có 2 quá trình độc lập tự diễn biến xảy ra dẫn đến giảm năng lượng tự do bề mặt đó là quá trình hấp phụ và quá trình keo tụ. Quá trình hấp phụ dẫn đến sự giảm sức căng bề mặt, còn quá trình keo tụ dẫn đến sự giảm diện tích bề mặt.

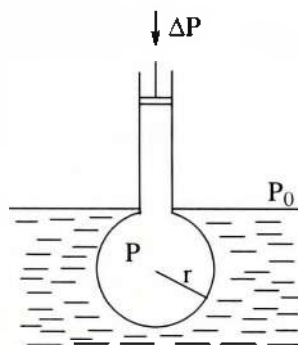
## 2.2. Hiện tượng mao quản

### 2.2.1. Áp suất hơi trên mặt cong lõm

Ta hãy làm một thí nghiệm tương tự sau đây. Giả thiết có một bọt khí hình cầu bán kính  $r$ , diện tích

$$S = 4\pi r^2, \text{ thể tích } V = \frac{4\pi r^3}{3} \text{ nằm sát}$$

mặt nước như sơ đồ hình vẽ 2.3. Áp suất hơi trên mặt phẳng là  $P_0$ , trên mặt cong lõm là  $P$ . Dưới tác dụng của sức căng bề mặt diện tích bề mặt của bọt khí sẽ giảm và sẽ bằng không (bọt tự biến mất). Muốn cho bọt tồn tại phải tác động lên mặt cong một áp lực  $dP$ .



**Hình 2.3.** Bọt khí hình cầu sát mặt nước

Giả thiết bọt khí hơi giãn ra, nếu giá số của bán kính là  $dr$  thì giá số của  $S$  và  $V$  sẽ là:

$$dS = (4\pi r^2)' = 8\pi r dr$$

$$dV = d\left(\frac{4}{3}\pi r^3\right) = 4\pi r^2 dr$$

Công tiêu tốn để hình thành bề mặt  $\Delta S$  sẽ là:

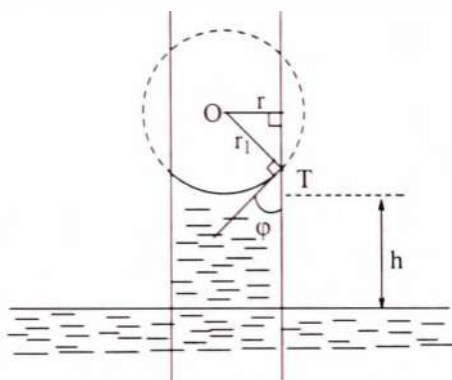
$$A = \sigma \cdot dS = dP \cdot dV$$

$$dP = \frac{\sigma \cdot dS}{dV} = \frac{2\sigma}{r} \quad (8)$$

Hệ thức (8) được gọi là phương trình Laplace.

### 2.2.2. Hiện tượng mao dẫn

Khi nhúng một ống mao quản, ví dụ bằng thủy tinh vào nước, do tính thấm ướt của thủy tinh, nước sẽ hình thành một mặt lõm ở trong ống như được mô tả trên hình 2.4.



**Hình 2.4.** Sự dâng lên của chất lỏng trong mao quản

Theo phương trình Laplace (8), áp suất hơi trên mặt lõm thấp hơn trên mặt phẳng, do đó nước bị đẩy lên trong ống cho tới khi trọng lượng cột nước cân bằng với độ chênh lệch về áp suất  $\Delta P$ .

Trên hình 2.4,  $h$  là độ cao cột nước;  $O$  – tâm của mặt lõm (mặt cầu) có bán kính  $r_1$ ;  $r$  – bán kính mao quản;  $T$  – điểm tiếp xúc;  $\varphi$  – góc tạo bởi

đường tiếp tuyến với mặt cầu tại điểm tiếp xúc với thành mao quản được gọi là góc tiếp xúc hay góc thấm ướt.

Vì  $\frac{r}{r_1} = \cos \varphi$ , từ phương trình (8) ta có:

$$dP = \frac{2\sigma \cos \varphi}{r} \quad (9)$$

Vì lực đẩy cột nước lên là  $dP \cdot \pi r^2$  phải cân bằng với trọng lượng cột nước là  $\pi r^2 h d g$  ( $d$  – khối lượng riêng của chất lỏng,  $g$  – gia tốc trọng trường). Ta có:

$$\frac{2\sigma \cos \varphi}{r} \pi r^2 = \pi r h d g$$

Nếu sự thấm ướt là hoàn toàn, ta có  $\varphi = 0$ ,  $\cos \varphi = 1$ . Khi đó ta có:

$$\sigma = \frac{r d g h}{2} \quad (10)$$

hoặc 
$$h = \frac{2\sigma}{r d g} \quad (11)$$

Hệ thức (11) cho thấy độ cao của cột chất lỏng tỷ lệ thuận với sức căng bề mặt và tỷ lệ nghịch với bán kính mao quản.

### 2.2.3. Phương pháp xác định sức căng bề mặt

Có nhiều phương pháp xác định sức căng bề mặt, một trong số đó là phương pháp mao quản dựa trên hệ thức (10).

Người ta dùng một mao quản lần lượt nhúng vào hai chất lỏng khác nhau, trong đó nước là chất lỏng được chọn làm chuẩn ( $n$ ), mà sức căng bề mặt đã biết chính xác; còn chất lỏng thứ hai ( $x$ ) là chất cần đo. Viết hệ thức (10) cho hai chất lỏng  $n$  và  $x$  ta có:

$$\sigma_n = \frac{r d_n g h_n}{2}; \sigma_x = \frac{r d_x g h_x}{2}$$



Chia hai biểu thức này cho nhau ta được:

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_n} = \frac{d_x h_x}{d_n h_n} \quad (12)$$

$\sigma_n$ ,  $d_x$ ,  $d_n$  là các giá trị được xác định chính xác ở các nhiệt độ khác nhau (tra bảng), do đó xác định các độ cao  $h_x$  và  $h_n$  ta tính được  $\sigma_x$  theo hệ thức (12). Sở dĩ, người ta không sử dụng ngay hệ thức (10) vì việc xác định bán kính mao quản thường kém chính xác.

### 2.3. Sự hấp phụ và tính chất của lớp hấp phụ

Ở phần trên, chúng ta đã xét đến hiện tượng xảy ra trên bề mặt của những chất riêng rẽ. Trong thực tế ta hay gặp các dung dịch những chất điện giải, dung dịch những chất không điện giải. Sự tồn tại của những chất hòa tan đã làm phức tạp thêm những hiện tượng xảy ra trên bề mặt phân cách pha.

Trong dung dịch, giá trị sức căng bề mặt phụ thuộc không những chỉ vào bản chất của dung môi mà còn phụ thuộc vào nồng độ, bản chất của chất hòa tan.

Khi hòa tan một chất nào đó vào trong một dung môi, ta có thể thấy ba trường hợp sau đây xảy ra:

1) Chất hòa tan không làm thay đổi sức căng bề mặt:

$$-\frac{d\sigma}{dC} = 0$$

2) Chất hòa tan làm tăng sức căng bề mặt (khi hòa tan các muối vô cơ):

$$-\frac{d\sigma}{dC} < 0$$

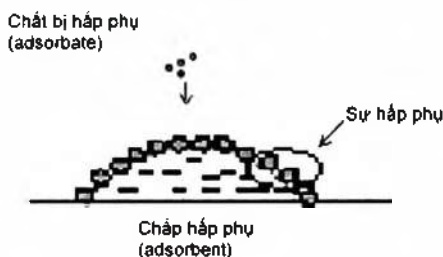
3) Chất hòa tan làm giảm sức căng bề mặt (khi hòa tan một số hợp chất hữu cơ như axit, rượu, xeton... vào nước):

$$-\frac{d\sigma}{dC} > 0$$

Trong trường hợp thứ ba, nồng độ chất tan trên bề mặt phân cách tăng lên.

Từ đó ta có định nghĩa về sự hấp phụ như sau:

- Hấp phụ (adsorption) là sự tích tụ (làm giàu) chất khí hoặc chất hòa tan trên bề mặt phân cách pha. Khí hoặc chất hòa tan gọi là chất bị hấp phụ (adsorbate), còn chất giữ các chất bị hấp phụ gọi là chất hấp phụ (adsorbent). Hay có thể hiểu, hấp phụ là hiện tượng gia tăng nồng độ một cách đáng kể của các chất lên trên bề mặt phân cách pha so với trong pha thể tích.



Quá trình hấp phụ thường được đặc trưng bởi lượng chất bị hấp phụ được giữ lại (tính bằng mol) trên  $1 \text{ cm}^2$  bề mặt chất hấp phụ và được kí hiệu là  $G$  ( $\text{mol}/\text{cm}^2$ ). Trong trường hợp diện tích của bề mặt chất hấp phụ khó xác định thì lượng chất bị hấp phụ được tính tính cho 1 gam chất hấp phụ ( $\text{mol}/\text{gam}$ ).

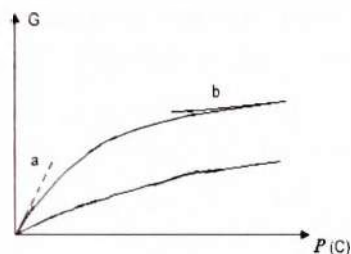
Quá trình hấp phụ có thể xảy ra ở các điều kiện nhiệt độ hoặc áp suất không đổi. Khi đó sự hấp phụ được đặc trưng bởi:

- Sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ  $G$  vào nhiệt độ khi áp suất hoặc nồng độ không đổi:  $G = f(T)$  khi  $p = \text{const}$ , gọi là hấp phụ đẳng áp.

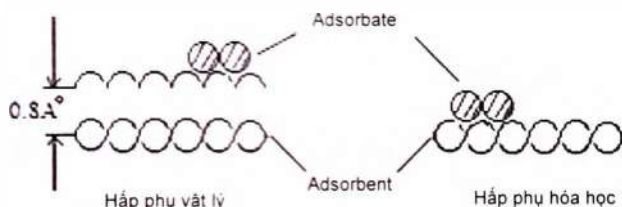
- Sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ  $G$  vào áp suất hoặc nồng độ ở điều kiện nhiệt độ không đổi:  $G = f(C)$ ;  $G = f(P)$  khi  $T = \text{const}$ , gọi là hấp phụ đẳng nhiệt. Hấp phụ đẳng nhiệt là quan trọng nhất.

Đường biểu diễn hấp phụ đẳng nhiệt có dạng như hình bên:

Ta thấy, trên đường hấp phụ đẳng nhiệt có hai đoạn hầu như thẳng. Đoạn (a) biểu thị cho sự hấp phụ giai đoạn đầu khi áp suất hoặc nồng độ thấp, lúc đó lượng chất bị hấp phụ tỷ lệ bậc nhất với áp suất hoặc nồng độ; đoạn (b) hầu như nằm ngang biểu thị quá trình hấp phụ đã đạt tới trạng thái bão hòa.



Tùy theo bản chất của lực hấp phụ mà người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học.



Trong hấp phụ vật lý, lực gây ra hấp phụ là lực phân tử Van der Waals, thường là quá trình thuận nghịch. Trong hấp phụ hóa học, lực gây ra hấp phụ là lực hóa học. Hấp phụ hóa học thường là quá trình không thuận nghịch.

Đối với hấp phụ vật lý, khi nhiệt độ tăng thì chuyển động nhiệt của các phân tử tăng làm tăng sự khuếch tán tức là quá trình khử hấp phụ tăng cho nên sự hấp phụ giảm, còn hấp phụ hóa học thì ngược lại, khi nhiệt độ tăng thì quá trình hấp phụ tăng.

Quá trình hấp phụ thường kèm theo tỏa nhiệt. Lượng nhiệt giải phóng ra trong quá trình hấp phụ được gọi là nhiệt hấp phụ. Trong hấp phụ vật lý, nhiệt hấp phụ nhỏ (khoảng từ 5 – 10 kcal/mol). Còn trong hấp phụ hóa học nhiệt hấp phụ lớn hơn (khoảng từ 10 – 100 kcal/mol).

Ở đây chúng ta cũng cần lưu ý phân biệt giữa hấp phụ và hấp thụ. Hấp phụ là hiện tượng xảy ra trên bề mặt còn hấp thụ dùng để chỉ hiện tượng xảy ra trong lòng chất rắn hoặc lỏng (trong lòng chất hấp phụ).

Có thể phân biệt hai loại nhiệt hấp phụ: nhiệt hấp phụ tích phân và nhiệt hấp phụ vi phân.

Nhiệt hấp phụ tích phân là nhiệt tỏa ra khi hấp phụ một gam chất bị hấp phụ:  $q_i = \frac{q}{m}$

$m$ - lượng chất bị hấp phụ, tính theo gam;

$q$ - lượng nhiệt tỏa ra khi hấp phụ  $m$  gam chất bị hấp phụ.

Nhiệt hấp phụ vi phân là nhiệt tỏa ra khi hấp phụ thêm một mol chất bị hấp phụ:

$$q_v = \frac{dq}{dm}$$

## 2.4. Sự hấp phụ trên giới hạn lỏng – khí (dung dịch – khí), phương trình Gibbs

Khi xét sự hấp phụ ta thường dựa trên khái niệm nhiệt động học và gắn liền sự hấp phụ với sự thay đổi sức căng bề mặt và năng lượng tự do bề mặt.

### 2.4.1. Chất hoạt động bề mặt

Khi hòa tan một chất nào đó vào trong chất lỏng thì sức căng bề mặt của dung dịch sẽ khác với sức căng bề mặt của dung môi. Tùy theo dạng hấp phụ của chất tan trên bề mặt phân cách lỏng – khí mà chia chúng ra làm 2 loại: Chất hoạt động bề mặt và chất không hoạt động bề mặt.

Chất hoạt động bề mặt (HĐBM) có khả năng bị giữ lại trên bề mặt phân cách, có nghĩa là  $G > 0$  – sự hấp phụ dương.

Chất hoạt động bề mặt có những tính chất sau:

- Sức căng bề mặt nhỏ hơn sức căng bề mặt của dung môi, có thể sự hấp phụ dương mới xảy ra.

- Có độ tan tương đối bé, vì nếu không thì nó sẽ có xu hướng rời khỏi bề mặt mà tiến sâu vào trong lòng chất lỏng.

Ví dụ, đối với nước - chất hoạt động bề mặt bao gồm axit béo và muối của nó (xà phòng), axit sunponil và muối của nó, rượu, amin, cao phân tử,...

Cấu tạo phân tử của chất hoạt động bề mặt thường gồm hai phần: phần phân cực và phần không phân cực. Phần phân cực là những nhóm chức có momen lưỡng cực như nhóm:  $-OH$ ,  $-COOH$ ,  $NH_2$ ,  $-SH$ ,  $-CHO$ ... gắn liền với phần không phân cực là gốc hydrocacbon mạch thẳng hay mạch vòng.

Cấu tạo của phân tử chất hoạt động bề mặt:



Chất hoạt động bề mặt thường gặp dưới các dạng: Chất hoạt động bề mặt anion, các ankyt sulfat và sulfonat, các chất hoạt động bề mặt cation và các chất hoạt động bề mặt không ion hóa.

#### *Các chất hoạt động bề mặt anion*

Các xà phòng: các muối kim loại hoặc amin hữu cơ của các monoaxit béo mà mạch hydrocacbon có từ 12 - 18C (ví dụ các axit lauric, pamic, stearic, oleic...).

- Xà phòng kim loại kiềm.
- Xà phòng kim loại không tan: Zn, Mg, Ca, Al.
- Xà phòng amin hữu cơ: là muối của các amin hữu cơ với các axit béo.

Các ankyt sulfat và sunfonat là este của các ancol béo bậc cao (từ 12 - 18C) với axit sulfuric hoặc sulfonic thường được dùng dưới dạng muối Natri.

Các ankyt sulfat hay được dùng là:

- Natricetin sulfat:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}$

- Natrilaurin sulfat:  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{SO}_3\text{Na}\dots$

Các chất hoạt động bề mặt cation thường gặp là các muối amoni bậc bốn, trong đó có một gốc ankyl có từ 8-18C, ba gốc còn lại là các gốc ankyl mạch ngắn, hay dùng nhất là dimetylbenzyl ankyl amoniclorua.

Các chất hoạt động bề mặt không ion

- Các este: este của mono axit béo bậc cao với các polyancol:  $\text{R}-\text{CO}-\text{O}-\text{R}_1$

(R: có từ 12 -18C;  $\text{R}_1$ : poliancol).

Este của các mono axit béo bậc cao với glycol: etylenglycol, propylenglycol...:

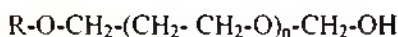


Etylenglycol monostearat:  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$

Propylenglycol monostearat:  $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CHOH}-\text{CH}_3$

Este của các mono axit béo với glyxerol hay este của các mono axit béo với sobitol....

- Các ete: hay được dùng là ete của polyetylenglycol với các mono ancol béo mà mạch hydrocacbon có từ 12 -18C, công thức chung:



Những chất không hoạt động bề mặt là chất có xu hướng rời khỏi bề mặt để đi sâu vào trong lòng dung dịch nên ta có  $G < 0$ , hấp phụ âm. Những chất không hoạt động bề mặt có những tính chất trái ngược với tính chất của chất hoạt động bề mặt.

Ví dụ đối với nước, những chất không hoạt động bề mặt bao gồm tất cả những chất điện giải vô cơ như axit, bazơ và muối. Phân tử của nó không có phần kỵ nước và khi hòa tan thì chúng sẽ phân ly thành các ion có khả năng hydrat hóa cao (solvat hóa). Chú ý là, những ion nào có khả năng

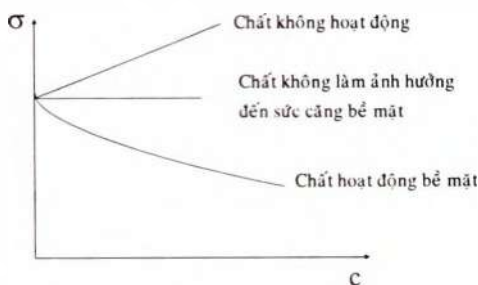
hydrat hóa càng cao, khả năng làm tăng sức căng bề mặt càng lớn. Ví dụ, độ gia tăng sức căng bề mặt biến đổi theo dãy:



Đối với nước, chất không hoạt động bề mặt có thể là một vài chất hữu cơ, trong đó phần không phân cực rất nhỏ hoặc không có, ví dụ như axit foocmic...

Ngoài 2 nhóm chất trên còn có một nhóm chất thứ ba, sự có mặt của nhóm chất này không làm thay đổi sức căng bề mặt của dung môi. Trong dung dịch những chất này sẽ phân bố đều ở lớp bề mặt cũng như ở trong dung dịch, có nghĩa là không có sự hấp phụ ( $G = 0$ ). Những chất như thế có sức căng bề mặt gần bằng sức căng bề mặt của dung môi. Ví dụ đối với nước, đường là chất không hoạt động bề mặt, không làm ảnh hưởng đến sức căng bề mặt của nước.

Sự phụ thuộc của sức căng bề mặt ( $\sigma$ ) theo nồng độ của 3 chất trên được trình bày ở hình 2.5.



**Hình 2.5.** Biểu diễn sự phụ thuộc của sức căng bề mặt ( $\sigma$ ) theo nồng độ

Qua những điều phân tích trên cho thấy đặc tính hoạt động bề mặt của một chất không những phụ thuộc vào bản chất và tính chất của nó mà còn phụ thuộc vào bản chất và tính chất của dung môi.

Như vậy một chất nào đó có thể là chất hoạt động bề mặt của dung môi này nhưng không phải là chất hoạt động bề mặt của dung môi khác.

Ví dụ một chất tan nào đó, đối với dung môi có sức căng bề mặt  $\sigma$  lớn thì nó sẽ là chất hoạt động bề mặt nhưng đối với một dung môi khác có sức căng bề mặt  $\sigma$  nhỏ thì chất tan cũng trở thành chất không hoạt động bề mặt.

## 2.4.2. Phương trình Gibbs

Khi nghiên cứu sự hấp phụ của những chất hoạt động bề mặt trên bề mặt phân cách lỏng, khi năm 1876, Gibbs đã nêu phương trình biểu diễn sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ ( $G$ ) và nồng độ ( $C$ ) của chất tan và sức căng bề mặt ( $\sigma$ ). Phương trình có dạng:

$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \quad (12)$$

Phương trình này được thiết lập trên cơ sở thể đẳng áp đẳng nhiệt và hóa thế. Từ phương trình trên ta rút ra:

- Khi nồng độ tăng mà sức căng bề mặt tăng thì:

$d\sigma/dC > 0 \Rightarrow -d\sigma/dC < 0$ ,  $G < 0$ , ta có hấp phụ âm.

- Khi nồng độ tăng mà sức căng bề mặt giảm thì:

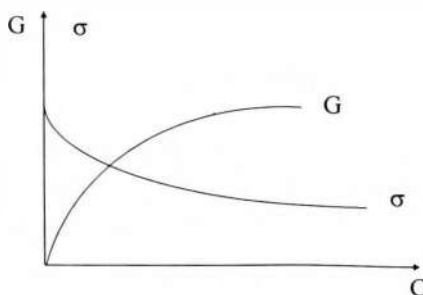
$d\sigma/dC < 0 \Rightarrow -d\sigma/dC > 0$ ,  $G > 0$ , ta có hấp phụ dương.

- Khi nồng độ tăng mà sức căng bề mặt không tăng thì:

$d\sigma/dC = 0 \Rightarrow G = 0 \Rightarrow$  không có hiện tượng hấp phụ xảy ra.

Đại lượng  $-d\sigma/dC$  được gọi là độ hoạt động bề mặt.

Đối với quá trình hấp phụ dương, đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ ( $G$ ) hoặc sức căng bề mặt vào nồng độ ( $C$ ) của chất tan có dạng:





### **2.4.3. Ảnh hưởng của cấu tạo và kích thước chất hoạt động bề mặt đến sự hấp phụ. Quy tắc Traube**

Như chúng ta đã nói ở trên, cấu tạo của chất hoạt động bề mặt gồm 2 phần: phân cực và không phân cực. Phần phân cực có momen phân cực lớn và có khả năng hydrat hóa cao nên nó có ái lực với nước (ưa nước) còn gốc hydrocacbon là phần kỵ nước, nó làm giảm khả năng hòa tan của chất hoạt động bề mặt. Độ dài của gốc hydrocacbon có ảnh hưởng rất lớn đến độ hoạt động bề mặt của phân tử. Đầu tiên là Duclou và sau đó là Traube đã nghiên cứu khả năng làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch đối với dãy đồng đẳng những axit béo no và đã tìm ra quy luật:

- Độ hoạt động bề mặt của chúng trên bề mặt phân cách dung dịch – khí càng lớn khi gốc hydrocacbon càng dài và trung bình cứ tăng một nhóm  $-CH_2$  trong mạch, độ hoạt động bề mặt sẽ tăng lên 3,2 lần.

- Độ hoạt động bề mặt tăng là do khi độ dài của gốc hydrocacbon tăng, khả năng hòa tan của axit béo giảm, chính vì vậy mà các phân tử axit béo có xu hướng nổi lên và được giữ lại trên bề mặt phân cách nên tính hoạt động của bề mặt tăng.

Vì dụ như  $C_3H_7COOH$  có khả năng hòa tan trong nước theo mọi tỷ lệ. Còn  $C_{17}H_{35}COOH$  chỉ tạo dung dịch 4%, đối với những axit khác có phân tử lượng lớn hơn thì khả năng hòa tan của chúng trong nước còn nhỏ hơn nhiều.

Như vậy, có thể rút ra kết luận rằng, để cho phân tử của axit có  $(n + 1)$  nguyên tử cacbon làm giảm sức căng bề mặt của nước giống như phân tử của axit có  $n$  nguyên tử cacbon thì nồng độ của chúng phải theo tỷ lệ 1:3,2. Đó là nội dung của quy tắc Duclou – Traube.

Quy tắc Duclou – Traube đúng không những cho dãy đồng đẳng của axit béo mà còn đúng cho các dãy đồng đẳng khác của rượu, amin, ...

*Chú ý:*

- Quy tắc Traube đúng đúng ở điều kiện nhiệt độ phòng (dưới  $30^\circ C$ ) còn ở nhiệt độ cao thì tỷ số 3.2 sẽ giảm đi và tiến đến 1.

- Quy tắc này chỉ dùng cho những dung dịch có dung môi là nước, còn những dung dịch mà dung môi là chất không phân cực hoặc ít phân cực thì không phù hợp.

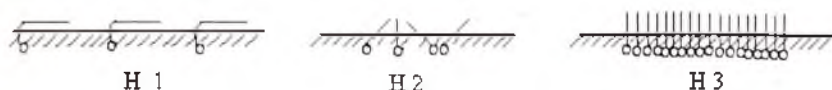
Trên đây chúng ta đã xét sự hấp phụ trên bề mặt phân cách lỏng – khí. Bây giờ chúng ta xét cấu tạo và sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt trên bề mặt phân cách đó. Để hiểu được cấu tạo của lớp hấp phụ, trước hết chúng ta xét hiện tượng tạo thành màng mỏng khi nhỏ lên trên bề mặt của nước vài giọt chất lỏng không hòa tan trong nước.

Như ta đã biết khi nhỏ lên trên bề mặt của nước vài giọt chất lỏng không hòa tan trong nước, ta sẽ thấy xảy ra một trong các hiện tượng sau:

- Chất lỏng sẽ tụ lại thành giọt trên bề mặt của nước nếu lực hút phân tử giữa các phân tử chất lỏng đó lớn hơn lực hút phân tử giữa các phân tử chất lỏng đó với các phân tử nước.

- Chất lỏng sẽ chảy đều tạo thành lớp mỏng đơn phân tử trên bề mặt của nước khi lực hút phân tử giữa các phân tử chất lỏng với nhau nhỏ hơn lực hút phân tử giữa các phân tử chất lỏng đó với nước. Những chất lỏng có khả năng tạo thành lớp mỏng trên bề mặt của nước là những axit béo, rượu và những amin có phân tử lượng cao.

Đối với dung dịch, cấu tạo của màng mỏng trên bề mặt của nước phụ thuộc vào nồng độ của dung dịch. Ở nồng độ loãng, khoảng cách giữa các phân tử lớn, lực tương tác giữa các phân tử nhỏ khi đó các phân tử chất hoạt động bề mặt sẽ được phân tán đều trên bề mặt của nước. Khi định hướng như vậy phần phân cực của chất hoạt động bề mặt (dạng hình cầu) nằm trong nước, còn phần không phân cực (hình que) hướng lên trên không khí (trên mặt nước). Để giảm bớt năng lượng, các hydrocarbon không hướng thẳng góc với bề mặt mà nằm ngang trên bề mặt (Hình 2.6, H1).

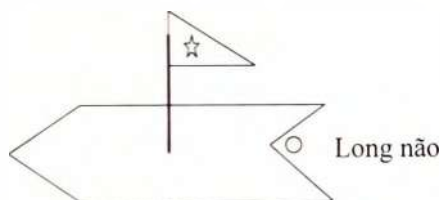


**Hình 2.6.** Sự định hướng các phân tử chất hoạt động bề mặt trên bề mặt trong lớp hấp phụ

Ứng với nồng độ trung bình, mật độ phân tử chất hoạt động bề mặt trong dung dịch sẽ tăng lên, lực tương tác giữa các phân tử cũng tăng lên nên các phân tử sẽ nằm nghiêng tạo với mặt nước một góc nào đó (H.2). Ứng với nồng độ lớn, lực tương tác giữa các phân tử mạnh, các phân tử chất hoạt động bề mặt sẽ định hướng song song với nhau và vuông góc với mặt nước tạo thành một hàng rào phân tử (H.3). Trong trường hợp này, chuyển động của các phân tử rất khó.

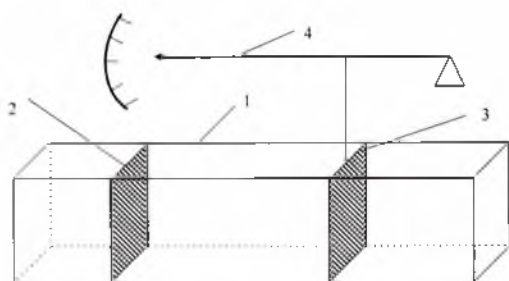
Màng mỏng của chất lỏng được tạo thành trên mặt nước có xu hướng chiếm một diện tích lớn nhất. Nếu dùng vật chắn để giới hạn màng mỏng lại thì vật chắn sẽ chịu một lực tác dụng do áp suất bề mặt gây ra. Lý thuyết và thực nghiệm đã xác định sự tồn tại của lực tác dụng đó.

Thí nghiệm của Devo: làm chiếc thuyền bằng thiếc dát mỏng, gắn một mẩu long não vào đuôi thuyền (như hình vẽ). Thả chiếc thuyền vào chậu đựng nước, thuyền sẽ chạy về phía trước. Sở dĩ thuyền chuyển động được trên mặt nước là nhờ có sự tồn tại lực  $F$ , vì nước có sức căng bề mặt  $\sigma_0 = 72,7 \text{ ec/cm}^2$ , long não là chất hoạt động bề mặt của nước có sức căng bề mặt ( $\sigma$ ) nhỏ hơn sức căng bề mặt của nước, do đó sẽ tạo nên một lớp hấp phụ trên mặt nước. Sự chênh lệch sức căng bề mặt đã tạo ra một lực  $F$  ( $F = \sigma_0 - \sigma$ ) tác dụng vào đuôi thuyền, đẩy thuyền tiến lên phía trước.



Ta hãy xét thêm một thí nghiệm nữa để thấy rõ tác dụng của lực bề mặt. Bình thường, ta không thể chia thủy ngân trong cốc nhỏ ra thành những phần riêng biệt, nhưng sau khi ta rải lên trên bề mặt thủy ngân một ít chất hoạt động bề mặt thì ta đã có thể dùng que để chia thủy ngân ra thành từng phần riêng biệt.

Vấn đề xác định sự phụ thuộc của lực (hay áp suất) bề mặt vào diện tích màng mỏng đã trở thành một phương pháp nghiên cứu lớp bề mặt. Các nhà nghiên cứu đã dùng những dụng cụ đặc biệt gọi là cân bề mặt để xác định áp lực bề mặt. Một trong những dụng cụ hay dùng là cân Langmuir. Cấu tạo của cân Langmuir (hình 2.7) bao gồm một bình đựng nước hình chữ nhật (1), có hai thanh chắn 2 và 3, trên thanh chắn 3 có gắn một cái cân 4.



**Hình 2.7.** Cấu tạo của cân Langmuir

Việc đo áp lực tiến hành như sau: tạo ra trên bề mặt nước một màng mỏng bằng cách nhỏ vài giọt chất lỏng dễ bay hơi có chứa chất hoạt động bề mặt, sau một thời gian chất lỏng sẽ bay hơi hết, chất hoạt động bề mặt rải đều ra tạo thành màng mỏng trên mặt nước. Dịch chuyển vật chắn 2 về gần vật chắn 3 để giảm diện tích màng mỏng, khi đó vật chắn 3 sẽ chịu một áp lực, áp lực bề mặt được đo bằng cân 4. Thay đổi diện tích bề mặt ta cũng sẽ tìm được những giá trị áp suất bề mặt tương ứng.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất bề mặt vào diện tích màng mỏng (hình 2.8, đường (a), đối với axit lauric ( $C_{11}H_{23}COOH$ ); đường (b) - axit miristic ( $C_{13}H_{27}COOH$ )).

Việc xác định sự phụ thuộc của áp suất bề mặt vào diện tích bề mặt giúp ta xác định được mối liên hệ giữa bản chất của chất hoạt động bề mặt với tính chất của màng mỏng. Ngoài ra còn giúp ta xác định được ảnh hưởng của nhiệt độ đến cấu tạo của màng mỏng. Nhiều thí nghiệm đã cho thấy rằng, khi nhiệt độ tăng màng mỏng bị giãn ra nên các phân tử có thể chuyển động tự do trên bề mặt.

## 2.5. Sự hấp phụ trên bề mặt vật rắn

Ở phần trên chúng ta đã xét đến sự hấp phụ của chất hòa tan trên bề mặt phân cách dung dịch - khí. Ở đây chúng ta xét đến quá trình hấp phụ trên bề mặt vật rắn.

Khi so sánh bề mặt của chất lỏng và vật rắn, chúng ta thấy có sự khác nhau: bề mặt

chất lỏng là bề mặt đồng nhất, có nghĩa là tính chất ở mọi điểm trên bề mặt là giống nhau. Trong khi đó, bề mặt vật rắn là bề mặt không đồng nhất, vị trí sắp xếp của từng nguyên tử, ion là cố định và có cấu tạo phức tạp hơn. Do đó việc nghiên cứu quá trình hấp phụ trên bề mặt vật rắn có ý nghĩa lý thuyết rất lớn. Ngoài ra hấp phụ trên bề mặt vật rắn còn có ý nghĩa thực tiễn vì hầu hết những chất hấp phụ, chất xúc tác dùng trong công nghiệp, trong các ngành hóa học đều ở trạng thái rắn. Những chất hấp phụ mà chúng ta thường dùng là than củi, silicagel, silicat tự nhiên, oxyt kim loại và cả một số kim loại...

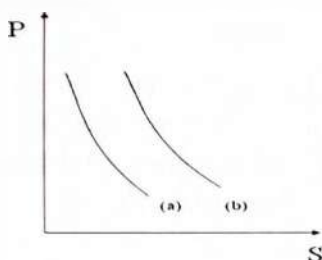
Chúng ta cần phải phân biệt 2 trường hợp:

- Hấp phụ của khí trên bề mặt vật rắn
- Hấp phụ của chất tan trên bề mặt phân cách vật rắn – dung dịch.

Trong hai trường hợp trên ta thấy hấp phụ khí trên bề mặt vật rắn là đơn giản hơn. Để cụ thể hơn chúng ta xét từng trường hợp:

### 2.5.1. Sự hấp phụ của khí trên bề mặt vật rắn

Trong thực tế cũng như trong cuộc sống, ta thường gặp sự hấp phụ của khí (hơi) trên bề mặt của than.



Hình 2.8. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất bề mặt vào diện tích màng mỏng

Năm 1777, Phanton đã làm thí nghiệm sự hấp phụ của khí trên than. Kết quả cho ta thấy rằng trong thời gian đầu thì nhiệt hấp phụ tỏa ra lớn hơn so với thời gian cuối.

Ví dụ, khi hấp phụ khí  $O_2$  trên than, nhiệt hấp phụ giảm từ 220 kcal/mol xuống còn khoảng từ 40 – 50 kcal/mol. Còn khi hấp phụ  $O_2$  trên Pt nhiệt hấp phụ giảm từ 161 kcal/mol xuống 104 kcal/mol; khi hấp phụ  $H_2$  trên vonfram nhiệt hấp phụ giảm từ 34,2 kcal/mol xuống còn 17,5 kcal/mol...

Điều đó được giải thích rằng, ban đầu sự hấp phụ xảy ra trên những vị trí hoạt động hơn. Trong khi nghiên cứu về sự “nhiễm độc” của chất xúc tác ta thấy rằng, lớp hấp phụ không chiếm toàn bộ bề mặt chất xúc tác mà chỉ chiếm 1 phần diện tích bề mặt. Như vậy quá trình hấp phụ chỉ xảy ra trên những trung tâm hoạt động mà thôi.

Sự hấp phụ của khí trên bề mặt vật rắn phụ thuộc vào bản chất, tính chất và trạng thái vật lý của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

Những chất vô định hình, có độ xốp cao thì có khả năng hấp phụ tốt hơn những chất tinh thể. Bề mặt chất hấp phụ càng lớn thì quá trình hấp phụ càng thuận lợi. Muốn thế ta phải nghiền tán nhỏ chất hấp phụ rắn để tạo những hạt có kích thước nhỏ và chế tạo các vật liệu có cấu trúc mao quản.

Đối với những chất hơi (khí) bị hấp phụ thì những khí nào có khả năng bị nén tốt (dễ bị nén) thì càng dễ bị hấp phụ.

Những nghiên cứu về lý thuyết và thực nghiệm đòi hỏi phải có phương trình toán học để biểu diễn sự tương quan giữa lượng chất bị hấp phụ vào áp suất (nồng độ) chất bị hấp phụ. Năm 1894, Freundlich đã đưa ra phương trình thực nghiệm:

$$G = \frac{x}{m} = K.P^n \quad (13)$$

trong đó: x- lượng chất bị hấp phụ;

m- lượng chất hấp phụ.

P- áp suất hơi cân bằng của chất bị hấp phụ;

K,  $1/n$ - những hằng số thực nghiệm (hằng số Freundlich).

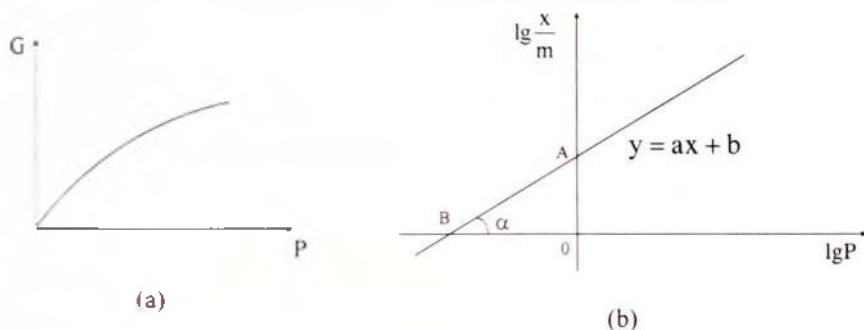
Lấy logarit 2 vế (13) ta được:

$$\lg(x/m) = \lg K + (1/n)\lg P \quad (14)$$

Phương trình trên được dùng rất tiện lợi và cho kết quả tốt đối với khí ở áp suất không lớn lắm.

Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc  $x/m$  theo P hay  $\lg(x/m)$  theo  $\lg P$  có dạng (hình vẽ 2.9).

Từ hình 2.9 (a), ta nhận thấy rằng, sự hấp phụ xảy ra không giới hạn, đồ thị có dạng đi lên, trong khi đó lý thuyết và thực nghiệm cho thấy rằng quá trình hấp phụ xảy ra có giới hạn khi đạt tới trạng thái hấp phụ bão hòa. Đây là một nhược điểm của phương trình này. Trên hình 2.9 (b), đồ thị biểu diễn  $\lg(x/m)$  theo  $\lg P$  là một đường thẳng. Giá trị của K và n có thể được tính từ đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc giữa  $\lg(x/m)$  và  $\lg P$  bằng phương pháp hồi quy tuyến tính từ các số liệu thực nghiệm.



Hình 2.9. Đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc G theo P hình (a) và  $\lg(x/m)$  theo  $\lg P$  hình (b)



### 2.5.2. Hấp phụ trên bề mặt vật rắn – dung dịch

Đây là sự hấp phụ quan trọng nhất đối với hóa học chất keo vì nó gắn liền với nhiều vấn đề của hóa keo: sự tạo thành, độ bền vững và sự keo tụ,...

Người ta phân biệt hấp phụ phân tử và hấp phụ ion

#### a. Hấp phụ phân tử

Quá trình hấp phụ phân tử chất tan trên bề mặt vật rắn cũng giống như trường hợp hấp phụ của khí trên bề mặt vật rắn và phương trình dùng cho trường hợp hấp phụ khí đều được dùng cho trường hợp hấp phụ chất tan nhưng quá trình hấp phụ chất tan trên bề mặt vật rắn phức tạp hơn nhiều vì ngoài việc hấp phụ chất tan còn có thể hấp phụ cả dung môi nữa. Ví dụ: Sự hấp phụ của axit axetic trên than hoạt tính.

Người ta thường tính lượng chất hấp phụ theo phương trình sau:

$$G = \frac{C^0 - C}{m} \cdot V \cdot 1000, \text{ mmol/g} \quad (15)$$

trong đó:  $C^0$  - nồng độ ban đầu của chất bị hấp phụ, mmol/l;

$C$  - nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ, mmol/l;

$V$  - thể tích dung dịch, ml;

$m$  - lượng chất hấp phụ, g.

Sự phụ thuộc của lượng chất bị hấp phụ vào nồng độ có thể biểu diễn bằng phương trình của Freundlich:

$$G = \frac{x}{m} = K \cdot C^{\frac{1}{n}} \quad (16)$$

Sự hấp phụ phụ thuộc vào nhiều yếu tố:

#### 1/ Ảnh hưởng của môi trường

Chúng ta biết giữa chất tan và dung môi thường có sự hấp phụ cạnh tranh. Khi nồng độ chất tan còn nhỏ thì sự hấp phụ của phân tử chất hòa tan sẽ tốt hơn và ngược lại. Về mặt nhiệt động học, ta thấy nếu sức căng bề mặt



của môi trường càng cao thì khả năng hấp phụ của môi trường càng nhỏ và ngược lại chất tan có thể bị hấp phụ tốt hơn. Ta có thể thấy rõ điều đó khi nghiên cứu sự hấp phụ hydrocacbon trong dung môi là nước. Nếu đối với chất hấp phụ rắn, nước có sức căng bề mặt lớn hơn chất tan thì hydrocacbon sẽ được hấp phụ tốt hơn.

Tuy nhiên cũng cần lưu ý rằng, điều kiện (giá trị) về sức căng bề mặt chưa đủ để quyết định khả năng hấp phụ vì có những chất như axit béo, chúng có sức căng bề mặt rất gần nhau nhưng khả năng hấp phụ lại rất khác nhau.

## 2/ Ảnh hưởng của tính chất chất hấp phụ

Bản chất và tính chất của chất hấp phụ có ảnh hưởng lớn đến sự hấp phụ. Có thể nhận thấy rằng, chất hấp phụ không phân cực hấp phụ tốt chất không phân cực, còn những chất phân cực hấp phụ tốt chất phân cực.

Chất hấp phụ có độ xốp (cấu trúc mao quản) càng cao thì khả năng hấp phụ của nó càng tốt.

## 3/ Ảnh hưởng của bản chất và tính chất của chất bị hấp phụ

Về mặt này ta có thể nêu quy tắc về sự cân bằng độ phân cực Rebinderes. Theo quy tắc này chất C có thể bị hấp phụ lên bề mặt phân cách của 2 chất A và B nếu như sự có mặt của chất C làm cho sự chênh lệch về độ phân cực của 2 chất A và B không còn nữa. Nói một cách khác sự hấp phụ sẽ xảy ra nếu như độ phân cực của chất C được đặc trưng bởi hằng số điện môi nằm giữa giá trị hằng số điện môi của chất A và B nghĩa là  $A < C < B$  hay  $\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B$ .

Ví dụ trên giới hạn phân cách giữa nước ( $\epsilon = 81$ ), toluen ( $\epsilon = 2,4$ ) thì anilin ( $\epsilon = 7,3$ ) sẽ là chất hoạt động bề mặt và bị hấp phụ trên bề mặt phân cách. Còn trên giới hạn toluen ( $\epsilon = 2,4$ ), không khí ( $\epsilon = 1$ ) thì anilin ( $\epsilon = 7,3$ ) không phải là chất hoạt động bề mặt.

Từ quy tắc trên cho thấy hiệu số độ phân cực giữa chất tan và dung môi càng lớn có nghĩa là độ hòa tan của chất tan càng bé thì chất tan sẽ bị hấp phụ càng mạnh.

Nói tóm lại, ta có thể rút ra một số kết luận:

- Tất cả các chất hydrophil phân cực sẽ hấp phụ chất tan từ dung môi không phân cực hoặc phân cực yếu. Ngược lại các chất hydrophobic không phân cực sẽ hấp phụ chất từ dung môi phân cực tốt hơn.

Trên thực tế, người ta dùng những chất hấp phụ phân cực như silicagel, đất sét... để hấp phụ các chất từ dung môi không phân cực và dùng các chất hấp phụ không phân cực như than để hấp phụ các chất từ dung môi phân cực như nước...

- Ngoài ra trọng lượng phân tử của chất hòa tan tăng thì khả năng bị hấp phụ sẽ tăng. Chính vì thế mà ta thấy các chất alkaloid và chất màu có trọng lượng phân tử lớn bị hấp phụ rất mạnh.

- Cuối cùng là các hợp chất vòng thơm bị hấp phụ mạnh hơn cả hợp chất mạch thẳng.

Ngoài các yếu tố trên, ta cần chú ý đến yếu tố thời gian và nhiệt độ. Trong trường hợp dung dịch hòa tan hoàn toàn thì khi tăng nhiệt độ, nói chung sự hấp phụ từ dung dịch giảm vì động năng phân tử tăng. Còn đối với dung dịch hòa tan hạn chế thì sự thay đổi nhiệt độ sẽ làm cho độ hòa tan thay đổi.

#### *b. Hấp phụ chất điện giải (hấp phụ ion)*

Ở trên, chúng ta đã xét sự hấp phụ phân tử. Trong thực tế, ta thấy nhiều chất hấp phụ những ion khác nhau của chất điện giải trong dung dịch - hấp phụ ion.

Sự hấp phụ ion thường xảy ra trên bề mặt của chất hấp phụ tại đó có những nhóm ion, nhóm phân tử phân cực hay ion cho nên sự hấp phụ ion còn được gọi là sự hấp phụ phân cực.

Phần bề mặt mang điện tích xác định, chỉ hấp phụ những ion mang điện tích ngược dấu. Còn những ion mang điện tích cùng dấu sẽ không bị hấp phụ trực tiếp. Nhưng vì có lực hút tĩnh điện nên nó được giữ lại gần những ion hấp phụ và tạo thành lớp điện tích kép.

Hấp phụ ion phụ thuộc vào những yếu tố sau:

### - Hóa trị của ion

Đối với những ion cùng hóa trị thì những ion nào có bán kính lớn hơn thì sẽ dễ bị hấp phụ hơn vì ion có bán kính lớn thì độ phân cực của nó lớn nên chúng dễ bị hút. Mặt khác, khi bán kính ion lớn thì khả năng sonvat hóa kém nên thế tích ion (kể cả lớp sonvat hóa) nhỏ do đó nó dễ bị hấp phụ hơn.

Ví dụ những ion hóa trị 1 ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ). Ta thấy, ion  $\text{Li}^+$  có khả năng sonvat hóa lớn nhất nên khả năng bị hấp phụ của nó là nhỏ nhất.

Theo thứ tự ta sắp xếp chúng thành dãy sau theo khả năng bị hấp phụ:



Cũng tương tự như vậy đối với những ion có hóa trị 2:



Đối với những anion có hóa trị 1, ta có:



Đối với những ion có hóa trị khác nhau thì những ion nào có hóa trị lớn hơn sẽ hấp phụ mạnh hơn, ví dụ như:



Những dãy trên gọi là dãy dịch hướng hay là dãy Liotrop. Trong hóa học chất keo, sự hấp phụ của những ion có cùng bản chất với ion tạo nên mạng lưới tinh thể của chất hấp phụ là rất quan trọng. Vì đó là quá trình hoàn thành mạng lưới tinh thể bằng cách hấp phụ ion. Theo Penet và Phaianse, các tinh thể được hoàn chỉnh chỉ bằng các ion hoặc nguyên tử có trong thành phần của chúng.

Ví dụ tinh thể  $\text{AgI}$ , khi có thừa  $\text{KI}$  thì chỉ mình ion  $\text{I}^-$  bị hấp phụ lên bề mặt  $\text{AgI}$  còn nếu thừa  $\text{AgNO}_3$  thì chỉ có  $\text{Ag}^+$  bị hấp phụ lên bề mặt  $\text{AgI}$ . Để hoàn thành mạng lưới tinh thể người ta thấy có thể hấp phụ những ion đồng hình với các ion tham gia vào việc xây dựng mạng lưới tinh thể. Ví dụ ngoài  $\text{I}^-$ , những ion  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{CNS}^-$  cũng có thể bị hấp phụ lên bề mặt  $\text{AgI}$ .

### c. Hấp phụ trao đổi ion

Khi cho một chất hấp phụ nào đó tiếp xúc với dung dịch chất điện giải ta thấy có hiện tượng hấp phụ trao đổi ion. Đó là quá trình một chất hấp phụ có khả năng hấp phụ từ dung dịch cation hoặc anion đồng thời cũng tách ra một lượng cation hoặc anion khác.

Chất có khả năng hấp phụ trao đổi ion gọi là ionit. Người ta chia ionit ra làm 2 loại: cationit và anionit.

- Cationit là chất có khả năng hấp phụ trao đổi cation với dung dịch (chất hấp phụ axit).

- Anionit là có khả năng hấp phụ trao đổi anion với dung dịch (chất hấp phụ bazơ).

Ngoài ra còn có chất hấp phụ lưỡng tính, trong điều kiện thích hợp chất đó có khả năng trao đổi cation, trong điều kiện khác nó có khả năng trao đổi anion.

Quá trình hấp phụ trao đổi ion xảy ra trên bề mặt chất hấp phụ.

Quá trình hấp phụ trao đổi có những đặc điểm sau:

1. Hấp phụ trao đổi là một quá trình đặc biệt, chỉ trao đổi một số ion nhất định. Hay nói một cách khác, bản chất của chất hấp phụ và của ion bị hấp phụ đều ảnh hưởng rất lớn đến quá trình hấp phụ. Tính chất đặc biệt của hấp phụ trao đổi ion thể hiện ở chỗ bản chất của quá trình này gần giống như là hiện tượng hóa học.

2. Hấp phụ trao đổi không phải luôn luôn là quá trình thuận nghịch.

3. Tốc độ của quá trình hấp phụ trao đổi nhỏ hơn so với hấp phụ phân tử. Đặc biệt khi quá trình hấp phụ trao đổi xảy ra ở bề mặt bên trong chất hấp phụ thì tốc độ lại càng nhỏ hơn.

4. Có thể làm cho pH môi trường bị thay đổi tùy theo ion trao đổi là  $H^+$  hoặc  $OH^-$ . Nếu như chất hấp phụ trao đổi ion là  $H^+$  thì môi trường sẽ bị axit hóa và ngược lại nếu trao đổi là ion  $OH^-$  thì môi trường sẽ bị kiềm hóa.

Ví dụ:



Để đặc trưng cho quá trình hấp phụ trao đổi, *Niconxki* đã đề nghị phương trình:

$$\frac{\sqrt[z_1]{m_1}}{\sqrt[z_2]{m_2}} = K \cdot \frac{\sqrt[z_1]{a_1}}{\sqrt[z_2]{a_2}} \quad (17)$$

Đối với dung dịch loãng ta có thể thay hoạt độ bằng nồng độ.

Trong thực tế ta thường gặp hai trường hợp sau đây:

a/ Khi  $Z_1 = Z_2 = 1$  (hóa trị 1):

$$\frac{m_1}{m_2} = K \frac{a_1}{a_2} \quad (18)$$

b/ Khi  $Z_1 = 1$  và  $Z_2 = 2$  ta có:

$$\frac{m_1}{m_2^2} = K \frac{a_1}{a_2^2} \quad (19)$$

Để minh họa cho hiện tượng hấp phụ trao đổi ta hãy lấy một ví dụ cụ thể. Ví dụ, quynin clohydrat chảy qua cột cationit (Amborlit IR – 120) thì quynhydron bị giữ lại và giải phóng ra HCl. Quá trình trao đổi xảy ra theo phương trình sau:



Sau khi cột cationit đã no alcaloit, lúc đó có thể đẩy alcaloit ra bằng kiềm.



Đây là phương pháp chung để làm đậm đặc và tách riêng alcaloit và các chất kháng sinh trong các dung dịch loãng.

## 2.6. Các thuyết về sự hấp phụ

Để giải thích cho sự hấp phụ người ta đã nêu ra nhiều thuyết khác nhau:

- Thuyết hấp phụ đơn phân tử của Langmuir
- Thuyết hấp phụ đa phân tử của Polanyi
- Sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Phương trình Freundlich và phương trình Slynkin – Frumkin – Temkin
- Thuyết hấp phụ Brunauer – Emmett – Teller (BET)

Dưới đây ta xét nội dung của từng thuyết.

### 2.6.1. Thuyết hấp phụ đơn phân tử của Langmuir

Ta biết giữa các phân tử tạo thành tinh thể (vật chất) luôn luôn có lực tác dụng – lực hóa trị. Các ion, nguyên tử nằm ở trong lòng vật chất có sự bão hòa về hóa trị. Còn trên bề mặt hóa trị của các nguyên tử chưa được bão hòa. Những hóa trị thừa hướng về phía bề mặt và tạo thành một trường lực, do đó trên bề mặt vật rắn tồn tại những chỗ có khả năng hấp phụ, người ta gọi là những trung tâm hấp phụ. Từ khái niệm đó Langmuir đã nêu ra thuyết hấp phụ, nội dung của thuyết hấp phụ Langmuir dựa trên những điểm sau:

- Lực gây nên sự hấp phụ là lực hóa học, lực của những hóa trị thừa. Do đó thực chất quá trình hấp phụ là một quá trình hoá học.

- Quá trình hấp phụ xảy ra tại những trung tâm hấp phụ. Những trung tâm hấp phụ có thể là những đỉnh, cạnh, chỗ lồi lõm hoặc cũng có thể trung tâm hấp phụ là những chỗ bị rạn nứt của mạng lưới tinh thể. Những trung tâm hấp phụ chỉ chiếm một phần nhỏ của toàn bộ diện tích bề mặt mà thôi.

- Do phạm vi tác dụng của lực hóa trị không lớn lắm và những trung tâm hấp phụ khi đã được phủ bởi phân tử chất bị hấp phụ thì không có khả năng hấp phụ tiếp nữa cho nên lớp hấp phụ là lớp đơn phân tử.

- Những phân tử của chất bị hấp phụ được giữ lại ở trung tâm hấp phụ trong một thời gian. Sau đó bị bật ra ngoài nhường chỗ cho các phân tử khác. Thời gian tồn tại của phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt phụ thuộc vào nhiệt độ. Ở nhiệt độ thấp thì các phân tử bị giữ lại lâu hơn, còn ở nhiệt độ cao thì thời gian đó ngắn. Ở nhiệt độ quá cao thì thời gian tồn tại chỉ bằng một phần triệu giây.

- Langmuir không tính đến lực tác dụng tương hỗ giữa các phân tử bị hấp phụ, có nghĩa là sự tồn tại của phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt hấp phụ không ảnh hưởng đến sự hấp phụ tiếp theo của những phân tử khác.

Từ những quan điểm trên Langmuir đã đưa ra phương trình đẳng nhiệt hấp phụ:

Nếu gọi  $\theta$  là phần bề mặt bị chiếm bởi các phân tử chất bị hấp phụ thì  $(1-\theta)$  là phần bề mặt còn tự do.

Đặt  $\theta = G/G_{\max}$  Nếu  $\theta = 0$  thì  $G = 0$

$\theta = 1$  thì  $G = G_{\max}$

Theo Langmuir thì sự hấp phụ là một quá trình hóa học cho nên tốc độ hấp phụ sẽ phụ thuộc vào áp suất (hoặc nồng độ) và tỷ lệ với phần bề mặt tự do.

$$V_{hp} = k_{hp} \cdot P \cdot (1 - \theta) \quad (k_{hp}: \text{hằng số tốc độ hấp phụ}) \quad (20)$$

Tốc độ của quá trình khử hấp phụ tỷ lệ với phần bề mặt đã bị chiếm  $\theta$ :

$$V_f = k_f \cdot \theta \quad (k_f: \text{hằng số tốc độ khử hấp phụ}) \quad (21)$$

Ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ và khử hấp phụ bằng nhau:

Ta có,  $V_{hp} = V_f$

$$k_{hp} \cdot P \cdot (1 - \theta) = k_f \cdot \theta \quad (22)$$

$$\frac{k_{hp}}{k_f} \cdot P (1 - \theta) = \theta$$

Đặt  $K_L = \frac{k_{bp}}{k_f}$  ( $K_L$ : hằng số cân bằng hoặc hằng số hấp phụ

Langmuir)

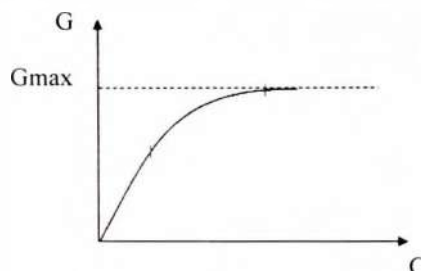
(23)

$$\Rightarrow K_L P(1 - \theta) = \theta$$

$$K_L P = \theta + K_L P\theta = \theta(1 + K_L P) \Rightarrow \theta = \frac{K_L P}{1 + K_L P} = \frac{G}{G_{\max}}$$

$$\Rightarrow G = G_{\max} \cdot \frac{K_L P}{1 + K_L P} \quad (24)$$

Đồ thị của phương trình Langmuir có dạng (Hình 2.10).



**Hình 2.10.** Đường hấp phụ đẳng nhiệt theo Langmuir

Ở trong vùng nồng độ nhỏ:  $G = G_{\max} \cdot K_L P$ ; Đồ thị có dạng là một đường thẳng, trong đó  $G_{\max} \cdot K_L$  đặc trưng cho độ nghiêng của đường thẳng đó.

Khi nồng độ  $C$  lớn thì  $\alpha$  không đáng kể. Ta có,  $G = G_{\max}$ ; có hiện tượng bão hòa, tức là quá trình hấp phụ không phụ thuộc vào nồng độ, do đó đồ thị sẽ là đường thẳng song song với trục hoành.

### 2.6.2. Thuyết hấp phụ đa phân tử của Polanyi

Trên thực tế, ta ít gặp đường thẳng nhiệt hấp phụ theo kiểu của Langmuir mà ta hay gặp đường thẳng nhiệt hấp phụ có dạng cong hình chữ S như hình vẽ:

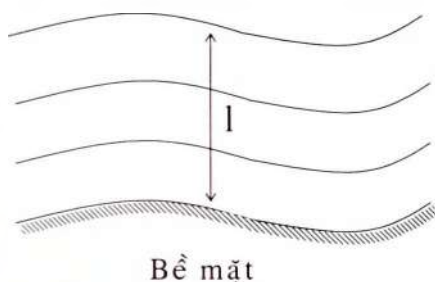




Như vậy, chắc chắn là quá trình hấp phụ không dừng ở lớp đơn phân tử mà sẽ có sự hấp phụ theo một cơ chế khác. Để giải thích cho trường hợp này Polanyi đã đưa ra một thuyết hấp phụ mới gọi là thuyết hấp phụ vật lý đa phân tử hay còn gọi là thuyết hấp phụ thể năng. Thuyết thể năng được xây dựng từ năm 1915 với những giả thiết sau đây:

- Lực gây ra sự hấp phụ là lực vật lý.

- Trên bề mặt chất hấp phụ không tồn tại những trung tâm hấp phụ mà tồn tại một trường lực liên tục. Trong khoảng không gian kể từ bề mặt lực hấp phụ phân bố như sau: Càng xa bề mặt tác dụng của lực hấp phụ càng giảm dần và ở khoảng cách  $l$  nào đó thì bằng 0 (Hình vẽ).



- Sự tồn tại của những phân tử chất bị hấp phụ không ảnh hưởng đến sự hấp phụ các phân tử khác. Chính vì thế cho nên lớp hấp phụ là lớp đa phân tử.

- Lực hấp phụ không phụ thuộc vào nhiệt độ. Nhưng trong thực tế ta lại thấy khi nhiệt độ tăng thì sự hấp phụ giảm. Giảm sự hấp phụ ở đây không phải là do lực hấp phụ giảm mà là do khi nhiệt độ tăng thì chuyển động nhiệt các phân tử chất bị hấp phụ tăng và quá trình khử hấp phụ tăng.

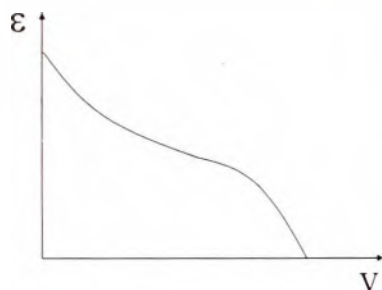
Trong thuyết của mình, Polanyi đã đưa ra một khái niệm mới đó là khái niệm thế hấp phụ  $\epsilon$ . Thế hấp phụ ở đây được hiểu là công sinh ra do lực hấp phụ để chuyển 1 mol chất bị hấp phụ (khí, hơi) từ pha khí lên bề mặt chất hấp phụ hay nói một cách khác đó là công dùng để nén 1 mol khí ở nhiệt độ  $T$  từ áp suất  $P_0$  đến áp suất  $P_s$ .

$$\epsilon = \int_{P_0}^{P_s} V dP = \int_{P_0}^{P_s} \frac{RT}{P} dP = RT \int_{P_0}^{P_s} \frac{dP}{P} = RT \ln \frac{P_s}{P_0}$$

Một vấn đề đặt ra cho thuyết hấp phụ của Polanyi là phải tính sự thay đổi của thế hấp phụ theo khoảng cách,  $\epsilon = f(d)$  nhưng việc xác định  $d$  rất khó cho nên người ta thường biểu diễn sự phụ thuộc của thế hấp phụ thuộc vào thể tích chất bị hấp phụ, tức:

$\epsilon = f(V)$ , trong đó  $V = m/d$ , với  $m$  là lượng chất hấp phụ;  $d$  là tỷ trọng.

Phương trình  $\epsilon = f(V)$  được gọi là phương trình đặc trưng vì nó đặc trưng cho từng chất hấp phụ. Đồ thị của phương trình có dạng:



### 2.6.3. Sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất

**Phương trình Freundlich và phương trình Slygin – Frumkin – Temkin**

Bề mặt không đồng nhất (gồ ghề, mặt cắt tinh thể, khuyết tật...).

- Bề mặt dị thể, năng lượng bề mặt khác nhau. Các phân tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn.

- Do tương tác đẩy giữa các phân tử, phân tử hấp phụ sau bị đẩy bởi các phân tử hấp phụ trước, do đó nhiệt hấp phụ thường giảm khi tăng độ che phủ bề mặt.

Chia bề mặt S thành các bề mặt nhỏ đồng nhất  $S_i$  đặc trưng bởi nhiệt hấp phụ  $Q_i$ . Phương trình Langmuir cho bề mặt đồng nhất  $S_i$  được viết như sau:

$$\theta_i = \frac{K_i P}{1 + K_i P} \quad (25)$$

Hằng số hấp phụ Langmuir K có thể biểu diễn qua biến thiên năng lượng tự do  $\Delta G$  bởi hệ thức:

$$-RT \ln K = \Delta G = \Delta H - T \Delta S$$

do đó:  $K = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT}$

hoặc  $K = K_0 \cdot e^{Q_i/RT}$

trong đó,  $K_0 = e^{\Delta S/R}$  và  $Q = -\Delta H$

khi đó: 
$$\theta_i = \frac{K_i P}{1 + K_i P} = \frac{K_0 \cdot e^{Q_i/RT} \cdot P}{1 + K_0 \cdot e^{Q_i/RT} \cdot P} = \theta_i(Q_i) \quad (26)$$

( $\theta$  - một hàm của  $Q_i$ )

Độ che phủ chung cho toàn bộ bề mặt là:

$$\theta_i = \sum_i \frac{\theta_i \cdot S_i}{S} \quad (27)$$

Tỉ số  $S_i/S = \rho(Q_i)$  là một hàm nào đó của  $Q_i$ , được gọi là hàm phân bố.

Giả thiết hàm phân bố  $\rho(Q_i) = A = \text{const}$ , thì:

$$\begin{aligned} \theta &= \sum_i \theta_i(Q_i) \cdot \rho(Q_i) = \int_{Q_0}^{Q_m} \theta(Q) \cdot \rho(Q) \cdot dQ = \int_{Q_0}^{Q_m} \frac{K_0 \cdot e^{Q/RT} \cdot P}{1 + K_0 \cdot e^{Q/RT} \cdot P} \cdot A \cdot dQ \\ &= A \cdot K_0 \cdot P \cdot RT \int_{Q_0}^{Q_m} \frac{e^{Q/RT}}{1 + K_0 \cdot e^{Q/RT} \cdot P} \cdot d\left(\frac{Q}{RT}\right) = ART \ln \frac{1 + K_0 \cdot e^{Q_m/RT} \cdot P}{1 + K_0 \cdot e^{Q_0/RT} \cdot P} \end{aligned} \quad (28)$$

( $Q_0$  và  $Q_m$  - nhiệt hấp phụ cực tiểu và cực đại)

Có thể giả thiết  $b_0 \cdot e^{Q_m/RT} \cdot P \gg 1$  và  $b_0 \cdot e^{Q_m/RT} \cdot P \ll 1$  khi đó từ (28) ta có:

$$\theta = ART \ln K_m \cdot e^{Q_m/RT} \cdot P = \text{const.} \ln K_m \cdot P \quad (29)$$

Phương trình (29) là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt do Slygin và Frumkin tìm ra bằng thực nghiệm và sau này đã được Temkin chứng minh bằng lý thuyết.

#### 2.6.4. Thuyết hấp phụ Brunauer – Emmett – Teller (BET)

Ở trên chúng ta đã xét vắn tắt 2 thuyết hấp phụ của Langmuir và Polanyi. Như vậy có người đặt câu hỏi thuyết nào sẽ đúng hơn? Ta thấy cả hai thuyết đều có những hạn chế riêng của nó. Cho nên phải dựa vào bản chất của chất hấp phụ, chất bị hấp phụ và điều kiện diễn biến của quá trình mà dùng thuyết này hay thuyết kia để giải thích hiện tượng. Thuyết của Polanyi dùng cho hấp phụ vật lý, còn thuyết của Langmuir dùng cho cả hai trường hợp hấp phụ vật lý và hóa học.

Sau này các nhà khoa học Brunauer – Emmett – Teller đã tìm ra lý thuyết tổng quát về hấp phụ dựa trên hai thuyết Langmuir và Polanyi, gọi đó là thuyết tổng hợp BET.

Những khái niệm cơ bản của thuyết BET là:

- Trên bề mặt của chất hấp phụ có tồn tại những trung tâm hấp phụ.
- Để đơn giản người ta không tính đến tác dụng của những phân tử lớp thứ nhất và các lớp tiếp theo.
- Mỗi một phân tử ở lớp thứ nhất sẽ là trung tâm hấp phụ cho những phân tử của lớp thứ hai và mỗi phân tử ở lớp thứ hai sẽ là trung tâm hấp phụ cho lớp thứ ba...

BET đã dựa trên cơ sở là trong quá trình hấp phụ đa phân tử lực tác dụng giống như lực tác dụng trong trường hợp ngưng tụ (hơi) và bề mặt của chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng.



Lớp 4

Lớp 3

Lớp 2

Lớp 1

Để xây dựng phương trình đẳng nhiệt hấp phụ cho nhiều trường hợp hấp phụ từ áp suất thấp cho đến áp suất bão hòa, phương trình đó có dạng:

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

trong đó:  $V$ - thể tích khí bị hấp phụ ở áp suất cân bằng  $P$ ;

$V_m$ - thể tích khí bị hấp phụ ở lớp đơn phân tử;

$f = P/P_0$ ,  $P_0$ - áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ tại nhiệt độ  $T$ ;

$P/P_0$ - áp suất tương đối;

$$C = e^{\frac{\Delta H_1 - \Delta H_2}{RT}}$$

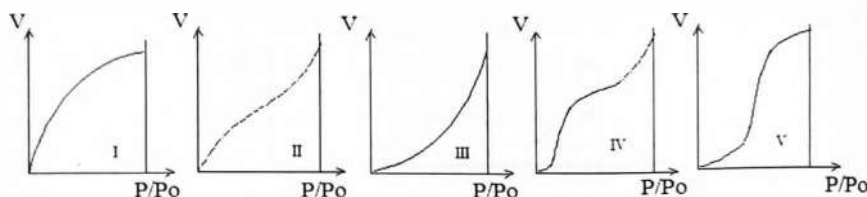
ở đây:  $\Delta H_1$ - nhiệt hấp phụ của khí;

$\Delta H_2$ - nhiệt ngưng tụ.

Phương trình BET được dùng rộng rãi vì từ giá trị  $V_m$  có thể tính được bề mặt hấp phụ. Từ giá trị  $C$  có thể tính được nhiệt hấp phụ của khí ở lớp đơn phân tử, thường từ 2 đến 2.5 kcal/mol.

Ví dụ người ta đã tính được cho 1 g silicagel bề mặt hấp phụ là 500 m<sup>2</sup>, những chất hấp phụ tốt như cacbon có bề mặt hấp phụ riêng rất lớn có thể lên đến hàng ngàn mét vuông trên gam.

Ngoài ra, phương trình của BET còn để giải thích cho 5 dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ mà ngày nay thực nghiệm đã thu được.



Dạng I: Đặc trưng cho đường đẳng nhiệt hấp phụ của Langmuir, tạo thành lớp đơn phân tử.

Dạng II, III: gần giống nhau, đặc trưng cho sự hấp phụ không có giới hạn.

Dạng IV, V: đặc trưng cho sự hấp phụ đa phân tử, dạng IV và V chỉ rõ sự hấp phụ đạt tới giá trị cực đại ở áp suất nhỏ hơn áp suất hơi bão hòa  $P_0$ .

## 2.7. Ý nghĩa và ứng dụng thực tế của sự hấp phụ

Trong hệ phân tán nói chung và dung dịch keo nói riêng, ý nghĩa của lớp hấp phụ thể hiện ở chỗ chính lớp hấp phụ đã làm thay đổi tính chất và bản chất của bề mặt phân cách chuyển từ kỵ nước sang ưa nước và ngược lại. Song song với sự thay đổi bản chất của bề mặt phân cách làm độ bền của hệ cũng sẽ thay đổi. Sự tồn tại của lớp hấp phụ chất hoạt động bề mặt làm biến dạng hoặc tăng cường cho quá trình nghiền tán vật rắn đối với hệ phân tán – dung dịch keo nhờ có sự hấp phụ mà tạo thành quanh hạt keo một lớp bảo vệ làm cho hệ bền vững.

Ngày nay, trong đời sống và khoa học công nghệ các quá trình hấp phụ được ứng dụng rộng rãi. Người ta đã dùng than hoạt tính hoặc than gỗ để tẩy màu, tẩy những chất bẩn; dùng đất sét để tẩy sạch dầu mỡ; trong kỹ thuật nhuộm nhờ có quá trình hấp phụ mà những ion mang màu được giữ lại, v.v...

Hấp phụ trao đổi có nhiều ứng dụng trong nông nghiệp. Ta biết rằng đất có khả năng hấp phụ và giữ những ion như  $K^+$ ,  $NH_4^+$  làm thức ăn cho cây cối đồng thời thải ra những ion  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$ .

Dùng hấp phụ để thu những kim loại quý có trong những dung dịch loãng. Dùng hấp phụ để lọc sạch không khí, nước và làm mềm nước. Ta biết nguyên nhân làm cho nước cứng là do tồn tại của ion  $Ca^{2+}$  và  $Mg^{2+}$  trong nước.

Trong ngành y dược, kỹ thuật hấp phụ cũng được áp dụng rộng rãi. Trong bào chế, người ta đã dùng chất hoạt động bề mặt để làm ổn định các thuốc dưới dạng nhũ tương, nhũ dịch. Trong những năm gần đây, sắc ký cũng có nhiều ứng dụng trong lĩnh vực sinh hóa, trong việc tách các chất kháng sinh, alcaloit...

Khả năng hấp phụ của những chất khác nhau trong nước và trong nguyên sinh chất của tế bào có ý nghĩa rất lớn trong việc trao đổi chất trong cơ thể sống.

---

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP

### Câu hỏi:

1. Năng lượng bề mặt và sức căng bề mặt?
2. Khuynh hướng giảm năng lượng bề mặt của hệ phân tán dị thể?
3. Giải thích hiện tượng mao dẫn?
4. Sự hấp phụ. Phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học?
5. Trình bày các thuyết về hấp phụ?
6. Trên cơ sở thuyết hấp phụ của Langmuir, hãy giải thích quá trình hấp phụ chất tan từ dung dịch lên bề mặt chất hấp phụ rắn. Cho ví dụ minh họa?
7. Trên cơ sở lý thuyết về hấp phụ, giải thích sự hấp phụ trên bề mặt phân cách lỏng – khí. Cho ví dụ minh họa?
8. Nghiên cứu quá trình hấp phụ khí trên bề mặt kim loại (cho ví dụ cụ thể). Hãy cho biết cơ chế của quá trình hấp phụ?
9. Nghiên cứu quá trình hấp phụ trên bề mặt oxyt kim loại (cho ví dụ cụ thể). Hãy cho biết cơ chế của quá trình hấp phụ?
10. Phương trình hấp phụ Gibbs? Quy tắc Traube? Giải thích?

11. Chất hoạt động bề mặt? Cơ chế hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên bề mặt lỏng?
12. Nêu một số ví dụ về ứng dụng các hiện tượng hấp phụ trong thực tiễn?

### Bài tập:

1. Tính độ cao của cột nước dâng lên trong ống mao quản có bán kính  $0,5 \mu\text{m}$ .
2. Hãy tính độ cao  $h$  của cột chất lỏng dâng lên trong một ống mao quản thủy tinh có bán kính  $r = 10^{-4} \text{ cm}$ . Các chất lỏng có khối lượng riêng  $d$  và sức căng bề mặt  $\sigma$  tương ứng được cho ở bảng sau:

| Chất lỏng                             | n-hexan | $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ | $\text{CH}_3\text{OH}$ | Axeton | $\text{C}_6\text{H}_6$ | $\text{H}_2\text{O}$ |
|---------------------------------------|---------|---------------------------------|------------------------|--------|------------------------|----------------------|
| $d, \text{g/cm}^3 (20^\circ\text{C})$ | 0,6603  | 0,789                           | 0,792                  | 0,792  | 0,899                  | 0,998                |
| $\sigma, \text{dyn/cm}$               | 18,4300 | 22,750                          | 22,610                 | 23,700 | 28,850                 | 72,750               |

3. Tính áp suất cần thiết để đuổi hết nước trong phễu xốp thủy tinh có đường kính mao quản  $0,5 \mu\text{m}$ . Cho biết nước thấm ướt hoàn toàn thủy tinh và có sức căng bề mặt  $\sigma$  bằng  $72,75 \text{ dyn/cm}$  ở  $20^\circ\text{C}$ .
4. Sự hấp phụ chất tan trong dung dịch trên bề mặt vật rắn tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich. Từ các kết quả thu được (cho trong bảng dưới đây) về sự hấp phụ axit axetic trên than hoạt tính ở  $25^\circ\text{C}$  (với thể tích chung là  $200 \text{ ml}$ ), hãy:
  - Chứng tỏ quá trình hấp phụ này tuân theo phương trình đẳng nhiệt Freundlich.
  - Tính các hằng số  $K_F$  và  $1/n$  trong phương trình:  $x/m = K_F \cdot P^{1/n}$  ( $m$  - lượng than).



| Số thí nghiệm                            | 1     | 2     | 3      | 4      | 5      | 6       |
|--|-------|-------|--------|--------|--------|---------|
| $C_0(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mol/l)    | 0,503 | 0,252 | 0,126  | 0,0628 | 0,0314 | 0,0157  |
| $C_{cb}(\text{CH}_3\text{COOH})$ (mol/l) | 0,434 | 0,202 | 0,0899 | 0,0347 | 0,0113 | 0,00333 |
| Lượng than (g)                           | 3,96  | 3,94  | 4,00   | 4,12   | 4,04   | 4,00    |

5. Hãy dẫn phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir cho các trường hợp sau:

(a) Hấp phụ phân tử CO

(b) Hấp phụ phân ly  $\text{H}_2$

(c) Hấp phụ cạnh tranh giữa hấp phụ phân tử CO và hấp phụ phân ly  $\text{H}_2$ , không tính phản ứng sau đó.

(d) Dẫn biểu thức biểu diễn phần bề mặt tự do cho trường hợp (c)

6. Tính độ hấp phụ của axit butyric trên bề mặt phân chia nước – không khí ở 293 K, nồng độ dung dịch cân bằng bằng 0,1 mol/l. Sức căng bề mặt  $\sigma$  ( $\text{N.m}^{-1}$ ) phụ thuộc vào nồng độ theo phương trình:

$$\sigma = 75,5 \cdot 10^{-3} - 16,7 \cdot 10^{-3} \ln(1 + 21,5C).$$

7. Sự hấp phụ hóa học của  $\text{H}_2$  trên bột đồng kim loại được tiến hành ở 298 K. Kết quả thu được như sau:

|                  |       |       |       |       |       |       |
|------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| P, torr          | 0,19  | 0,97  | 1,90  | 4,05  | 7,05  | 11,95 |
| V, $\text{cm}^3$ | 0,042 | 0,163 | 0,221 | 0,321 | 0,411 | 0,471 |

Sự hấp phụ tuân theo phương trình đẳng nhiệt Langmuir, tính hằng số cân bằng hấp phụ và thể tích khí  $\text{H}_2$  khi có sự che phủ hoàn toàn bề mặt.

8. Ở nhiệt độ  $25^\circ\text{C}$  thấy rằng 1 g than củi đã hấp phụ được tối đa 46 mg hơi nước. Tính bề mặt riêng hoạt động của than củi này đối với nước? Biết rằng, khối lượng riêng của nước lỏng ở  $25^\circ\text{C}$  là  $\rho = 0,982 \text{ g.cm}^{-3}$ , coi phân tử nước có dạng hình lập phương, hấp phụ của than là đơn lớp.

9. Cho 2 g một loại than hoạt tính vào 40ml dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,22 M. Lắc cho xảy ra sự hấp phụ. Khi có cân bằng hấp phụ thì nồng độ  $\text{CH}_3\text{COOH}$  còn lại là bao nhiêu?

Biết rằng sự hấp phụ của loại than hoạt tính đối với axit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tuân theo phương trình Freundlich với  $k = 3 \cdot 10^{-3}$  và  $n = 2$ .

10. Tính diện tích bề mặt của 1g chất xúc tác, biết rằng để tạo ra 1 lớp đơn phân tử nó hấp phụ  $10^3$  ml khí nitơ (tính ở 760 mmHg và  $0^\circ\text{C}$ ). Hấp phụ được đo ở  $-195^\circ\text{C}$ , diện tích hiệu dụng do 1 phân tử nitơ chiếm trên bề mặt xúc tác ở nhiệt độ đó là  $16,2 \text{ \AA}^2$ .
11. Có dung dịch axit palmitic trong benzen chứa  $4,24 \text{ g.l}^{-1}$ . Khi cho dung dịch đó lên bề mặt nước thì benzen bị bay hơi, còn axit palmitic tạo ra lớp màng đơn phân tử đặc khít. Nếu cần phủ một bề mặt diện tích  $500 \text{ cm}^2$  bằng lớp này thì cần lấy thể tích dung dịch axit trên là bao nhiêu? Bề mặt do mỗi phân tử axit palmitic chiếm là  $21 \text{ \AA}^2$ .
12. Ở  $20^\circ\text{C}$  sức căng bề mặt của toluen là  $\sigma = 28,4 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ , khối lượng riêng của toluen bằng  $0,866 \text{ g.cm}^{-3}$ . Tính kích thước lớn nhất của mao quản để cột chất lỏng dâng lên được 2 cm.

## Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sừu, Nguyễn Văn Tuế, *Hóa lý*, tập II, NXB Giáo dục, Hà Nội (1999).
- [2] Nguyễn Hữu Phú, *Hấp phụ và xúc tác trên bề mặt vật liệu vô cơ mao quản*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (1998).
- [3] Drew Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley - Interscience publishers (2006).
- [4] S. Voiuski, *Giáo trình hóa keo* (tiếng Nga), Moskva (1964).
- [5] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2003).
- [6] J. Shaw: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London - Boston (1980).

## TÍNH CHẤT CỦA HỆ KEO

### 3.1. Tính chất động học phân tử

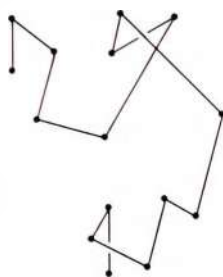
#### 3.1.1. Chuyển động Brown

Chuyển động Brown là chuyển động hỗn loạn của các hạt phân tán keo. Đó là kết quả của sự va chạm hỗn loạn giữa các phân tử của môi trường phân tán với các hạt keo và giữa các hạt keo với nhau.

Chuyển động Brown được mô tả ở hình 3.1.

Đối với hạt lớn, sự va chạm với các phân tử dung môi có thể coi là đồng đều ở mọi phía, do đó không có chuyển động Brown. Chỉ đối với hạt bé, khi xung lượng mà hạt nhận được do va chạm từ một phía không cân bằng với xung lượng nhận được từ phía đối diện thì hạt mới chuyển động theo các hướng khác nhau.

Chuyển động của các hạt keo trong dung dịch rất phức tạp, chúng có thể thay đổi hướng đến  $10^{20}$  lần trong một giây. Do đó ta không thể quan sát được quãng đường đi thực sự của hạt keo. Trong thực tế, người ta chỉ có thể xác định được khoảng cách trung bình mà hạt di chuyển được trong một đơn vị thời gian hoặc dùng giá trị bình phương trung bình  $\Delta^2$  trong thời gian  $t$ .



**Hình 3.1.** Hình chiếu đường đi của một hạt trong chuyển động Brown. Các điểm trong hình kí hiệu vị trí hạt ở các thời điểm khác nhau

$$\text{Đại lượng } \bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}} \quad (1)$$

đại lượng này đặc trưng cho sự chuyển dời của hạt trong thời gian  $t$ .

Lý thuyết chuyển động Brown được Einstein xây dựng năm 1908. Einstein đã tìm ra hệ thức:

$$\Delta = \sqrt{2Dt} \quad (2)$$

Như vậy độ chuyển dời của hạt tỷ lệ với  $\sqrt{t}$ .

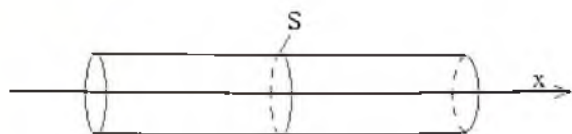
Do có chuyển động hỗn loạn mà các hạt có xu hướng phân bố đều trong toàn bộ hệ. Vì thế, nếu có sự chênh lệch nồng độ tại hai điểm nào đó thì có hiện tượng di chuyển các hạt từ nơi có nồng độ cao đến nơi có nồng độ thấp. Quá trình di chuyển vật chất này xảy ra cho đến khi nồng độ ở 2 điểm bằng nhau thì thôi.

### 3.1.2. Sự khuếch tán

Nếu trong hệ có hiện tượng không đồng đều về mật độ hay nồng độ hạt phân tán thì có sự di chuyển các hạt từ vùng nồng độ cao tới vùng nồng độ thấp hơn (để san bằng nồng độ). Vậy quá trình làm cân bằng nồng độ hạt trong toàn bộ thể tích dung dịch dưới tác dụng của chuyển động nhiệt được gọi là sự khuếch tán.

Theo quan điểm nhiệt động học, quá trình khuếch tán là quá trình tự diễn biến xảy ra với sự tăng entropy và là quá trình không thuận nghịch.

Để cụ thể chúng ta hình dung một ống hình trụ có tiết diện  $S$  (hình 3.2), trong đó nồng độ hạt thay đổi theo trục ống (trục  $x$ ),  $C = C(x)$ . Giả thiết trên khoảng cách  $dx$  nồng độ thay đổi  $dC$ , đạo hàm  $\frac{dC}{dx}$ , được gọi là gradient nồng độ.



Hình 3.2. Dòng khuếch tán đi qua tiết diện

Trong điều kiện đó, lượng chất  $d_m$  đi qua tiết diện  $S$  trong thời gian  $dt$  được xác định dựa vào định luật khuếch tán thứ nhất của Fick:

$$d_m = -D.S. \frac{dC}{dx} .dt \quad (3)$$

trong đó:  $D$ - hệ số khuếch tán.

Hệ số khuếch tán  $D$  được tính theo phương trình Einstein:

$$D = \frac{KT}{6\pi\eta r} \quad (4)$$

trong đó:  $D$ - hệ số khuếch tán;

$r$ - bán kính hạt;

$\eta$ - độ nhớt dung môi;

$K$ - hằng số Boltzmann.

Qua phương trình trên ta thấy, hệ số khuếch tán tỷ lệ nghịch với độ nhớt  $\eta$  và bán kính hạt  $r$ .

Đối với dung dịch keo độ nhớt  $\eta$  lớn, bán kính hạt cũng lớn nên hệ số khuếch tán nhỏ dẫn đến tốc độ khuếch tán chậm. Khi nghiên cứu những chất có hoạt tính sinh học như các men, kháng sinh, hệ số khuếch tán được xác định bởi tốc độ thâm của chúng qua màng xốp.

Dưới đây là hệ số khuếch tán của một số chất:

| Chất                | Hệ số khuếch tán $D$ ( $20^{\circ}\text{C}$ ) |
|---------------------|---|
| Đường               | $4,6.10^6$                                    |
| Đỏ công gô          | $5,4.10^6$                                    |
| Albumin trứng       | $7,8.10^7$                                    |
| Albumin huyết thanh | $6,1.10^7$                                    |

### 3.1.3. Áp suất thẩm thấu

Áp suất thẩm thấu là áp suất phải đặt lên dung dịch để cho dung môi không đi vào dung dịch qua màng bán thấm.

Đối với dung dịch loãng với nồng độ  $C$ , áp suất thẩm thấu  $\pi$  được tính theo phương trình:

$$\pi = CRT \quad (5)$$

Phương trình này giống phương trình Van't Hoff được áp dụng để tính áp suất thẩm thấu của dung dịch thực.

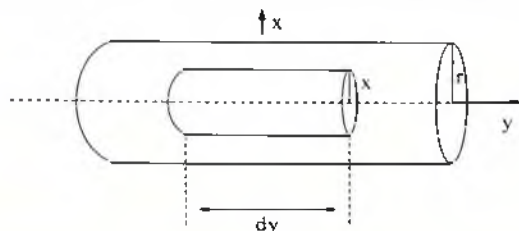
Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo thường không ổn định vì số hạt trong một đơn vị thể tích luôn luôn thay đổi do có sự sa lắng và hiện tượng keo tụ.

Cũng do hạt keo có kích thước lớn nên số hạt trong một đơn vị thể tích ít (nồng độ hạt rất bé), do đó áp suất thẩm thấu cực bé.

### 3.1.4. Độ nhớt

Độ nhớt là một đại lượng đặc trưng cho lực ma sát nội trong sự chảy của một chất lỏng gây ra do các lớp chất lỏng chảy với tốc độ khác nhau và trượt lên nhau. Nhờ lực hút phân tử lớp chảy nhanh lôi kéo lớp chảy chậm, còn lớp chảy chậm kìm hãm lớp chảy nhanh.

Giả thiết có một chất lỏng chảy theo hướng trục  $y$  trong ống hình trụ bán kính  $r$  (hình 3.3). Tốc độ chảy  $U$  là một hàm của  $x$ , ( $x$  là khoảng cách tính từ trục  $y$  và thẳng góc với  $y$ ),  $U = U_{\max}$  khi  $x = 0$  và  $U = 0$  khi  $x = r$ , khi sự di chuyển các lớp đã trở nên đều thì  $du/dx$  là một hằng số.



Hình 3.3. Sự chảy của chất lỏng trong ống hình trụ

Theo định luật Newton ta có:

$$f = \eta S \frac{dU}{dx} \quad (6)$$

trong đó:  $f$  - lực ma sát;  $S$  - diện tích tiếp xúc giữa 2 lớp ma sát;

$\frac{dU}{dx}$  - gradient tốc độ theo hướng  $x$  thẳng góc với trục  $y$ ;

$\eta$  - hệ số tỷ lệ được gọi là độ nhớt.

Từ (6) có thể tính được thể tích chất lỏng  $Q$  chảy ra khỏi ống trong 1 giây:

$$Q = \frac{P \pi r^4}{8 \eta} \quad (7)$$

trong đó:  $P$  hiệu áp suất giữa hai đầu ống hình trụ có bán kính  $r$  và chiều dài  $l$ .

*Nhớt kế Ostwald*

Từ (7) có thể tính được thời gian  $t$  cần thiết để một thể tích xác định  $V$  của chất lỏng chảy ra khỏi ống. Ta có  $Q.t = V$ , suy ra:

$$t = V \frac{8 \eta}{P \pi r^4} \quad (8)$$

Từ (8) ta thấy được thời gian chảy tỷ lệ thuận với độ nhớt của chất lỏng, đó là cơ sở lý thuyết của phương pháp đo độ nhớt bằng nhớt kế Ostwald.

*Đơn vị của độ nhớt*

Đơn vị của độ nhớt có thể suy ra từ hệ thức (6).

$$[\eta] = \frac{[f][x]}{[S][u]}, \quad [ ] \text{ chỉ đơn vị của đại lượng.}$$

Trong hệ đơn vị SI,  $\eta$  có thứ nguyên  $N.s.m^{-2}$  gọi là Poiseuille (Poiseuille), kí hiệu  $Pl$ .

$$1Pl = 1N.s.m^{-2} = 1Pa.s \quad (Pa - \text{Pascal})$$

Trong hệ đơn vị CGS,  $\eta$  có thứ nguyên  $\text{dyn.s.cm}^{-2}$  gọi là Poise (Poise),

$$\text{kí hiệu P: } 1\text{P} = 1 \text{ dyn.s.cm}^{-2} = \text{g.cm}^{-1}.\text{s}^{-1} = \frac{1}{10} \text{Pl} = \frac{1}{10} \text{Pa.s.}$$

Độ nhớt trong hệ thức (6) là độ nhớt động lực (dynamic viscosity). Nếu chia độ nhớt động lực cho khối lượng riêng của chất lỏng ta được độ nhớt động học.

Thứ nguyên của độ nhớt động học là  $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$ . Đơn vị của độ nhớt động học là Stoke (Kí hiệu: st),  $1\text{st} = 10^{-4} \text{m}^2/\text{s}$ .

Độ nhớt động lực của nước ở điều kiện thường là 1 centipoise ( $\text{CP} = 10^{-2} \text{P}$ ).

### 3.1.5. Sự sa lắng

Sa lắng là hiện tượng các hạt keo kích thước lớn có thể bị lực hấp dẫn kéo xuống tách ra khỏi môi trường phân tán.

Giả thiết, một hạt có khối lượng hiệu dụng  $m$  và bán kính  $r$ , sa lắng với tốc độ không đổi  $U$ . Điều đó có nghĩa là lực tác dụng của trọng trường lên hạt,  $f = m.g$ , cân bằng với lực ma sát giữa hạt và môi trường,  $f' = B.U$  ( $B$  – hệ số ma sát).

$$\text{Ta có:} \quad mg = BU \quad (9)$$

$$\text{Đối với hạt hình cầu ta có:} \quad m = \frac{4}{3} \pi r^3 (d - d_0) \quad (10)$$

( $d$  và  $d_0$  tương ứng với khối lượng riêng của hạt và của môi trường).

$$\text{và} \quad B = 6\pi\eta r \quad (\eta \text{ là độ nhớt của môi trường}). \quad (11)$$

Từ (9) và (11) ta suy ra:

$$U = \frac{2}{9} \frac{r^2}{\eta} (d - d_0)g \quad (12)$$

Nếu  $d < d_0$  hạt sẽ nổi lên; nếu  $d > d_0$  hạt sẽ chìm xuống (sa lắng). Từ (12) ta rút ra:



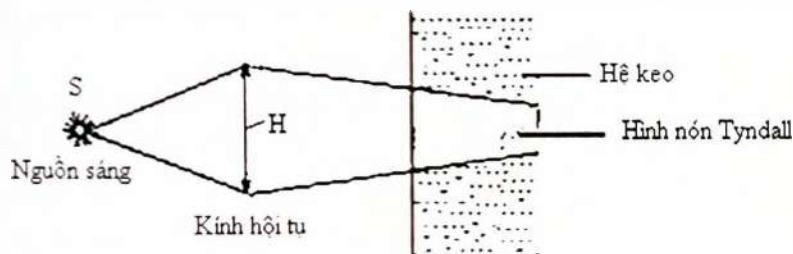
$$r = \sqrt{\frac{9 \eta U}{2(d - d_0)g}} \quad (13)$$

Hệ thức (13) là cơ sở của phương pháp phân tích sa lắng – xác định sự phân bố kích thước hạt của một hệ huyền phù đa phân tán.

## 3.2. Tính chất quang học

### 3.2.1. Sự phân tán ánh sáng

Tất cả các dung dịch keo đều có khả năng phân tán ánh sáng. Hiện tượng đó được thể hiện như sau: khi chiếu một luồng ánh sáng vào dung dịch keo ta sẽ thấy xuất hiện một vùng ánh sáng hình nón mờ đục (hình 3.4). Hiện tượng ấy gọi là hiện tượng Tyndall. Hình nón ấy được gọi là hình nón Tyndall.



Hình 3.4. Sơ đồ thí nghiệm của Tyndall

Chiếu chùm sáng từ nguồn sáng S qua một kính hội tụ H vào hệ keo chứa trong một bình có 2 thành bình song song (hình 3.4). Đứng về một bên để quan sát, chúng ta thấy trong bình xuất hiện một dải sáng hình nón cụt, đó là hình nón Tyndall còn gọi là hiệu ứng Tyndall.

Hiện tượng Tyndall được giải thích như sau: Khi ánh sáng gặp hạt keo, mỗi hạt keo sẽ trở thành một điểm sáng thứ cấp, khuếch tán ánh sáng về mọi phía. Cường độ của ánh sáng phân tán phụ thuộc vào cường độ của ánh sáng tới, thể tích hạt và độ dài của sóng ánh sáng tới theo phương trình Rayleigh:

$$I_p = I_0 \cdot K \cdot \frac{CV^2}{\lambda^4} \left( \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right) \cdot \sin^2 \alpha \quad (14)$$

trong đó: K- hằng số;

$n_1$  và  $n_2$  - chiết suất của pha phân tán và môi trường phân tán;

C- nồng độ hạt;

V- thể tích hạt;

$\lambda$ - bước sóng của ánh sáng tới;

$I_0$ - cường độ của ánh sáng tới;

$I_p$ - cường độ của ánh sáng phân tán.

Từ phương trình Rayleigh có thể rút ra một số kết luận:

Cường độ của ánh sáng phân tán tỷ lệ thuận với nồng độ hạt của dung dịch keo. Do đó có thể dùng phương trình này để xác định nồng độ của pha phân tán.

Cường độ của ánh sáng pha phân tán tỷ lệ thuận với bình phương thể tích hạt, do đó có thể dùng phương trình này để xác định kích thước của hạt.

Cường độ của ánh sáng pha phân tán tỷ lệ nghịch với  $\lambda^4$  cho nên ánh sáng bị phân tán phần lớn là ánh sáng có bước sóng ngắn. Điều đó cho phép ta giải thích được sự khác nhau về màu sắc của bầu trời trong những khoảng thời gian khác nhau trong ngày và giải thích được màu xanh của nước biển. Buổi sáng hoặc buổi chiều bầu trời có màu đỏ hay màu da cam là do ánh sáng đập vào mắt ta là những ánh sáng có bước sóng dài xuyên qua lớp khí quyển, còn ban trưa bầu trời lại có màu xanh vì lớp khí quyển của trái đất đã phân tán những ánh sáng có bước sóng ngắn.

### 3.2.2. Sự hấp thụ ánh sáng

Khi chiếu một chùm ánh sáng vào dung dịch keo, một phần ánh sáng sẽ bị hấp thụ cho nên cường độ ánh sáng xuyên qua bao giờ cũng nhỏ hơn cường độ ánh sáng tới. Sự hấp thụ ánh sáng tuân theo định luật Lambert – Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\epsilon \cdot C \cdot d} \quad (15)$$

trong đó:  $I$ - cường độ ánh sáng đi qua dung dịch;  $I_0$ - cường độ ánh sáng tới;  
 $\varepsilon$  - hệ số hấp thụ;  $C$  - nồng độ chất hấp thụ (mol/l);  $d$  - độ dày lớp  
 dung dịch.

Phương trình này biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ ánh sáng hấp  
 thụ vào cường độ ánh sáng tới, độ dày của lớp chất lỏng và nồng độ chất  
 tan. Từ phương trình trên có thể rút ra:

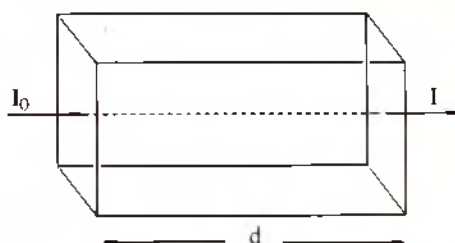
$$\frac{I}{I_0} = e^{-\varepsilon C d} \quad (16)$$

Sau khi lấy logarit phương trình Lambert – Beer, ta có:

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\varepsilon C d \quad (17)$$

Giá trị  $\ln \frac{I}{I_0}$  được gọi là mật độ quang học. Còn biểu thức:

$$\frac{I_0 - I}{I_0} = 1 - e^{-\varepsilon C d} \text{ được gọi là độ hấp thụ tương đối của dung dịch.}$$



**Hình 3.5.** Sự hấp thụ ánh sáng bởi dung dịch

trong đó:  $I_0$ - cường độ ánh sáng tới;

$I$ - cường độ ánh sáng hấp thụ;

$d$ - độ dày của cuvet.

Hệ số hấp thụ mol  $\varepsilon$  là một đại lượng không đổi đặc trưng cho mỗi  
 một chất. Khi  $C = 1$ ,  $d = 1$  thì  $\varepsilon = \ln \frac{I_0}{I}$ . Nếu dung dịch không hấp thụ ánh

sáng thì  $\varepsilon = 0$  và khi đó  $I_0 = I$ , có nghĩa là cường độ ánh sáng xuyên qua bằng cường độ ánh sáng tới.

Định luật Lambert – Beer được thiết lập cho dung dịch thật nhưng nó cũng có thể áp dụng cho dung dịch keo có nồng độ loãng và độ phân tán cao.

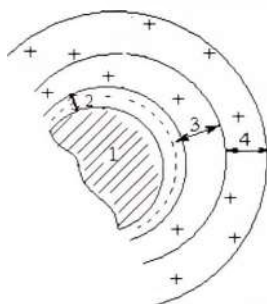
### 3.3. Tính chất điện của hệ keo

#### 3.3.1. Cấu tạo hạt keo

Thực nghiệm chứng tỏ rằng, bề mặt hạt keo luôn mang điện tích. Chính nhờ tính chất đó mà các hạt keo được bền vững, hạn chế các va chạm có hiệu quả giữa các hạt keo để tạo thành những cụm hạt lớn hơn, rồi keo tụ.

Cấu tạo của hạt keo

1. Nhân
2. Nhân mixel
3. Granul
4. Mixel keo



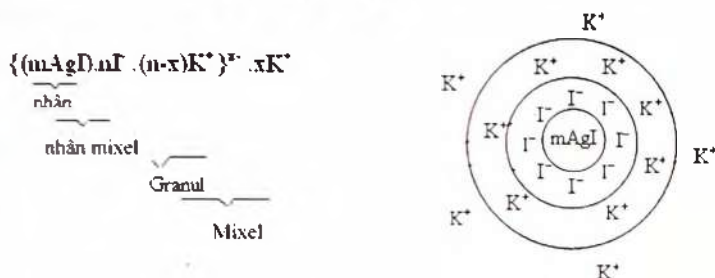
Cấu tạo của một mixel bao gồm: Nhân có cấu trúc tinh thể và không tan trong môi trường phân tán, được tạo nên từ sự tổ hợp của rất nhiều phân tử hay nguyên tử (1). Trên bề mặt nhân, một số ion trong dung dịch (trong môi trường phân tán) bị hấp phụ theo quy tắc hấp phụ chọn lọc, ưu tiên hấp phụ đối với các hợp phần tương tự với hạt keo. Các ion này được gọi là ion tạo thể. Nhân và ion tạo thể được gọi là nhân mixel (2). Để trung hòa điện tích thì nhân mixel phải tương tác hút với những ion đối dấu. Trong đó một số ion đối dấu sẽ nằm trong lớp hấp phụ cùng với nhân mixel tạo thành Granul (3). Ở đây chúng ta cần lưu ý là những ion đối dấu nằm trong lớp hấp phụ vì chịu tác dụng của một lực hút lớn nên được giữ chặt hơn còn lớp

ion đối dấu ở lớp khuếch tán sẽ linh động hơn, toàn bộ Granul và lớp khuếch tán tạo thành một mixel keo (4). Như vậy, mixel keo là một đơn vị cấu trúc trung hòa điện tích.

Ví dụ cấu tạo keo AgI tạo thành khi thực hiện phản ứng:



AgI sẽ kết tủa dưới dạng các hạt keo. Nếu trong dung dịch thừa KI, cấu tạo của hạt keo âm AgI trong dung dịch có thể biểu diễn trên hình vẽ:



### 3.3.2. Lớp điện tích kép. Thế điện động Dzeta

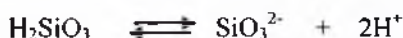
#### ➤ Nguyên nhân của sự hình thành lớp điện tích kép

Cơ sở để giải thích bản chất của những hiện tượng điện động học là sự tồn tại lớp điện tích kép. Sự hình thành lớp điện tích kép có thể do nhiều nguyên nhân:

1. Sự tạo thành lớp điện tích kép do sự hấp phụ chọn lọc một trong những ion chất điện giải có mặt trong dung dịch. Ví dụ sự tạo thành lớp điện tích kép trên bề mặt tinh thể AgI trong điều kiện có thừa KI. Trong trường hợp này, I<sup>-</sup> bị hấp phụ trên bề mặt tinh thể AgI (theo quy tắc, hấp phụ những ion nào có khả năng tham gia xây dựng mạng lưới tinh thể của nhân hạt keo hoặc đồng dạng với nó). Khi ấy, bề mặt tinh thể AgI tích điện âm. Ion I<sup>-</sup> là ion tạo thế. Dấu điện tích của hạt keo do ion tạo thế xác định. Còn ion K<sup>+</sup> là ion đối dấu được kéo về gần bề mặt phân cách dưới tác dụng của lực hút

tính điện để trung hòa điện tích của hạt. Như vậy đã hình thành lớp điện tích kép của hạt keo.

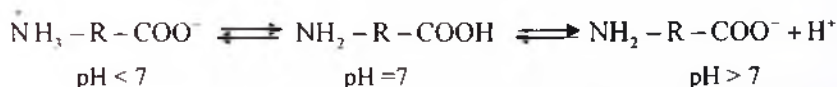
2. Sự tạo thành lớp điện tích kép do quá trình phân ly (ion hóa), ví dụ sự tạo thành lớp điện tích kép trên bề mặt tinh thể oxit silic  $\text{SiO}_2$ , trong đó các phân tử  $\text{SiO}_2$  trên bề mặt tác dụng với môi trường phân tán (nước) tạo thành axit  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  có thể phân ly:



Ion  $\text{SiO}_3^{2-}$  bị giữ lại trên bề mặt làm ion tạo thế hiệu, lúc đó hạt nhân keo mang điện tích âm. Các ion  $\text{H}^+$  tồn tại trong dung dịch gần bề mặt tạo thành lớp điện tích kép.

Trường hợp đối với chất lưỡng tính như axit amin, sự phân ly theo hướng này hay hướng khác sự phụ thuộc vào pH của môi trường.

Ví dụ:



Như vậy, trong các môi trường có sự điện ly mạnh như nitrobenzen, axeton, rượu metylic và nhất là trong nước thì sự tạo thành lớp điện tích kép do sự tồn tại các ion đối dấu và do đó hiện tượng điện động học cũng thể hiện rất rõ. Còn trong các dung môi sự phân ly yếu hoặc không phân ly như trong clorofooc, ete, dầu hòa, benzen,... thì không thể hiện hoặc thể hiện rất yếu.

3. Sự tạo thành lớp điện tích kép do sự hòa tan kim loại: Sự hòa tan xảy ra do quá trình solvat hóa hoặc do áp suất hòa tan khi độ ion kim loại bị tách ra ngoài do đó bề mặt kim loại tích điện âm, còn những ion trái dấu được hút về gần bề mặt tạo thành lớp điện tích kép.

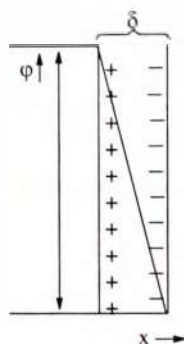
### ➤ Cấu tạo của lớp điện tích kép

Khi xét về cấu tạo của lớp điện tích kép tức là chúng ta đang khảo sát về sự phân bố của những ion đối dấu trong những lớp điện tích kép như thế nào. Về phần này, chúng ta thấy nhiều quan điểm khác nhau:

### - Theo quan điểm Helmholtz

Cấu tạo lớp điện tích kép rất đơn giản nó giống như một tụ điện phẳng. Trong đó, một bản của tụ điện gồm những ion tạo thế hiệu nằm trên bề mặt, còn một bản khác gồm những ion đối dấu được sắp xếp đều đặn nằm trong dung dịch, hai bản nằm cách nhau một khoảng bằng a lần bán kính ion.

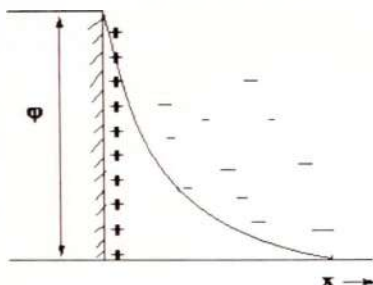
Thế hiệu của lớp điện tích kép giảm tuyến tính rất nhanh theo khoảng cách giữa hai lớp điện tích kép, được biểu diễn trên hình 3.6. Mô hình Helmholtz không phù hợp với thực tế vì không xét đến sự phân bố khuếch tán của các ion đối dấu.



**Hình 3.6.** Lớp điện kép và bước nhảy điện thế theo mô hình Helmholtz

### ➤ Mô hình Gouy – Chapman (1901-1913)

Hai ông cho rằng dưới tác dụng của chuyển động nhiệt những ion đối dấu không thể chỉ tập trung ở trong một lớp gần bề mặt mà nó sẽ được phân tán vào trong pha lỏng. Từ đó ta thấy, sự phân bố của những ion đối dấu trong lớp điện tích kép như sau: Ở trong vùng gần bề mặt thì mật độ của ion đối dấu sẽ lớn hơn (do lực hút tương đối lớn) càng đi xa bề mặt thì lực hút càng giảm và sự khuếch tán dưới tác dụng của chuyển động nhiệt càng tăng nên một phần ion đối dấu sẽ khuếch tán vào dung dịch. Như vậy, có xuất hiện một lớp khuếch tán của những ion đối dấu với mật độ điện tích nhỏ hơn. Do đó, điện thế sẽ bị giảm mạnh ở vùng có mật độ ion đối dấu lớn. Còn trong lớp khuếch tán điện thế sẽ giảm từ từ, tổng cộng lại điện thế sẽ giảm theo một đường cong (hình vẽ).



Chúng ta cũng cần phải thấy rằng thuyết của Gouy - Chapman đánh dấu một bước tiến mới cho việc xây dựng lý thuyết về lớp điện tích kép.

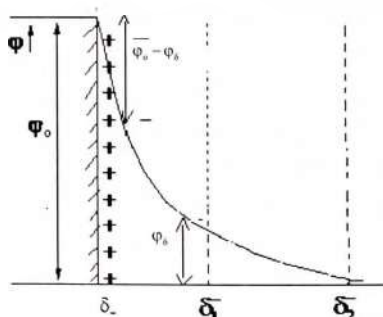
### ➤ Theo quan điểm của Stern

Thuyết thứ ba về cấu tạo lớp điện tích kép là thuyết của Stern. Thuyết này được đề xuất từ năm 1924 trong đó Stern đã kết hợp hai thuyết trên lại và là giả thuyết mà chúng ta nhận thấy đúng nhất. Khi nêu ra giả thuyết này, Stern dựa trên hai cơ sở sau:

- Những ion có kích thước nhất định do đó tâm của nó không thể nằm gần bề mặt với khoảng cách nhỏ hơn bán kính ion.

- Ngoài lực hút tĩnh điện còn có lực hút phân tử (lực hấp phụ).

Theo Stern, cấu tạo của lớp điện tích kép gồm hai phần: phần hấp phụ và phần khuếch tán. Trong phần hấp phụ gồm có một số lớp ion do những ion đôi dấu được tập trung ở bề mặt dưới tác dụng của điện trường và lực hấp phụ tạo thành. Trong lớp này, những ion đôi dấu được giữ lại gần bề mặt và cách bề mặt một khoảng bằng 1-2 kích thước ion và chúng tạo thành tụ điện phẳng giống như thuyết của Helmholtz - Peren cho nên người ta gọi lớp này là lớp Helmholtz. Ở đây, điện thế sẽ biến đổi theo một đường thẳng dốc. Còn những ion đôi dấu khác do sự phân bố nhiệt sẽ tạo thành lớp khuếch tán. Sự phân bố của những ion đôi dấu trong lớp này giống sự phân bố trong thuyết của Gouy - Chapman, nên còn gọi là lớp Gouy và ở đây điện thế sẽ giảm từ từ (hình vẽ).





Như vậy, đặc trưng cho toàn bộ lớp điện kép là điện thế  $\varphi_0$  bao gồm sự giảm thế ở lớp khuếch tán  $\varphi_s$  và sự giảm thế trong lớp hấp phụ ( $\varphi_0 - \varphi_s$ ).

### ➤ **Thế điện động Dzeta ( $\xi$ )**

Từ các kết quả nghiên cứu ở trên, có thể nhận thấy rằng, cấu tạo của lớp điện tích kép gồm có 2 phần: lớp hấp phụ và lớp khuếch tán. Bề mặt phân cách giữa 2 lớp đó được gọi là bề mặt trượt. Trong điện động học, các hiện tượng xảy ra khi có sự trượt của lớp này trên lớp kia thì bề mặt trượt có một thế điện động – gọi là thế điện động học hay là thế Dzeta ( $\xi$ ).

Ở đây, chúng ta cũng cần phân biệt sự khác nhau giữa thế điện động Dzeta ( $\xi$ ) và thế nhiệt động học  $\varphi_0$ .

Thế nhiệt động học  $\varphi_0$  là thế xuất hiện trên bề mặt của hạt giữa pha rắn và pha lỏng, nó đặc trưng cho toàn bộ lớp điện kép còn thế điện động Dzeta  $\xi$  chỉ đặc trưng cho một phần lớp điện tích kép. Đó là phần khuếch tán giá trị của thế  $\xi$  lớn hay nhỏ phụ thuộc vào lớp khuếch tán dày hay mỏng và mật độ điện tích trong lớp khuếch tán đó.

Khi nghiên cứu sâu về thế điện động  $\xi$  ta thấy rằng bề mặt trượt không nằm ngay trên lớp hấp phụ mà nằm cách lớp hấp phụ một khoảng nhỏ.

Thế điện động  $\xi$  là một yếu tố quan trọng, quyết định độ bền của hạt keo (của hệ keo). Nếu giá trị của thế  $\xi$  càng lớn có nghĩa là lớp khuếch tán càng dày như vậy là lớp bảo vệ hạt keo càng tốt, hạt keo và hệ keo càng bền vững.

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến giá trị của thế  $\xi$  như bản chất điện giải, sự thay đổi pH, nồng độ, nhiệt độ,...

### ➤ **Ảnh hưởng của chất điện giải trơ**

Đó là chất điện giải không có khả năng tham gia xây dựng mạng lưới tinh thể của hạt keo. Trong thực tế, người ta dùng chất điện giải loại này để làm keo tụ các hệ keo các hệ keo.

Khi thêm chất điện giải loại này vào thì thể nhiệt động học  $\varphi_0$  không bị thay đổi; ion của chất điện giải này có tác dụng nén lớp điện kép, cụ thể là, nén lớp khuếch tán lại và kết quả là thể điện động  $\xi$  giảm.

### ➤ Ảnh hưởng của chất điện giải không tro

Chất điện giải không tro là những chất điện giải có ion tham gia vào việc xây dựng mạng lưới tinh thể của nhân hạt keo – ion tạo thể hiệu.

Khi thêm chất điện giải loại này vào dung dịch keo, ta thấy có hai hiện tượng sau đây xảy ra:

- Đầu tiên khi nồng độ chất điện giải còn thấp, những ion tham gia xây dựng mạng lưới tinh thể sẽ tiếp tục hoàn thiện mạng lưới tinh thể của nhân hạt keo, tương ứng với quá trình này thể nhiệt động học  $\varphi_0$  sẽ tăng.

- Khi quá trình xây dựng mạng lưới tinh thể đã được hoàn thiện, nếu nồng độ chất điện giải tăng thì những ion của chất điện giải sẽ nén lớp điện kép là giảm thể điện động  $\xi$ .

Khi nghiên cứu ảnh hưởng của chất điện giải đến giá trị của thể nhiệt động học và thể điện động học, người ta thấy rằng tác dụng của chất điện giải phụ thuộc vào:

- Điện tích của hạt keo

- Hóa trị của ion. Những ion có hóa trị càng lớn khả năng làm giảm thể điện động  $\xi$  càng mạnh. Những ion có hóa trị cao như  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Th^{4+}$  không những có khả năng làm giảm thể điện động  $\xi$  mạnh mà còn có khả năng gây hiện tượng tạo lớp điện tích mới. Đó là hiện tượng những ion có hóa trị cao, có độ phân cực lớn, có thể hấp phụ cao, có tương tác điện mạnh rất dễ bị kéo vào lớp Stern với một lượng lớn đến mức không những đủ để trung hòa toàn bộ điện tích bề mặt mà còn tạo ra một lượng điện tích nhiều hơn. Trong trường hợp này bề mặt hạt keo sẽ tích điện ngược dấu và thể điện động  $\xi$  sẽ ngược dấu với thể nhiệt động học  $\varphi_0$ .

### ➤ Ảnh hưởng của pH

Độ pH có ảnh hưởng rất lớn đến thế điện động  $\xi$  vì khả năng hấp phụ của ion  $H^+$  và  $OH^-$  rất cao (ion  $H^+$  có bán kính nhỏ, còn ion  $OH^-$  có momen phân cực lớn). Đặc biệt đối với những chất phân tán lưỡng tính như  $Al(OH)_3$ ,  $Fe(OH)_3$ ... thì pH của môi trường có ảnh hưởng rất lớn không những đến thế điện động  $\xi$  mà cả thế nhiệt động học  $\varphi_0$  nữa. Thực vậy, tùy thuộc vào độ pH của môi trường mà có sự phân ly khác nhau, do đó điện tích của hạt keo cũng có giá trị và dấu khác nhau.

Ví dụ đối với dung dịch keo  $Al(OH)_3$ , trong môi trường axit thì phân ly theo kiểu:



ở đây ion tạo thể là  $Al(OH)_2^+$ , còn ion đối dấu là  $OH^-$ .

Trong môi trường bazơ thì phân ly theo kiểu:



trong trường hợp này ion quyết định thể là  $H_2AlO_3^-$  còn ion đối dấu là  $H^+$ .

### ➤ Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi nhiệt độ tăng chuyển động nhiệt của các ion tăng nên phần khuếch tán của lớp điện kép cũng tăng, do đó thế điện động  $\xi$  cũng tăng. Đồng thời, khi nhiệt độ tăng, sự khử hấp phụ của những ion tạo thể cũng có thể xảy ra, do đó thế điện động  $\xi$  và thế nhiệt động học  $\varphi_0$  có thể giảm. Khi nhiệt độ giảm hiện tượng xảy ra ngược lại.

### ➤ Ảnh hưởng bản chất của môi trường phân tán

Như đã nêu ở trên, hiện tượng điện động và sự tồn tại lớp điện tích kép thể hiện rất rõ trong những hệ mà môi trường phân tán là những chất lỏng phân cực. Độ phân cực của môi trường càng bé, thế điện động  $\xi$  càng nhỏ.

Những phương pháp xác định thế điện động

Đối với những hệ keo, giá trị của thế điện động  $\xi$  có ý nghĩa rất lớn vì qua đó có thể đánh giá được độ bền của hệ. Biết được thế điện động, người ta có thể tính được điện tích bề mặt hạt keo.

Chúng ta có thể dùng nhiều phương pháp khác nhau để xác định thế Dzeta: dựa vào hiện tượng điện di, hiện tượng điện thẩm thấu, dùng hiện vi điện tử, đếm số hạt di chuyển... Ở đây, chúng ta cũng chú ý hai phương pháp hay dùng nhất là phương pháp dựa vào hiện tượng điện di và hiện tượng điện thẩm thấu.

Nguyên tắc của phương pháp điện di là đo tốc độ chuyển dịch của giới hạn phân cách giữa dung dịch keo và dung dịch phụ. Nếu gọi  $U$  là tốc độ điện di, ta có thể tính thế Dzeta theo công thức sau:

$$\xi = \frac{4.\pi.\eta.U}{\epsilon.H} \quad (18)$$

trong đó:  $H = (E/\ell).300^2$ , nếu tính ra von người ta phải nhân với 300;

$\eta$  - độ nhớt của môi trường;

$\epsilon$  - hằng số điện môi;

$H$  - gradien thế;

$E$  - thế hiệu;

$\ell$  - khoảng cách giữa hai điện cực.

Nguyên tắc của phương pháp dựa vào hiện tượng điện thẩm thấu là đo thể tích của môi trường phân tán đã chảy qua màng xốp. Phương trình để tính thế Dzeta là:

$$\xi = \frac{4.\pi.\eta.\chi.V}{\epsilon.I}.300^2 \quad (19)$$

trong đó:  $\chi$  - độ dẫn điện riêng;

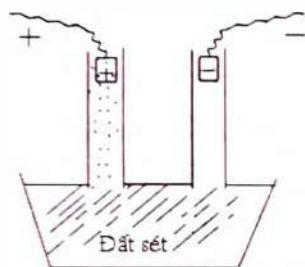
$V$  - thể tích;

$I$  - cường độ dòng điện.

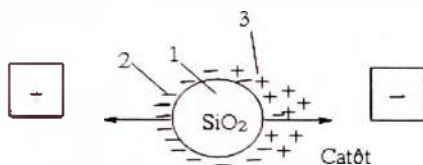
### 3.3.3. Các hiện tượng điện động học

Năm 1809 Reyes đã phát hiện thấy rằng hạt keo mang điện tích. Thí nghiệm của Reyss như sau:

Thí nghiệm 1: Trong chậu B đựng đất sét nhão, phía trên có cắm 2 ống thủy tinh thủng đáy, cho nước vào trong 2 ống ấy, mực nước ở trong 2 ống bằng nhau. Đặt vào 2 ống thủy tinh 2 điện cực bằng kim loại, cho một dòng điện không đổi (một chiều) chạy qua. Sau một thời gian, Reyes thấy trong ống cực dương (anôt) nước bị vắn đục còn trong ống ống cực âm (catôt) nước vẫn trong suốt (hình 3.7).



Hình 3.7a. Sơ đồ thí nghiệm điện di



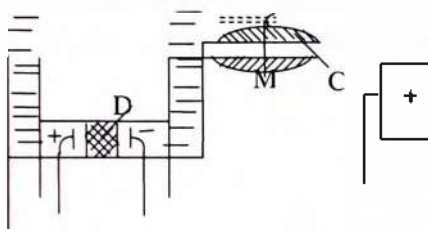
Hình 3.7b. Sơ đồ giải thích hiện tượng điện di:

- 1- hạt keo đất sét; 2- lớp ion tạo thế;
- 3- lớp ion đối dấu.

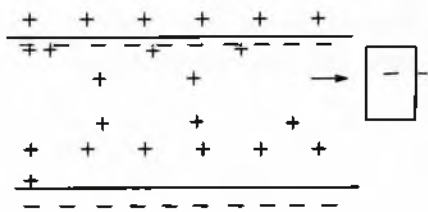
Như vậy, ta thấy rằng những hạt đất sét mang điện tích âm di chuyển về phía điện cực dương. Những nghiên cứu tiếp theo cho thấy rằng, các hạt phân tán di chuyển trong điện trường với tốc độ xác định (không đổi). Tốc độ này càng lớn khi thế hiệu càng cao, khi hằng số điện môi càng lớn và độ nhớt của môi trường càng nhỏ. Hiện tượng này gọi là hiện tượng điện chuyển hay điện di.

Vậy hiện tượng điện di là hiện tượng di chuyển các hạt mang điện trong điện trường.

Thí nghiệm 2: Cho các hạt thạch anh đã được nghiền nhỏ vào đoạn dưới của ống hình chữ U để tạo thành một màng giống màng xốp. Đổ nước vào trong 2 ống, mực nước 2 bên bằng nhau. Đặt 2 điện cực vào 2 đầu của màng xốp, cho dòng điện một chiều chạy qua (hình 3.8). Sau một thời gian ta thấy nước sẽ đi qua màng xốp, lượng nước đi qua có thể xác định qua sự dịch chuyển của ngăn nước M trong mao quản C.



**Hình 3.8.** Sơ đồ thí nghiệm điện thẩm



**Hình 3.9.** Sơ đồ giải thích hiện tượng điện thẩm

Lượng nước di chuyển qua màng xốp tỷ lệ thuận với thế hiệu với hàng số điện môi và tỷ lệ nghịch với độ nhớt của môi trường.

Về sau, năm 1852 Videnmam đã làm thí nghiệm và xác định thêm rằng lượng nước chuyển qua màng xốp tỷ lệ với cường độ dòng điện và không phụ thuộc vào tiết diện và độ dày của màng xốp, hiện tượng này gọi là hiện tượng điện thẩm thấu.

Có thể giải thích hiện tượng điện thẩm như sau: Giả thiết thành mao quản cầu tạo nên màng xốp tích điện âm, trong trường hợp đó ion đối dấu tạo thành lớp điện kép là các ion dương. Khi đặt một điện trường dọc theo trục của mao quản sẽ xuất hiện lực kéo các ion dương về phía cực âm và các ion này lôi cuốn các phân tử nước đi theo.

Ngoài hai hiện tượng trên ta thấy có thêm hai hiện tượng khác ngược với hai hiện tượng trên. Đó là hiện tượng của sự xuất hiện thể chảy và thể sa lắng.

Năm 1878, Dor làm thí nghiệm: cho những hạt lắng xuống trong chất lỏng, ví dụ như những hạt cát lắng xuống trong nước chẳng hạn thì sẽ xuất

hiện một hiệu thế giữa hai điện cực. Hiện tượng này ngược với hiện tượng điện di và gọi là hiệu ứng Dor hay là thế sa lắng.

Năm 1859, Quynk quan sát thấy một hiện tượng nữa là khi cho dòng nước chảy qua màng xốp, ở phía trước và sau màng xốp có gắn 2 điện cực thì giữa 2 điện cực cũng xuất hiện một thế hiệu. Thế này được gọi là thế chảy.

Tất cả bốn hiện tượng trên được gọi là những hiện tượng điện động học.

Nguyên nhân của những hiện tượng điện động học trên là do có sự tồn tại điện tích khác dấu của chất phân tán và của môi trường phân tán. Điều đó gắn liền với sự tồn tại lớp điện tích kép trên bề mặt phân cách giữa các pha.

---

## CÂU HỎI

1. Mô tả hiện tượng và giải thích các tính chất động học phân tử của dung dịch keo?
2. Áp suất thẩm thấu là gì? Áp suất thẩm thấu của dung dịch keo có đặc điểm gì?
3. Độ nhớt là gì? Đơn vị của độ nhớt?
4. Giải thích hiện tượng phân tán ánh sáng của dung dịch keo. Ứng dụng của việc đo cường độ ánh sáng khuếch tán?
5. Trình bày lý thuyết về sự hình thành lớp điện tích kép. Giải thích nguyên nhân của sự hình thành lớp điện tích kép?
6. Đặc điểm cấu tạo lớp điện tích kép theo thuyết Helmholtz và thuyết Gouy – Chapman?
7. Nguyên nhân xuất hiện thế điện động Dzeta ( $\xi$ ) của hạt keo. Ảnh hưởng của các yếu tố đến thế điện động?
8. Cách xác định thế điện động Dzeta ( $\xi$ )?
9. Giải thích hiện tượng điện di và điện thẩm thấu?

10. Các hạt keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_2\text{SiO}_3$  có cấu tạo như thế nào?

### Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Văn Nhân, *Giáo trình Hóa học chất keo*, Khoa Hóa học, Trường Đại học khoa học tự nhiên Hà Nội (2001).
- [2] Nguyễn Hữu Phú, *Hóa lý - Hóa keo*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
- [3] Phan Xuân Vận (Chủ biên), TS. Nguyễn Tiên Quý, *Giáo trình Hóa keo*, Trường Đại học Nông nghiệp Hà Nội.
- [4] Drew Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley - Interscience publishers (2006).
- [5] Hans-Jürgen Butt, Karlheinz Graf, Michael Kappl, *Physics and Chemistry of Interfaces*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA (2003).
- [6] J. Shaw: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London-Boston (1980).



## ĐỘ BỀN VÀ SỰ KEO TỤ CỦA HỆ KEO

### 4.1. Khái niệm về độ bền

Trong phần điều chế và tinh chế, chúng ta đã nêu lên những điều kiện cần thiết để có được một hệ keo bền là:

- Chất phân tán không hòa tan hoặc hòa tan rất ít trong môi trường phân tán.
- Kích thước hạt của chất phân tán phải đạt được kích thước của hạt keo điển hình.
- Cần phải có chất ổn hóa.

Trong chương hấp phụ, ta cũng đã nêu lên là dung dịch keo có năng lượng tự do bề mặt rất lớn cho nên hệ có xu hướng tiến đến trạng thái bền vững nhất, tức là ứng năng lượng tự do bề mặt thấp nhất. Hấp phụ là một quá trình làm giảm năng lượng tự do bề mặt. Ở đây, chúng ta xét sự giảm năng lượng tự do bề mặt do sự giảm diện tích bề mặt. Sự giảm diện tích bề mặt xảy ra khi các hạt keo nhỏ liên kết lại với nhau để tạo thành những hạt có kích thước lớn hơn. Quá trình này gọi là quá trình keo tụ. *Keo tụ là quá trình tự diễn biến, dẫn tới sự phá hủy hệ keo.*

Trong các hệ keo có hệ rất bền vững, tồn tại đến hàng năm và lâu hơn nữa. Ví dụ dung dịch keo vàng, dung dịch keo AgI..., nhưng cũng có những hệ không bền vững chỉ tồn tại trong một thời gian ngắn như hệ keo đất. Từ đó chúng ta đi đến khái niệm về độ bền của hệ keo: *Độ bền của hệ keo là khả năng giữ được sự phân bố đều của pha phân tán trong môi trường phân tán.*

Năm 1920, Beckhoff đã nêu ra khái niệm về độ bền của hệ keo, bao gồm độ bền động học và độ bền tập hợp.

Độ bền động học liên quan đến hai yếu tố: lực hút trọng trường và chuyển động Brown. Nhờ có chuyển động Brown mà các hạt của pha phân tán được phân bố đều trong pha phân tán. Ngược lại, lực hút trọng trường có tác dụng kéo các hạt lắng xuống đáy. Dưới tác dụng của hai lực ngược chiều ấy mà các hạt keo được phân bố đồng đều theo định luật Smolukhovsky và Brena:

$$\ln \frac{C}{C_0} = \frac{M.g.h}{K.T} \quad (1)$$

Hệ keo mà trong đó sự sa lắng của hạt keo dưới tác dụng của trọng trường là không đáng kể và có thể bỏ qua, được gọi là hệ có độ bền động học. Độ bền động học của hệ keo phụ thuộc vào kích thước hạt. Kích thước hạt càng nhỏ thì độ bền càng tăng. Ngoài ra, độ bền của hệ keo còn phụ thuộc vào tỷ trọng của pha phân tán và môi trường phân tán, phụ thuộc vào độ nhớt và nhiệt độ.

Độ bền tập hợp đặc trưng cho khả năng bảo toàn kích thước hạt của pha phân tán. Hệ có độ bền tập hợp nghĩa là các hạt keo của hệ không tập hợp lại với nhau.

Những nguyên nhân làm cho hệ có độ bền tập hợp được gọi là các yếu tố bền tập hợp. Những yếu tố bền đó là:

- Lớp solvat hóa:

Sự có mặt của chất điện giải trong vai trò ổn hóa có tác dụng quyết định đến độ bền tập hợp của hệ keo. Nhưng ion của chất điện giải có hai tác dụng: thứ nhất, bị hấp phụ lên trên bề mặt hạt keo làm giảm sức căng bề mặt và năng lượng tự do bề mặt của hệ. Thứ hai, tạo ra quanh hạt keo một lớp solvat hóa (hay lớp hydrat hóa). Quá trình solvat hóa xảy ra trong hệ keo cũng gần tương tự như quá trình xảy ra trong dung dịch thật. Đó là sự định hướng của những phân tử dung môi quanh hạt keo.

Đối với hệ keo sơ dịch, lớp solvat hóa có tác dụng cản trở sự tác dụng của các hạt keo.

- Cấu trúc cơ học:

Rất nhiều chất như cao phân tử tự nhiên, cao phân tử nhân tạo và nhiều chất khác nữa khi cho vào dung dịch keo thì chúng bị hấp phụ lên trên bề mặt hạt keo và tạo thành một màng mỏng bao quanh hạt keo không cho chúng liên kết lại với nhau. Trong trường hợp này, yếu tố bền được dựa trên cơ sở của những tính chất cơ học của những cấu trúc được tạo thành và gọi là độ bền cấu tạo cơ học.

- Điện tích:

Vì bề mặt hạt keo luôn mang điện tích và như vậy những hạt mang điện tích cùng dấu sẽ đẩy nhau ra xa khi chúng tiến đến gần nhau và làm cho hệ có độ bền tập hợp.

- Sự khuếch tán:

Do có sự khuếch tán mà các hạt keo có xu hướng được phân bố đều trong toàn bộ thể tích dung dịch keo. Hệ keo sẽ bị phá vỡ khi các hạt keo nhỏ dính lại với nhau tạo thành tủa lắng xuống đáy. Khả năng keo tụ là một đặc trưng của những hệ keo sơ dịch điển hình.

Sự keo tụ của hệ keo có thể xảy ra do nhiều yếu tố:

- Tác dụng của chất điện giải.
- Sự thay đổi nhiệt độ.
- Tác dụng cơ học: khuấy, lắc...
- Tác dụng của ánh sáng, siêu âm....

Cơ chế của quá trình keo tụ luôn gắn liền với sự phá hủy yếu tố đặc trưng cho độ bền của hệ keo.

## 4.2. Sự keo tụ bằng chất điện giải. Quy tắc Schulze – Hardy

Có rất nhiều yếu tố dẫn đến sự keo tụ của dung dịch keo như: cấu tạo của hệ, nồng độ của pha phân tán, nhiệt độ tác dụng cơ học, tác dụng của ánh sáng.... Nhưng một yếu tố quan trọng khác có ý nghĩa về mặt lý thuyết và thực nghiệm đó là ảnh hưởng của chất điện giải đến sự keo tụ.

Những hệ keo sơ dịch rất nhạy đối với chất điện giải. Hiện tượng keo tụ của hệ keo do tác dụng của chất điện giải đã được Semi, Grem và Borxov phát hiện và nghiên cứu. Các tác giả đã xác định rằng, tất cả các chất điện giải kể cả các chất ôn hòa đều có khả năng gây keo tụ, nếu như nồng độ của chúng đủ lớn để chúng có thể nén lớp điện tích kép, làm giảm ngưỡng năng lượng ngăn cách không cho các hạt kết dính lại với nhau.

*Thí nghiệm:* trong một loạt ống nghiệm có chứa một lượng nhất định của một loại sol nào đó, ví dụ sol hydroxyt sắt, lần lượt cho vào các ống một lượng chất điện giải  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  với nồng độ tăng dần, đến một nồng độ nào đó dung dịch keo bắt đầu keo tụ thể hiện ở sự thay đổi màu sắc, độ vẩn đục...

Rõ ràng là quá trình keo tụ chỉ xảy ra khi nồng độ của chất điện giải đạt đến một giá trị nào đó gọi là ngưỡng keo tụ - kí hiệu là  $\gamma$ .

*Nồng độ nhỏ nhất của chất điện giải cần thiết để gây nên sự keo tụ gọi là ngưỡng keo tụ  $\gamma$ , được tính bằng (mol/l).*

Deriagin đã đưa ra công thức để tính ngưỡng keo tụ theo lý thuyết:

$$\gamma = C \cdot \frac{\epsilon^3 \cdot (KT)^9}{A^2 \cdot e^6 \cdot Z^6} \quad (2)$$

trong đó:  $\epsilon$  - hằng số điện môi; C - nồng độ chất điện giải; T - nhiệt độ (K);

A - hằng số; e - điện tích của electron; Z - hóa trị;

K - hằng số Boltzmann.

Deriagin cho rằng giá trị ngưỡng keo tụ  $\gamma$  tỉ lệ nghịch với lũy thừa bậc sáu của hóa trị ( $1/Z^6$ ).

Ngưỡng keo tụ phụ thuộc vào rất nhiều yếu tố:

+ Nồng độ của sol.

+ Bản chất, thành phần của chất điện giải...

Ngưỡng keo tụ không phải là một đại lượng xác định, đó chỉ là thước đo tương đối về độ bền của hệ keo đối với chất điện giải ấy.

Dưới đây là bảng số liệu giá trị ngưỡng keo tụ của sol  $\text{As}_2\text{S}_3$  (mang điện tích âm):

| Chất điện giải                      | $\gamma$ (mmol/l) |
|-------------------------------------|-------------------|
| $\text{CH}_3\text{COOK}$            | 110               |
| $\frac{1}{2} \text{K}_2\text{SO}_4$ | 65,5              |
| $\text{LiCl}$                       | 58                |
| $\text{NaCl}$                       | 51                |
| $\text{BaCl}_2$                     | 0,69              |
| $\text{ZnCl}_2$                     | 0,68              |
| $\text{SnCl}_2$                     | 0,64              |
| $\text{AlCl}_3$                     | 0,093             |
| $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$          | 0,084             |

Năm 1900, Hardi đã xác định rằng, không phải tất cả các ion của chất điện giải đều có khả năng gây keo tụ mà sự keo tụ gây ra bởi các ion ngược dấu với điện tích của hạt keo. Tuy thế, chúng ta cũng cần phải chú ý rằng bản chất của những ion cùng dấu với điện tích hạt keo cũng có ảnh hưởng đến đến keo tụ.

Năm 1882, Schulze đã xác định rằng hóa trị của ion càng lớn thì khả năng gây keo tụ càng mạnh (giá trị ngưỡng keo tụ càng bé). Quy tắc này về sau đã được xác minh và gọi là quy tắc Schulze - Hardi.

Quy tắc Schulze - Hardi chỉ là tương đối vì khả năng keo tụ không những chỉ phụ thuộc vào hóa trị mà còn phụ thuộc vào cấu tạo, bản chất của ion. Ví dụ, khả năng keo tụ của ion hữu cơ hóa trị 1 lớn hơn khả năng keo tụ của ion vô cơ có cùng hóa trị 1 khác, thậm chí còn lớn hơn khả năng keo tụ của các ion vô cơ hóa trị 2. Điều đó được giải thích bởi độ phân cực của nó lớn, cấu tạo công kênh và khả năng hấp phụ của chúng.

Đối với những ion cùng hóa trị, khả năng gây keo tụ tăng khi bán kính ion tăng (do khả năng hydrat hóa của ion giảm).

Ví dụ so sánh các ion sau đây:

– Khả năng keo tụ:  $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$

– Khả năng hydrat hoá:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+$

– Bán kính ion, Å:  $0,78 < 0,98 < 1,33 < \dots$

Cần lưu ý rằng bán kính ion càng bé thì khả năng hydrat hoá càng lớn.

Hoặc  $\text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$

Anion  $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{NO}_3^- < \text{I}^- < \text{CN}^-$

Những dãy trên gọi là dãy Liotrop, những ion cùng hóa trị nhưng khả năng keo tụ khác nhau vì khả năng solvat hóa của chúng khác nhau.

| Khả năng hydrat hoá | $\text{Li}^+$ | $\text{Na}^+$ | $\text{K}^+$ | $\text{Rb}^+$ |
|---------------------|---------------|---------------|--------------|---------------|
| kg/g                | 504           | 401           | 335          | 310           |
| $\gamma$ (Agl)      | 165           | 140           | 130          | 126           |

### 4.3. Các thuyết về sự keo tụ bằng chất điện giải

Để giải thích sự keo tụ bằng chất điện giải, người ta đã đề nghị nhiều thuyết khác nhau:

#### 4.3.1. Thuyết Pauling, Duklo

Pauling, Duklo và nhiều nhà nghiên cứu khác cho rằng: chất điện giải gây keo tụ được là do nó tạo thành một hợp chất không tan hoặc ít tan trên bề mặt của lớp điện tích kép.

#### 4.3.2. Thuyết hấp phụ của Freundlich (1910)

Khi thêm chất điện giải, những ion ngược dấu với dấu của hạt keo (các ion keo tụ) bị hấp phụ trên bề mặt của hạt keo làm trung hòa một phần

diện tích. Do đó, thế điện động Dzeta giảm đến một giá trị tới hạn và ở đó hạt keo bắt đầu keo tụ.

Cơ sở để xây dựng thuyết hấp phụ là: khi quan sát quá trình keo tụ người ta thấy rằng, nồng độ của những ion gây keo tụ trong pha keo tụ tăng lên còn nồng độ của các ion không gây keo tụ trong pha lỏng vẫn được giữ nguyên. Ngoài ra, người ta còn xác định được rằng trong rất nhiều trường hợp những ion gây keo tụ khác nhau được giữ lại trong tủa theo những khối lượng tương đương và những ion đó có thể thay thế bằng những ion khác trong quá trình luyện tủa bằng những muối tương ứng.

Thuyết hấp phụ của Freundlich chỉ dựa vào lực hút tĩnh điện không tính đến khả năng nén của lớp điện tích kép của các chất điện giải, không tính đến khả năng hấp phụ của những phân tử không phân cực, không đề cập đến sự hấp phụ của ion gây keo tụ do đó ít được dùng.

#### **4.3.3. Thuyết tĩnh điện của Muler**

Trong quá trình keo tụ điện tích chung của hạt keo không bị thay đổi. Các chất điện giải khi cho vào dung dịch keo có tác dụng nén lớp điện tích kép, hay nói cụ thể hơn là, nén lớp khuếch tán của lớp điện kép làm giảm thế điện động học Dzeta đến một giá trị tới hạn, khi đó dung dịch keo không thể tồn tại được nữa và bắt đầu keo tụ.

#### **4.3.4. Thuyết vật lý của Deriagin**

Thuyết của Deriagin dựa trên cơ sở của những nguyên tắc vật lý thống kê, lý thuyết dung dịch, sự tác động của lực phân tử. Cho đến nay được coi là thuyết hoàn chỉnh nhất và đúng đắn nhất được chấp nhận để giải thích sự keo tụ.

Khi hai hạt keo mang điện tích tiến gần lại nhau chúng sẽ tác dụng lên nhau 2 lực: lực hút phân tử (lực Van der Waals) và một lực đẩy. Lực hút sẽ kéo các hạt tiến lại gần nhau, lực đẩy tạo ra do các hạt mang cùng điện tích. Dựa trên thực nghiệm, lực hút được xác định:

$$F_h = \frac{A}{6\pi d^2} \quad (3)$$

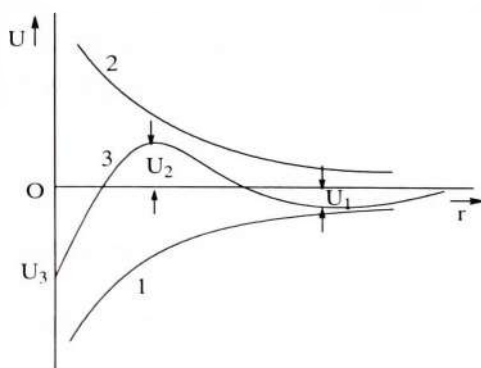
A- hệ số tác dụng.

d- khoảng cách giữa hai hạt keo ( $d < 100 \text{ \AA}$ )

Khi nghiên cứu lực đẩy người ta thấy rằng, khi hai mixel trung hòa điện tích tiến đến gần lại nhau (chưa tiếp xúc nhau) thì chưa xuất hiện lực đẩy. Lực đẩy sẽ xuất hiện khi lớp khí quyển của hai mixel xen phủ lên nhau. Lực tương tác giữa hai hạt mang điện tích được tính toán chính xác dựa trên sự biến đổi năng lượng tự do của hệ do sự sắp xếp lại của những ion ngược dấu với điện tích hạt keo.

Nói tóm lại, khi hai hạt keo tiến đến gần nhau thì năng lượng tác dụng giữa chúng sẽ bị thay đổi, năng lượng này là năng lượng tổng cộng của 2 lực hút và đẩy.

Đường cong thế năng (hình 4.1) biểu diễn sự thay đổi của năng lượng U vào khoảng cách (r) giữa chúng.



Hình 4.1

Đường 1: Biểu diễn năng lượng hút ( $U < 0$ )

Đường 2: Năng lượng đẩy ( $U > 0$ )

Đường 3: Năng lượng tổng cộng.



Nhìn vào các đường cong biểu diễn trên hình 4.1 ta thấy, ở khoảng cách lớn, đường cong nằm dưới trục hoành, có nghĩa là lực hút lớn hơn lực đẩy, ở khoảng cách trung bình ứng với độ dày của lớp ion (khoảng  $10^{-5}$  cm hay 100  $\mu\text{m}$ ), đường cong nằm trên trục hoành có nghĩa là lực đẩy lớn hơn lực hút. Nếu khoảng cách giữa chúng khoảng 1  $\mu\text{m}$ , thì lực hút lại lớn hơn lực đẩy.

Theo Rebinder ở khoảng cách nhỏ hơn 1  $\mu\text{m}$  lại xuất hiện một lực đẩy rất lớn. Việc xuất hiện lực này liên quan đến sự tồn tại của lớp hấp phụ đơn phân tử do những ion của chất điện giải hấp phụ trên bề mặt nhân hạt keo tạo thành. Chính vì vậy, để hạn chế sự tồn tại của lực này và muốn cho các hạt tiếp xúc với nhau thì lực hút giữa chúng phải lớn.

Trong sự keo tụ của các hệ keo thường có sự phân biệt keo nồng độ và keo trung hòa:

- Keo tụ nồng độ xảy ra khi lớp phân tán bị nén và quá trình này xảy ra khi chất điện giải gây keo tụ là những chất điện giải trơ và bản chất quá trình này là những ion chất điện giải đó cùng có tác dụng nén lớp khuếch tán.

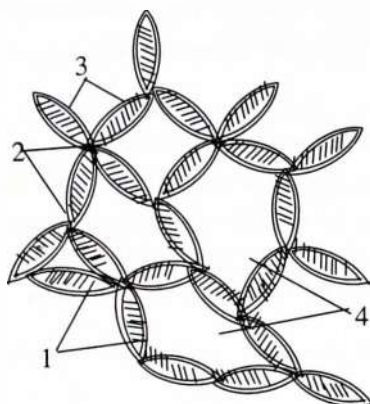
- Keo tụ trung hòa xảy ra khi giảm điện tích của hạt. Điện tích của hạt giảm do sự hấp phụ của những ion tạo thể giảm. Điện tích giảm nên lực đẩy giữa các hạt cũng giảm, do đó, khi va chạm chúng dễ dàng dính lại với nhau tạo thành tụ keo.

Keo tụ trung hòa thường do những ion keo tụ có hóa trị cao gây ra (hóa trị 2, 3) vì hóa trị càng cao thể càng giảm mạnh.

#### **4.4. Tính chất cơ học, cấu trúc của các hệ keo tụ**

Do keo tụ, các hạt keo liên kết với nhau thành mạng lưới không gian, làm cho hệ có tính bền cơ học nhất định. Về mặt cấu trúc, người ta chia các hệ keo tụ thành hai loại: loại cấu trúc keo tụ và loại cấu trúc ngưng tụ kết tinh.

Cấu trúc keo tụ hình thành khi các hạt keo liên kết với nhau tại một số điểm tạo thành mạng lưới không gian bao lấy môi trường phân tán. Cấu trúc như vậy gọi là gel, được biểu diễn trên hình 4.2.



**Hình 4.2.** Cấu trúc gel

- 1- hạt của pha phân tán; 2- điểm tiếp xúc; 3- lớp vỏ bảo vệ;  
4- môi trường phân tán

Sự tạo gel xảy ra nhanh nếu:

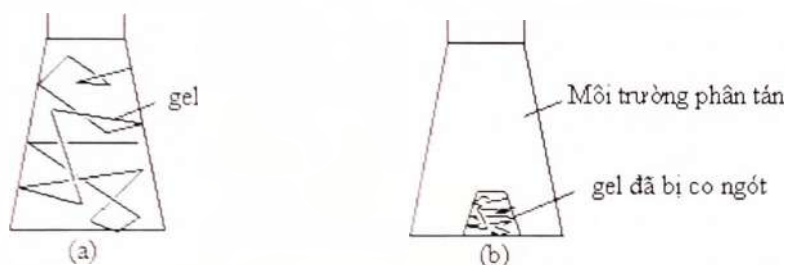
- Nồng độ hạt cao;
- Kích thước hạt bé.
- Hình dạng hạt bất đối xứng.

Hạt có nhiều góc cạnh dễ tạo gel hơn vì đó là những chỗ có lớp điện kép và lớp solvat kém phát triển nên ít được bảo vệ. Hạt hình que hình tấm dễ tạo gel hơn hạt hình cầu.

Đặc điểm của cấu trúc keo tụ là sự *chuyển biến sol – gel thuận nghịch*, đó là khả năng của gel sau khi bị phá vỡ (vì một nguyên nhân cơ học nào đó) tự phục hồi sau một thời gian. Quá trình solgel có thể xảy ra vì liên kết giữa các hạt keo là liên kết yếu ứng với cực tiểu  $U_1$  trên hình 4.1 (tương tác xa).

Hệ keo tụ có độ bền không cao, có tính dẻo và tính đàn hồi vừa phải.

Hệ có cấu trúc keo tụ thường được đặc trưng bằng hiện tượng co ngót, hình 4.3: với thời gian số điểm tiếp xúc giữa các hạt tăng lên, gel bị co lại nhưng vẫn giữ nguyên hình dạng của bình chứa. Sự co ngót xảy ra đối với gel axit silicic, gel  $\text{CeO}_2$ ... Nhưng thường gặp nhất với các chất cao phân tử.



Hình 4.3. Hiện tượng co ngót. (a) trước khi co ngót; (b) Sau khi co ngót

Ngược với hiện tượng co ngót là hiện tượng trương: gel đã teo hút môi trường phân tán và nở thể tích. Hiện tượng trương ít gặp đối với các hệ keo sơ dịch nhưng thường gặp đối với các chất cao phân tử.

Cấu trúc ngưng tụ kết tinh hình thành khi các hạt liên kết với nhau bằng lực liên kết hóa học. Các hệ này không có tính dẻo, tính sol – gel thuận nghịch, trái lại có độ bền cơ học cao có tính đàn hồi.

Ví dụ về cấu trúc keo tụ điển hình là gel axit silicic.

Ví dụ về cấu trúc ngưng tụ kết tinh điển hình là các vật liệu kết dính trên cơ sở xi măng, thạch cao, vôi tôi.

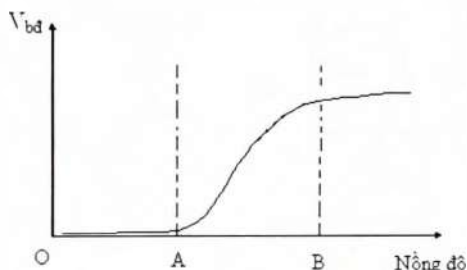
#### 4.5. Động học của sự keo tụ

Ở phần trên, chúng ta đã xét đến cơ chế của quá trình keo tụ. Trước hết, chúng ta hãy xét tới tốc độ ban đầu của quá trình keo tụ.

Để xét sự phụ thuộc của tốc độ ban đầu vào nồng độ của chất điện giải, ta hãy làm thí nghiệm đơn giản sau đây. Trong một loạt ống nghiệm có

chứa một lượng dung dịch keo nào đó nhất định. Lần lượt cho vào từng ống một lượng thể tích dung dịch chất điện giải nhất định với nồng độ tăng dần. Dùng đục kế hay áp dụng các phương khác thích hợp để xác định sự thay đổi nồng độ hạt của dung dịch sau khi thêm chất điện giải. Kết quả thí nghiệm cho thấy rằng, tốc độ ban đầu của quá trình keo tụ  $V_{bd}$  tăng khi nồng độ chất điện giải tăng. Đồ thị minh họa có dạng:

Có thể chia đồ thị ra làm 3 vùng ứng với 3 khoảng nồng độ khác nhau. Đoạn OA, ứng với nồng độ thấp, hệ keo còn bền vững,  $V_{bd} = 0$ . Đoạn AB, ứng với khoảng nồng độ tương đối lớn, khi đó tốc độ ban đầu của quá trình keo tụ tăng theo sự tăng của nồng độ dung dịch chất điện giải. Trong đoạn BC, tốc độ ban đầu của quá trình keo tụ không phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải.



Tất cả những sự phụ thuộc của tốc độ ban đầu quá trình keo tụ vào nồng độ được giải thích như sau:

Đầu tiên, khi nồng độ chất điện giải còn nhỏ không đủ để nén lớp khuếch tán, các ion gây keo tụ không đủ khả năng vượt qua hàng rào thế năng tương tác mà tại đó các hạt keo va chạm có thể dính lại với nhau gây sự keo tụ. Trong trường hợp này, hệ vẫn có độ bền tập hợp và xác suất va chạm có hiệu quả bằng không.

Khi nồng độ chất điện giải tăng, đạt đến giá trị của hàng rào thế năng thì sự keo tụ bắt đầu xảy ra. Do đó, tốc độ ban đầu quá trình keo tụ tăng theo nồng độ. Đây là vùng không bền vững của hệ keo. Xác suất va chạm có hiệu quả tăng trong khoảng từ 0 - 1. Trong vùng này xảy ra sự keo tụ chậm. Keo tụ chậm là quá trình trong đó không phải tất cả các hạt keo khi va chạm với nhau đều dính lại với nhau tạo thành tủa.

Cuối cùng, khi nồng độ chất điện giải đủ lớn đủ để nén lớp khuếch tán và vượt qua hàng rào thế năng thì tốc độ ban đầu của quá trình keo tụ không phụ thuộc vào nồng độ chất điện giải nữa. Mọi va chạm trong trường hợp

này đều dẫn đến sự keo tụ, xác suất va chạm có hiệu quả bằng 1, ta có quá trình keo tụ nhanh. Vậy keo tụ nhanh là quá trình keo tụ trong đó các hạt khi va chạm với nhau đều tập hợp lại với nhau.

---

## CÂU HỎI

1. Giải thích các yếu tố bền vững của dung dịch keo?
2. Phân biệt tính bền động học với tính bền nhiệt động học?
3. Tại sao xảy ra sự keo tụ? Phân biệt keo tụ nhanh và keo tụ chậm?
4. Trình bày lý thuyết về sự keo tụ?
5. Giải thích sự keo tụ của dung dịch keo dưới tác dụng chất điện giải theo quan điểm của Schulze – Hardi?
6. Ngưỡng keo tụ là gì? Ngưỡng keo tụ phụ thuộc vào những yếu tố nào?
7. Trình bày các cơ chế keo tụ của dung dịch keo?
8. Giải thích vai trò của chất điện ly đối với sự keo tụ?
9. Giải thích quá trình keo tụ nhanh bằng chất điện giải?
10. Động học của sự keo tụ nhanh bằng chất điện giải? Công thức tính tốc độ quá trình keo tụ?

## Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Văn Nhân, *Giáo trình Hóa học chất keo*, Khoa Hóa học, Trường Đại học khoa học tự nhiên Hà Nội (2001).
- [2] Nguyễn Hữu Phú, *Hóa lý - Hóa keo*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
- [3] F. Damels, R. Alberty, *Hóa lý* (dịch từ bản tiếng Nga), tập II, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội (1972).
- [4] J. Shaw: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London-Boston (1980).

# NHŨ TUONG

### 5.1. Khái niệm, đặc điểm và phân loại nhũ tương

Nhũ tương là một hệ phân tán của một chất lỏng này phân tán trong một chất lỏng khác, trong đó hai chất không hòa tan vào nhau hoặc hòa tan nhưng rất ít. Trong thiên nhiên ta cũng thường gặp hệ nhũ tương như sữa, mù cào su...

Đã từ lâu các nhà khoa học đã nghiên cứu hệ nhũ tương. Năm 1845, Semi đã nêu ra những khái niệm đúng đắn về bản chất của nhũ tương. Nhưng việc nghiên cứu được tiến hành có hệ thống và kỹ lưỡng kể từ khi đã xác định được khá rõ ràng những quá trình xảy ra trên bề mặt của chất lỏng với chất lỏng.

Năm 1891, Donan đã đưa ra một số công trình nghiên cứu về quá trình nhũ hóa và một số tính chất của nhũ tương như sự phụ thuộc của độ bền của nhũ tương vào sự thay đổi sức căng bề mặt trên giới hạn của những giọt chất lỏng.

Về sau này, người ta đã điều chế nhiều nhũ tương cần thiết, quan trọng và đã tiến hành nghiên cứu tính chất của chúng.

Có thể phân biệt làm hai loại nhũ tương:

- Nhũ tương ghét dịch
- Nhũ tương ưa dịch hay còn gọi là nhũ tương tới hạn.

Nhũ tương tới hạn do 2 chất lỏng hòa tan hạn chế vào nhau tạo thành (phenol và nước, anilin và nước...) ở nhiệt độ rất gần nhiệt độ tới hạn, khi đó sức căng bề mặt trên giới hạn pha rất nhỏ và chuyển động nhiệt cũng đủ

khả năng làm phân tán chất lỏng này vào trong một chất lỏng khác. Nhũ dịch tới hạn là một hệ bền nhiệt động học, là hệ cân bằng và không cần chất ổn hóa.

Nói chung nhũ tương là hệ phân tán không bền vững. Muốn cho hệ được bền phải có chất ổn hóa – thường gọi là chất nhũ hóa.

Độ phân tán của nhũ dịch ghét dịch nhỏ hơn so với độ phân tán trong hệ keo ghét dịch.

Một đặc điểm của nhũ tương là các hạt (giọt) có dạng hình cầu, đặc điểm này do trạng thái tập hợp của chất lỏng và pha phân tán gây ra.

## 5.2. Điều chế nhũ tương

Thông thường nhũ tương được điều chế bằng cách lắc mạnh, khuấy mạnh hoặc dùng những máy đặc biệt như máy khuấy hoặc cối xay để tiến hành quá trình phân tán. Trong thời gian gần đây, người ta đã điều chế nhũ tương bằng cách dùng siêu âm với dao động trên 15.000 dao động/giây. Bằng những phương pháp đặc biệt, người ta có thể thu được dao động với tần số trên 300.000 hoặc 800.000 dao động/giây.

Quá trình hình thành nhũ tương xảy ra qua hai giai đoạn:

- Giai đoạn phân tán (chia khối chất lỏng lớn của chất phân tán thành những giọt nhỏ phân tán vào một chất lỏng khác - môi trường phân tán, nhờ công cơ học).

- Giai đoạn ổn hóa do sự hấp phụ chất nhũ hóa lên trên bề mặt của hạt (giọt).

Trong quá trình phân tán, chất bao giờ cũng tạo thành những khối hình trụ mỏng. Những khối hình trụ này không bền và dễ tách ra thành những giọt. Theo lý thuyết mao quản thấy rằng, những khối chất lỏng hình trụ bắt đầu tách ra thành từng giọt nhỏ khi nào độ dài của nó lớn hơn chu vi tiết diện phẳng của nó.

Cũng cần chú ý rằng, trong quá trình điều chế song song với quá trình phân tán bao giờ cũng có quá trình kết tụ (ở mức độ hoặc ít hoặc nhiều) vì

ràng chất nhũ hóa không kịp và không thể hấp phụ hoàn toàn trên bề mặt của giọt ngay được, do đó những giọt không ổn định tức khắc, nên chúng rất dễ liên kết lại với nhau.

Có rất nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình nhũ tương hóa. Ngoài yếu tố bản chất của chất nhũ hóa, tác dụng cơ học còn có một số yếu tố khác như nhiệt độ, tỉ lệ (khối lượng) giữa các pha lỏng,...

Ngoài phương pháp điều chế bằng sự phân tán cơ học ra, nhũ tương còn thu được do quá trình tự phân tán.

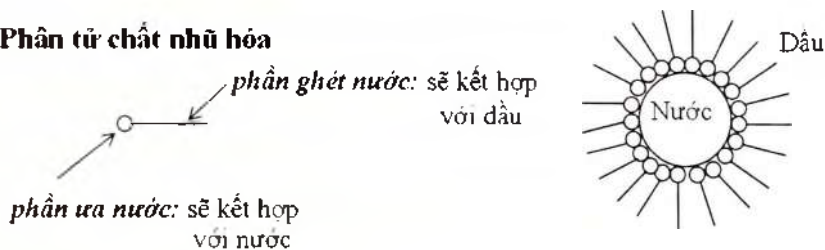
Như ở phần mở đầu chúng tôi đã nêu, nhũ tương thu được không có chất nhũ hóa thường không bền. Do chuyển động nhiệt, những hạt (giọt) khi tiếp xúc với nhau rất dễ dính lại với nhau và dần dần hệ phân tán sẽ tách thành hai lớp. Sự phá hủy nhũ tương do không có chất nhũ hóa là quá trình tự xảy ra vì sự chuyển hệ từ trạng thái có độ phân tán cao với năng lượng tự do lớn sang trạng thái có độ phân tán thấp với năng lượng tự do nhỏ là quá trình tự diễn biến.

Muốn thu được nhũ tương bền vững phải thêm chất nhũ hóa.

*Chất nhũ hóa là những chất hoạt động bề mặt có tác dụng làm giảm sức căng bề mặt trên ranh giới phân chia giữa các pha phân tán.*

Phân tử các chất nhũ hoá được biểu thị một đầu là hình gậy (phần ghét nước hay kỵ nước) và một đầu là hình tròn (phần ưa nước) như hình vẽ 5.1.

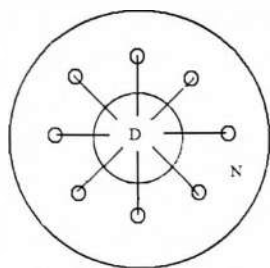
### Phân tử chất nhũ hóa



Hình 5.1. Sơ đồ sự sắp xếp các phân tử chất nhũ hóa



Để thấy được ý nghĩa và vai trò của chất nhũ hóa, ta quan sát thí nghiệm sau: Cho nước vào một bình cầu thủy tinh có dung tích 250ml- 300ml với một lượng chiếm khoảng 2/3 dung tích bình cầu, thêm vào đó một ít dầu (hay benzen). Trong một bình cầu khác, ngoài nước và dầu một ít dung dịch xà phòng được thêm vào. Đồng thời cùng một lúc lắc mạnh 2 bình cầu sau



đó để yên. Trong bình cầu không có xà phòng, nhũ tương thu được có độ phân tán thấp và rất dễ bị phá hủy (phân thành hai lớp). Trong bình cầu có chất nhũ hóa xà phòng, nhũ dịch thu được có độ phân tán cao hơn (giọt nhỏ hơn) và bền vững hơn. Qua đó thấy rằng, chất nhũ hóa có thể làm tăng khả năng nhũ hóa và là một yếu tố làm bền nhũ tương. Như vậy, phân tử của chất nhũ hóa đã định hướng trên bề mặt của những giọt nhũ tương, làm giảm sức căng bề mặt và tạo thành một màng mỏng quanh giọt làm cho giọt nhũ tương bền (hình vẽ).

Ở đây, D ký hiệu cho những chất lỏng không phân cực hoặc ít phân cực như dầu. N ký hiệu cho những chất lỏng phân cực như nước.

#### *Phân loại nhũ tương:*

Như đã nêu ở phần mở đầu, nhũ tương có thể được chia làm hai loại: loại ghét dịch và loại ưa dịch hay còn gọi là nhũ tương tới hạn.

Để phân loại các nhũ tương ghét dịch chúng ta có thể dựa vào yếu tố:

- Tính chất của pha phân tán và môi trường phân tán
- Nồng độ của pha phân tán.

\* Theo cách phân loại thứ nhất, ta phân biệt nhũ tương của chất lỏng không phân cực (hay ít phân cực) trong chất lỏng phân cực. Ví dụ như nhũ tương loại dầu trong nước, thường được gọi là nhũ tương loại một hay nhũ tương thuận. Còn nhũ tương của chất lỏng phân cực trong chất lỏng không phân cực là nhũ tương loại hai hay nhũ tương ngược (nghịch).

Những nhũ tương loại một thường ký hiệu D/N; nhũ tương loại hai thường ký hiệu N/D. Ngoài ra còn có nhũ tương loại đặc biệt trong đó cả hai chất lỏng đều phân cực. Ví dụ như, nhũ tương của kim loại ở thể lỏng (nhũ tương của thủy ngân và gali) trong nước.

Bằng nhiều cách, chúng ta có thể xác định loại nhũ tương. Dưới đây là một vài cách mà thường hay được dùng nhất.

Xác định tính chất của môi trường phân tán được thực hiện bằng cách xác định khả năng thấm ướt bề mặt ghét dịch, thử khả năng pha loãng của nhũ tương hoặc cho vào nhũ tương một ít thuốc nhuộm có khả năng hòa tan trong môi trường phân tán làm cho môi trường có màu, cuối cùng là xác định độ dẫn điện của nhũ tương.

Kết quả thu được nếu như nhũ tương không làm thấm ướt bề mặt ghét dịch; bị pha loãng khi thêm nước; có màu khi thêm thuốc nhuộm (thuốc nhuộm xanh metylen); có độ dẫn điện cao thì đó chính là nhũ tương loại dầu trong nước D/N và nếu thu được những kết quả ngược lại thì đó là nhũ tương N/D.

\* Theo cách phân loại thứ hai, người ta chia nhũ tương ra làm 3 loại: nhũ tương loãng, nhũ tương đậm đặc và nhũ tương quá đậm đặc hay còn gọi là nhũ tương gelatin hóa.

Nhũ tương loãng là nhũ tương có chứa 0,1% chất phân tán. Ví dụ, một nhũ tương điển hình của loại này là dầu máy trong phần ngưng kết (tạo ra trong quá trình chạy máy). Kích thước hạt (giọt) nhũ tương loại này khác với kích thước hạt (giọt) trong nhũ tương đậm đặc và quá đậm đặc. Nhũ tương loãng là hệ có độ phân tán cao, kích thước hạt dao động trong khoảng  $10^{-5}$  cm, có nghĩa là gần bằng kích thước hạt keo ghét dịch. Đối với nhũ tương loãng thường không cần chất nhũ hóa. Nhiều thí nghiệm đã chứng minh rằng, hạt của nó có mang điện tích. Điện tích được tạo ra là do sự hấp phụ những ion của chất điện giải vô cơ có trong môi trường hoặc do hấp phụ những ion  $H^+$  hay  $OH^-$  của nước phân ly.

Tính chất của nhũ tương loãng gần giống tính chất của sol ghét dịch. Bovit đã chứng minh rằng, nhũ tương loãng tuân theo quy tắc Schulze-Hardy và có thể Dzeta giới hạn.

Nhũ tương đậm đặc có chứa tới 70% chất phân tán. Vì rằng nhũ tương đậm đặc thường điều chế bằng phương pháp phân tán cho nên kích thước hạt của nó tương đối lớn, từ 0,1 – 1 mm hoặc hơn nữa.

Những giọt nhũ tương đậm đặc cũng di chuyển theo chuyển động Brown, cường độ của chuyển động nhiệt giảm khi kích thước hạt tăng.

Đặc điểm nổi bật của nhũ tương đậm đặc là sự sa lắng. Trong nhũ tương đó, sự sa lắng xảy ra càng dễ khi tỷ trọng của hai chất lỏng khác nhau càng nhiều. Nếu như chất phân tán có tỷ trọng nhỏ hơn tỷ trọng của môi trường phân tán thì ta sẽ thấy hiện tượng ngược lại, tức là các giọt sẽ bèn lơ lửng trong hệ.

Trong nhũ tương với nồng độ quá cao hay nhũ tương gelatin hóa, nồng độ của chất phân tán chiếm khoảng 74%. Một đặc điểm khác hẳn của nhũ tương loại này so với những loại nhũ tương trên là sự biến dạng của các giọt, các giọt có thể có cấu trúc nhiều mặt và các giọt được ngăn cách với nhau bởi một lớp mỏng của môi trường phân tán.

Do sự sắp xếp các hạt sát lại với nhau cho nên nhũ tương gelatin hóa không có khả năng sa lắng mà lại có tính chất cơ học giống như gel. Cũng chính vì thế mà người ta gọi nhũ tương có nồng độ cao là nhũ tương gelatin hóa.

Nhũ tương có nồng độ càng cao thì tính bền cơ học của nó càng tăng.

### **5.3. Độ bền tập hợp của nhũ tương. Bản chất của chất nhũ hóa**

Nhũ tương cũng như tất cả các hệ phân tán khác đều là những hệ dị thể, không có độ bền tập hợp vì chúng có dư năng lượng trên bề mặt phân cách. Sự thiếu vắng độ bền tập hợp của hệ nhũ tương thể hiện ở chỗ những giọt của chất phân tán tự liên kết lại với nhau và dẫn đến phá hủy toàn bộ nhũ tương (tức là phân chia thành hai lớp).

Độ bền tập hợp của nhũ tương được đặc trưng bởi tốc độ phân lớp của nhũ tương hoặc thời gian tồn tại của những giọt riêng biệt.

Để xác định độ bền tập hợp của nhũ tương, người ta đo thể tích của chất phân tán được tách ra sau từng khoảng thời gian nhất định, kể từ sau khi điều chế nhũ tương. Như vậy, có thể tìm được sự phụ thuộc độ bền của nhũ tương theo thời gian.

Nếu như trong quá trình phá hủy nhũ tương, lượng chất bị tách ra tỉ lệ với thời gian thì độ bền của nhũ tương có thể đặc trưng bởi thời gian tồn tại của nó. Thời gian tồn tại của nhũ tương ( $t$ : giây) được tính từ công thức:

$$t = \frac{H}{v} \quad (1)$$

trong đó,  $H$ - độ cao của cột nhũ dịch (cm).

$v$ - tốc độ phá hủy (cm/giây).

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến độ bền tập hợp của nhũ tương. Một trong những yếu tố có ảnh hưởng mạnh hơn cả là bản chất và lượng của chất nhũ hóa.

Theo nhiệt động học thì chất nhũ hóa bị hấp phụ trên bề mặt phân cách làm giảm sức căng bề mặt của hệ. Còn theo động học, sự tồn tại của chất nhũ hóa trên bề mặt phân cách sẽ kích thích sự xuất hiện lực đẩy giữa các giọt làm cho chúng không tiếp xúc được với nhau. Do đó, khi nồng độ của chất nhũ hóa trong hệ tăng đến một giới hạn nhất định sẽ làm tăng độ bền của nhũ tương.

Bản chất của chất nhũ hóa không những xác định độ bền của nhũ tương mà còn xác định dạng của nhũ tương. Thực nghiệm cho thấy rằng, những chất nhũ hóa ưa dịch sẽ tan trong nước nhiều hơn trong hydrocacbon, do đó tạo thành nhũ tương loại D/N, còn chất nhũ hóa ghét dịch thì ngược lại, tan trong hydrocacbon nhiều hơn tan trong nước và ta thu được nhũ tương loại N/D (theo nguyên tắc của Ban-Kropta).

Có thể dùng nhiều chất khác nhau để làm chất nhũ hóa như: chất hoạt động bề mặt, trong phân tử của nó có chứa những nhóm ion phân cực (xà

phòng), những chất hoạt động bề mặt không có khả năng phân ly thành các ion; những hợp chất cao phân tử...

Chúng ta không dùng những chất điện giải vô cơ để làm chất nhũ hóa vì khả năng hấp phụ trên bề mặt phân cách của nó yếu không đủ làm cho hệ bền vững.

Tác dụng ổn hóa của xà phòng và những chất giống xà phòng cho nhũ tương loại D/N được giải thích bởi những yếu tố tạo bền sau:

Một là yếu tố điện tích. Điện tích xuất hiện trên bề mặt của giọt do sự hấp phụ những ion hữu cơ của xà phòng và tạo thành lớp điện tích kép giống như lớp điện tích kép trong sol ghét dịch. Chính lớp điện tích kép đó đã làm cho hệ bền vững.

Muốn tạo ra sự hấp phụ của những ion hữu cơ thì những ion đó cần phải có hoạt tính hoạt động bề mặt cao và có mạch hydrocacbon dài. Điều đó giải thích tại sao chỉ dùng những xà phòng có phân tử lượng cao để làm chất nhũ hóa cho nhũ dịch loại D/N.

Yếu tố thứ hai là đặc điểm cấu trúc. Chất nhũ hóa cùng với lớp solvat hóa (hydrat hóa) của môi trường phân tán tạo thành một lớp có cấu tạo cấu trúc bền, có độ nhớt cao giống như trong gel.

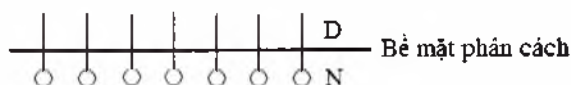
Đối với những nhũ tương loại N/D dùng chất nhũ hóa là xà phòng thì cơ chế tạo nên độ bền cho hệ phức tạp hơn. Ngày nay, để giải thích độ bền của nhũ tương loại này, người ta dựa trên khả năng tạo thành ngưỡng cấu tạo cơ học trên bề mặt của giọt nhũ tương.

Yếu tố thứ ba: cơ sở để giải thích độ bền của nhũ tương loại N/D khi dùng chất nhũ hóa là xà phòng với những cation đa hóa trị là sự hấp phụ những nhóm phân cực trên bề mặt của nước, còn mạch hydrocacbon dài và linh động sẽ định hướng trong môi trường không phân cực. Trong trường hợp này độ bền được xác định bởi chuyển động nhiệt và sự đẩy của những nhóm hydrocacbon.

Gần đây, để ổn hóa nhũ tương người ta dùng những chất nhũ hóa không phân ly. Chất nhũ hóa không phân ly cấu tạo từ những gốc

hydrocacbon dài và nhóm phân cực (thường là nhóm OH) nhưng không có khả năng phân ly.

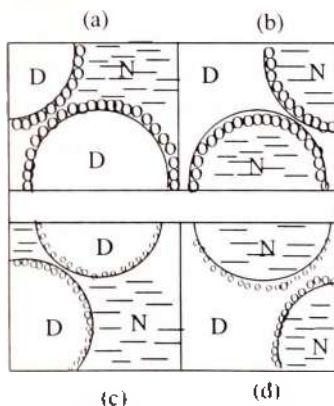
Độ bền của nhũ tương loại D/N với chất nhũ hóa không phân ly được giải thích bởi sự định hướng của những phân tử chất nhũ hóa, trong đó nhóm không phân cực hướng vào pha phân tán, còn nhóm phân cực hướng vào môi trường phân tán (nước) tạo thành lớp hydrat hóa. Chính lớp hydrat hóa này đã ngăn cản sự tiếp xúc giữa các giọt.



Ngoài ra, người ta còn dùng chất nhũ hóa là cao phân tử hay chất nhũ hóa rắn. Chất nhũ hóa rắn là những bột có độ phân tán cao, có khả năng thấm ướt bởi chất lỏng ghét dịch hoặc ưa dịch, ví dụ như đất sét, thạch cao,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  (ưa nước); muội than (ưa dầu)...

Cho chất nhũ hóa rắn vào hỗn hợp của hai chất lỏng phân cực và không phân cực, rồi đem lắc mạnh. Những hạt nhỏ li ti của chất nhũ hóa sẽ bám trên bề mặt phân cách. Trong đó phần lớn hạt sẽ nằm trong chất lỏng nào thấm ướt nó tốt hơn. Như vậy trên bề mặt của giọt sẽ tạo thành một lớp “áo giáp” ngăn cản không cho các hạt dính lại với nhau.

Nếu chất nhũ hóa rắn thấm nước tốt hơn thì lớp “áo giáp” sẽ xuất hiện ở phía nước và bảo vệ được nhũ tương loại D/N, còn nếu chất nhũ hóa rắn thấm dầu tốt, nó sẽ nằm trong dầu và bảo vệ nhũ tương loại N/D (Hình 5.2).



**Hình 5.2.** Chất nhũ hóa rắn:

- a, b – thấm nước tốt;
- c, d – thấm dầu tốt;
- a, d – hệ bền,
- b, c – hệ không bền.

Trong 4 trường hợp ở hình 5.2 chỉ có hai trường hợp a và d ứng với hệ bền.

Cần chú ý, quá trình ổn hóa nhũ dịch bằng chất nhũ hóa rắn chỉ thực hiện được với điều kiện là kích thước hạt của bột phải nhỏ hơn kích thước giọt nhũ tương.

Như vậy cũng giống như phân tử chất hoạt động bề mặt, chất nhũ hóa rắn có thể bảo vệ được hạt nhũ tương nếu nó nằm ngoài hạt và trong môi trường.

So sánh khả năng bảo vệ nhũ dịch của chất hoạt động bề mặt và chất nhũ hóa rắn có thể nhận thấy rằng: Nhũ tương thuận (D/N) bền vững bởi các chất nhũ hóa có tính ưa nước mạnh hơn, còn nhũ tương nghịch (N/D) bền vững bởi các chất nhũ hóa có tính ưa dầu trội hơn. Chất lỏng nào tương tác mạnh hơn đối với chất nhũ hóa thì chất lỏng đó là môi trường của nhũ dịch.

#### **5.4. Sự phá hủy nhũ tương**

Trong kỹ thuật, nhiều khi người ta cần hạn chế sự tạo thành nhũ tương hoặc phải phá hủy những nhũ tương không cần thiết đã được tạo thành.

Nhũ tương loại D/N dùng chất nhũ hóa ion thường bị phá hủy nhờ quá trình keo tụ bằng chất điện giải với ion có hóa trị cao vì những chất điện giải như thế sẽ tác dụng với những nhóm ion của chất nhũ hóa tạo thành chất không hòa tan trong nước.

Đôi khi để phá hủy nhũ tương có chất nhũ hóa ion, người ta phải thêm vào nhũ tương một chất nhũ hóa khác có khả năng tạo thành nhũ tương có dạng ngược lại với nhũ tương ban đầu.

Phá vỡ nhũ tương được ổn định bằng chất nhũ hóa không phân ly ion thì khó khăn hơn. Để phá vỡ nhũ tương loại này cần dùng dịch chất điện giải với nồng độ cao hơn và quá trình xảy ra bây giờ không phải là quá trình keo tụ mà là quá trình muối kết.

Nói chung, để phá vỡ tất cả các loại nhũ tương có thể tiến hành bằng cách thêm vào trong hệ chất hoạt động bề mặt có khả năng đẩy chất nhũ hóa cũ ra khỏi lớp hấp phụ, nhưng chính bản thân chất hoạt động bề mặt này



không có khả năng ổn hóa. Dựa trên nguyên tắc này có thể phá một số nhũ tương loại một bằng rượu amin.

Nhũ tương cũng có thể bị phá hủy bằng phương pháp siêu ly tâm, lọc, điện chuyển hay tác dụng của nhiệt độ.

Nói tóm lại muốn phá nhũ tương ta có thể dùng nhiều cách, sử dụng nhiều chất để phá vỡ lớp bảo vệ và làm tăng khả năng tiếp xúc của những giọt nhũ tương với nhau.

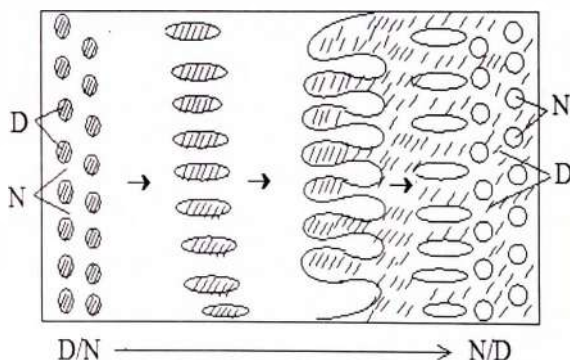
## 5.5. Quá trình chuyển tương của nhũ tương

Sự đảo tương là một hiện tượng rất đặc trưng cho các loại nhũ tương.

Khi thêm vào nhũ tương một lượng có thừa chất hoạt động bề mặt làm chất ổn hóa cho nhũ tương dạng ngược lại thì nhũ tương ban đầu có thể đảo lại có nghĩa là chất phân tán trở thành môi trường phân tán, môi trường phân tán trở thành chất phân tán:



Ví dụ nhũ tương loại D/N với chất ổn hóa là Na-oleat có thể chuyển thành nhũ tương loại N/D bằng cách thêm vào nhũ tương chất ổn hóa khác.



Hình 5.3. Sự chuyển tương của nhũ tương



Có thể chuyển tương bằng tác dụng cơ học, ví dụ bằng cách lắc thật mạnh có thể biến sữa mỡ thành bơ. Trong đó sữa mỡ ở dạng nhũ tương loại dầu trong nước D/N chuyển thành bơ là loại nhũ tương nước trong dầu N/D.

Quan sát bằng hiển vi ta thấy quá trình chuyển tương xảy ra qua các giai đoạn sau: Đầu tiên những giọt của pha phân tán bị kéo dài ra rải đều thành màng mỏng, sau đó chính màng mỏng này bao trùm lấy môi trường phân tán và kết quả là môi trường phân tán trước kia đã bị cắt xén nhỏ thành giọt tức là đã trở thành pha phân tán (hình 5.3).

---

## CÂU HỎI

1. Nhũ tương là gì? Làm thế nào để phân biệt nhũ tương thuận và nghịch?
2. Giải thích độ bền tập hợp của nhũ tương?
3. Giải thích vai trò của chất nhũ hóa. Thế nào là một chất nhũ hóa tốt?
4. Bản chất, tính chất và cơ chế bảo vệ nhũ tương của chất nhũ hóa?
5. Giải thích cơ chế của quá trình chuyển tương của nhũ tương?

## Tài liệu tham khảo

- [1] Trần Văn Nhân, Nguyễn Thạc Sứu, Nguyễn Văn Tuế, *Hóa lý, tập II*, NXB Giáo dục, Hà Nội (1999).
- [2] Nguyễn Hữu Phú, *Hóa lý - Hóa keo*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
- [3] F. Damels, R. Alberty, *Hóa lý* (dịch từ bản tiếng Nga), tập II, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội (1972).
- [4] Drew Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley - Interscience publishers (2006).
- [5] J. Shaw: *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*, Butterworth, London-Boston (1980).

## **HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ VÀ DUNG DỊCH CỦA HỢP CHẤT CAO PHÂN TỬ**

### **6.1. Một số khái niệm về hợp chất cao phân tử**

Hợp chất cao phân tử và dung dịch của nó đóng vai trò quan trọng trong cuộc sống, trong nhiều lĩnh vực khác nhau của công nghiệp, nông nghiệp, khoa học và kỹ thuật khác. F. Engel trong tác phẩm chống Düring đã viết: “Sống là phương thức tồn tại của các thể protit”, trong đó protit lại là một hợp chất cao phân tử tự nhiên. Vì lẽ đó, việc nghiên cứu hợp chất cao phân tử và hợp chất của nó rất cần thiết.

Thường ngày chúng ta gặp: vải, tơ lụa, len dạ, cao su, các chất dẻo, nilon, các loại thủy tinh hữu cơ... đều là những hợp chất cao phân tử.

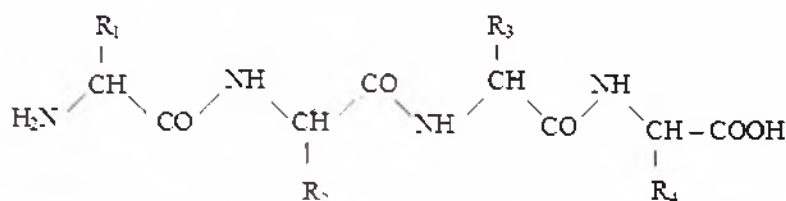
Trong những năm gần đây, các nước trên thế giới đã dùng nhiều loại nhựa đặc biệt có nhiều tính chất quý giá như: nhẹ, rắn, không dẫn điện để thay thế cho các kim loại trong kỹ thuật. Các loại protit như albumin, casein, gelatin cũng như tinh bột đều do quá trình tổng hợp trong cơ thể động vật và thực vật mà có. Những hợp chất đó có ý nghĩa rất lớn đối với cuộc sống.

Hợp chất cao phân tử, viết tắt là CPT là những hợp chất có phân tử lượng lớn. Phân tử của hợp chất cao phân tử gồm rất nhiều đơn phân tử (monome) liên kết lại với nhau bằng lực hóa học, do đó kích thước phân tử của nó cũng rất lớn thường được gọi là những đại phân tử.

Hợp chất cao phân tử thường được chia ra làm 2 loại: cao phân tử tự nhiên và cao phân tử tổng hợp. Ngoài ra còn có cao phân tử nhân tạo, được điều chế bằng cách biến tính hỗn hợp cao phân tử tự nhiên. Cao phân tử tự

nhiên có giá trị lớn trong khoa học kỹ thuật, trong sinh học là protit, polysaccarit và cao su tự nhiên.

- Protit: đóng vai trò quan trọng đối với sự sống của động vật và thực vật. Protit là thành phần chủ yếu của nguyên sinh chất, của các tế bào, cơ, sụn, da động vật... Tất cả các men, hormone đều là do protit tạo nên. Các loại protit quan trọng thường gặp là gelatin, casein, lòng trắng trứng... Phân tử protit được cấu tạo từ những phân tử axit amin, có chứa nhóm  $\text{-COOH}$  và nhóm  $\text{-NH}_2$ . Những gốc axit amin này liên kết lại với nhau tạo thành mạch polypeptit.



- Polysaccarit: Bao gồm tinh bột và xenluloza. Phân tử tinh bột được cấu tạo từ những mắt xích glucoza. Tinh bột là thành phần quan trọng của sản phẩm quang hợp của cây xanh như lúa ngô, khoai. Dung dịch hồ tinh bột trong nước ở nhiệt độ cao nhất định có độ dính cao, ta thường gọi là hồ.

Xenluloza là thành phần chính của cây xanh, làm cho cây cứng và dẻo. Phân tử xenluloza gồm nhiều mắt xích glucoza liên kết lại với nhau tạo thành mạch dài. Xenluloza được sử dụng rộng rãi trong kỹ nghệ làm giấy, vải. Nhưng các dẫn chất của xenluloza như nitroxenluloza, axetat xenluloza được sử dụng rộng rãi trong kỹ thuật phim ảnh và sợi nhân tạo.

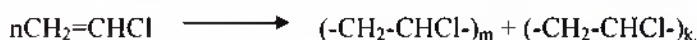
- Cao su tự nhiên là một CPT hữu cơ, có cấu tạo từ những gốc isopenten. Cao su tự nhiên thường được lấy từ nhựa cây cao su. Nó có khả năng hòa tan tốt trong dung môi hữu cơ. Cao su tự nhiên là vật liệu quý giá, nó có một số tính chất đặc biệt như mềm dẻo, độ đàn hồi cao.

- Ngày nay, cao phân tử tổng hợp được dùng nhiều trong kỹ nghệ chất dẻo, làm một số chi tiết máy, làm kính hữu cơ, nhựa trao đổi ion... So với

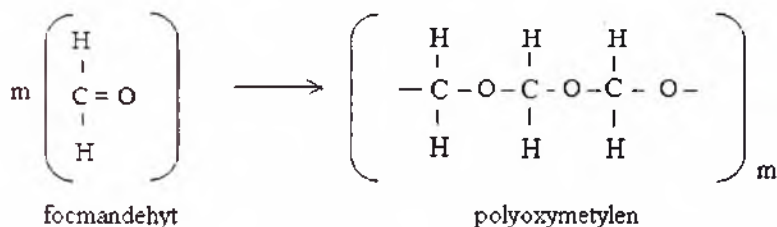
cao su tự nhiên, CPT tổng hợp có một số tính chất ưu việt hơn như có màu sắc, độ bền, độ dẻo, độ cứng theo ý muốn.

CPT tổng hợp được điều chế bằng 2 phương pháp chính: phương pháp trùng hợp và phương pháp trùng ngưng.

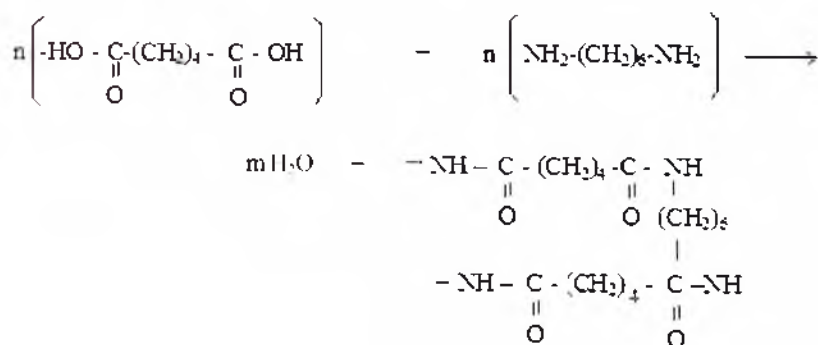
Ví dụ, bằng phương pháp trùng hợp người ta đã điều chế được polyvinylclorua từ vinylclorua.



Hoặc tổng hợp được polyoxymetylen từ focmandehyt:

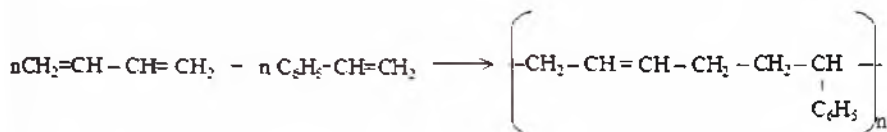


Bằng phương pháp trùng ngưng đã tổng hợp được nhựa polyamit từ axit adipic và 1,6 – diaminohexan.



Ngoài ra còn có phương pháp đồng trùng hợp:  $[-A-B-]_m$

Cao su Buna-S:



Ngoài cao phân tử hữu cơ, còn có những CPT vô cơ như polyphosphonitril clorua, mica, aluminosilicat ...

## 6.2. Cấu tạo phân tử và tính chất của hợp chất cao phân tử

Hợp chất CPT có những tính chất khác với tính chất của những chất có phân tử lượng bé như: mềm, dẻo, khả năng đàn hồi tốt, có độ bền cơ học cao, có khả năng trơ, không bay hơi, không chùng chảy được. Tính chất của hợp chất CPT phụ thuộc vào cấu tạo của nó (mạch phân tử).

### 6.2.1. Cao phân tử mạch thẳng, mềm dẻo

CPT tự nhiên và CPT tổng hợp: butadien, polyisopren - butadien... là những CPT có cấu tạo mạch thẳng, mềm, dẻo, có độ dài trung bình:

$$r^2 = n \cdot l^2 \frac{1 + \cos \alpha}{1 - \cos \alpha}$$

trong đó, n- số mắt xích;

l- độ dài 1 mắt xích

Chúng có tính đàn hồi tốt, độ mềm dẻo cao.

Nguyên nhân của độ mềm dẻo là có sự quay quanh trục nối đơn của từng đoạn mạch hydrocarbon. Khi nhiệt độ tăng, sự quay tự do quanh trục nối đơn cũng tăng nên độ mềm dẻo cũng tăng.

Độ biến dạng đàn hồi có thể được giải thích theo nhiệt động lực học.

Theo nguyên lý thứ nhất của nhiệt động học, công gây ra sự biến dạng đàn hồi  $\delta A$  bằng độ tăng nội năng và nhiệt giải phóng:

$$-\delta A = dU - \delta q$$

mà trong quá trình thuận nghịch nhiệt động học

$$\delta q = T.dS, \text{ do đó } -\delta A = dU - T.dS$$

Công do lực tác dụng từ ngoài là:  $-\delta A = f.dl$

$f$  - lực tác dụng bên ngoài;

$dl$  - độ tăng chiều dài do lực  $f$  gây ra.

Từ đó ta có:  $f.dl = dU - T.dS$

$$\text{Hoặc } f = \left( \frac{dU}{dl} \right)_T - \left( T \frac{dS}{dl} \right)_T$$

Từ phương trình trên có thể thấy sự tồn tại 2 loại lực tác dụng đàn hồi: một lực gắn liền với sự biến thiên nội năng và lực kia gắn liền với sự biến thiên entropy.

Đối với những chất tinh thể lý tưởng, có thể bỏ qua sự thay đổi vị trí của các ion hay nguyên tử vì sự thay đổi đó rất ít, do đó có thể xem thừa số

$$\left( \frac{dS}{dl} \right)_T = 0.$$

Khi đó,  $f =$  là lực tác dụng bên ngoài, chủ yếu là để làm biến thiên nội năng và khi đó sự biến dạng đàn hồi của những tinh thể lý tưởng chỉ mang tính chất biến đổi năng lượng của mạng cấu trúc.

Trong quá trình biến dạng đàn hồi của cao su lý tưởng, nội năng không thay đổi, do đó  $\left( \frac{dU}{dl} \right)_T = 0$ . Lúc này lực đàn hồi sẽ là  $\left( T \frac{dS}{dl} \right)_T$ , tức là sự biến dạng của cao su phụ thuộc vào nhiệt độ và biến thiên entropy.

### 6.2.2. Cao phân tử mạch thẳng, cứng

CPT mạch thẳng, cứng đều là những cao phân tử phân cực. Ví dụ như xenluloza và các este của nó. Trong mạch phân tử có những nhóm phân cực. Nghiên cứu bằng tia Ronghen cho thấy ngoài sự định hướng của các phân tử theo trục dọc, có 1 số phân tử sắp xếp theo trục ngang. Điều đó giải thích tính đàn hồi kém, độ bền cơ học cao của CPT loại này.

### 6.2.3. Cao phân tử mạch xoắn

Protit, axit nucleic là những CPT loại mạch xoắn. Mạch phân tử của protit (albumin, globulin, các men...) được cấu tạo từ những phân tử axit amin. Trong mạch, ngoài mỗi liên kết polypeptit ( $-\text{CO}-\text{NH}-$ ), các gốc axit amin còn được nối với nhau bằng mỗi liên kết hydro. Theo Pauling thì globulin,  $\alpha$  - keratin và một số polypeptit khác có cấu tạo mạch xoắn. Trong 3 vòng của hình xoắn có 11 gốc axit amin và cứ 3 gốc axit amin có một mỗi nối liên kết hydro song song với trục xoắn.

Trình tự của gốc axit amin trong những protit khác nhau có khác nhau. Cấu hình mạch xoắn của protit với một số lớn các mỗi liên kết hydro và mỗi liên kết hóa học khác làm cho toàn bộ phân tử có cấu trúc vững vàng, làm cho cấu trúc của những trung tâm hoạt động men, kháng sinh và hoạt động hocmon của protit được bền vững.

### 6.2.4. Cao phân tử mạch nhánh

Tinh bột, glucogen, 1 số polyxaccarit và một số CPT tổng hợp khác (divinyl) có cấu tạo mạch nhánh. Trong tinh bột có từ 10 – 20% amilaza hòa tan trong  $\text{H}_2\text{O}$  có cấu tạo mạch thẳng, còn phần cơ bản của tinh bột là aminopectin có cấu tạo mạch nhánh.



Glycogen có cấu tạo phân tử gần giống như amilopectin, nhưng có nhiều mạch nhánh. Phân tử lượng của glycogen trong khoảng từ 1 – 4 triệu đơn vị.

### 6.2.5. Cao phân tử có cấu tạo mạng lưới không gian

Nhiều CPT quan trọng thuộc loại này được dùng nhiều trong kỹ thuật. Ví dụ như sản phẩm lưu hóa của cao su, những polyme khác nhau như nhựa phenolfomandehyt, glyxerinphospholic...

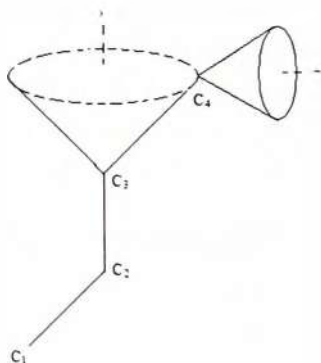
Trong CPT cấu trúc mạng không gian, mỗi liên kết ngang giữa các mạch thẳng được tạo thành do kết quả của phản ứng giữa các nhóm định chức với các nguyên tử lưu huỳnh hay oxy...

Tính chất đặc trưng của CPT loại này: có độ bền cơ học cao, tính đàn hồi kém, rất cứng, có khả năng trương hạn chế.

## 6.3. Những trạng thái cơ bản của hợp chất cao phân tử

Như ta đã biết, mạch phân tử được cấu tạo từ một số lớn những đơn phân tử nối tiếp nhau, mỗi một đơn phân tử sẽ tạo nên một mắt xích, các mắt xích này quay tự do và vạch nên một hình nón trong không gian có góc hóa trị ( $\pi - \alpha$ ), hình vẽ.

Khi quay như vậy, khoảng cách giữa các mắt xích cũng thay đổi. Tuy nhiên có một số vị trí thuận lợi về mặt năng lượng mà bình thường các mắt xích tồn tại ở vị trí này.



Để chuyển từ một vị trí cân bằng này sang một vị trí cân bằng khác cần phải tốn một năng lượng  $E_0$  nào đó. Giá trị năng lượng  $E_0$  này đặc trưng cho ngưỡng thế năng của sự quay.



Nếu giá trị  $E_0$  càng lớn thì vị trí đã có của mắt xích càng bền. Dưới đây sẽ nêu lên một số giá trị  $E_0$  của một số hợp chất CPT.

**Ngưỡng thế năng quay (theo Volkenstein)**

| Đoạn phân tử         | Trục quay       | $E_0$ (cal/mol) |
|----------------------|-----------------|-----------------|
| $H_3C - CH_3$        | $H_3C - CH_3$   | 2750            |
| $H_3C - CH_2 - CH_3$ | $H_3C - CH_2 -$ | 3400            |
| $HC - (CH_3)_3$      | $HC - (CH_3)$   | 3870            |
| $C - (CH_3)_4$       | $H_3C - C -$    | 4700            |
| $H_2C = C(CH_3)_2$   | $H_3C - C =$    | 1800            |

Trong quá trình chuyển động nhiệt vị trí tương đối của các mắt xích thay đổi, sự thay đổi đó càng dễ dàng khi năng lượng của chuyển động nhiệt càng cao. Vì vậy, giá trị  $E_0$  phụ thuộc vào nhiệt độ. Xác suất thay đổi vị trí của mỗi một mắt xích ở ngưỡng thế năng  $E_0$  tỉ lệ với  $e^{-E_0/RT}$ , ở nhiệt độ bình thường  $RT$  xấp xỉ bằng 600 cal/mol.

Như vậy, giá trị  $E_0$  trong bảng trên gấp từ 3 – 8 lần  $RT$ . Ở nhiệt độ thấp, giá trị  $E_0/RT$  lớn, tác dụng giữa các phân tử tăng nên sự quay của các mắt xích giảm và khi giảm đến giá trị  $T_1$  nào đó, chuyển động quay hoàn toàn biến thành dao động quanh vị trí cân bằng, mạch phân tử trở nên cứng. Bấy giờ, hợp chất CPT đã bị thủy tinh hóa. Những hợp chất CPT khác nhau có nhiệt độ thủy tinh hóa khác nhau. Ví dụ:

| Cao phân tử                        | Nhiệt độ thủy tinh hóa, $T_1$ (°C) |
|------------------------------------|------------------------------------|
| Cao su tự nhiên                    | -73                                |
| Cao su <i>cis</i> – polybutadien   | -90                                |
| Cao su <i>trans</i> – polybutadien | -40 đến -60                        |
| Polyvinylaxetat                    | 28                                 |
| Nitrat xenluloza                   | 52,6                               |
| Polysterol                         | 81,0                               |
| Axit polyacrilic                   | 80 - 95                            |

Theo những số liệu trên, ta thấy  $T_1$  của CPT mạch thẳng cứng cao hơn nhiệt độ thủy tinh hóa của CPT mạch thẳng mềm dẻo. Tăng nhiệt độ đến giá trị  $T > T_1$ , chuyển động quay của các mắt xích được khôi phục, hợp chất CPT trở nên mềm dẻo.

Ví dụ polystyrol khá cứng ở nhiệt độ bình thường nhưng ở nhiệt độ lớn hơn  $81^\circ\text{C}$  trở nên mềm dẻo. Khi nhiệt độ tăng đến giá trị  $T_c$  nào đó, tương tác giữa các phân tử yếu đến mức làm cho chúng có khả năng chuyển động hỗn loạn hoặc thay đổi vị trí lẫn nhau, khi đó CPT sẽ chảy lỏng. Nhiệt độ  $T_c$  được gọi là nhiệt độ nóng chảy. Nhiệt độ nóng chảy của hợp chất CPT phụ thuộc vào độ dài của mạch phân tử. Mạch phân tử càng dài, phân tử lượng càng lớn, nhiệt độ nóng chảy càng cao.

Vậy CPT vô định hình có 3 trạng thái vật lý cơ bản là:

Trạng thái thủy tinh

Trạng thái dẻo

Trạng thái chảy lỏng

Hình 6.1 thể hiện mối quan hệ giữa độ biến dạng với phân tử lượng của isobutadien.

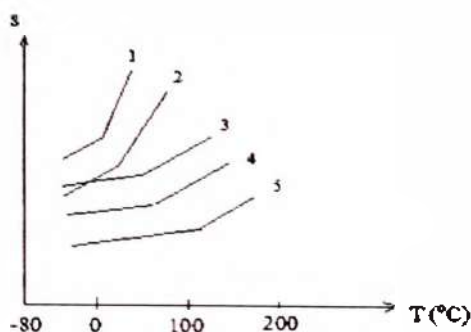
Điểm uốn tương ứng với nhiệt độ nóng chảy:

1. Số mắt xích  $n = 102$
2. Số mắt xích  $n = 1200$
3. Số mắt xích  $n = 10400$
4. Số mắt xích  $n = 28000$
5. Số mắt xích  $n = 62500$

Khi nghiên cứu nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ thủy tinh hóa, Cargin và Slonhinski thấy rằng khoảng nhiệt độ  $(T_c - T_1)$  phụ thuộc vào phân tử lượng của hợp chất CPT.

Đối với isobutadien ta có:  $n = 1,35 + \frac{6,7(T_c - T_1)}{263 + (T_c - T_1)}$ , trong đó  $n$  là số mắt xích.

Phương trình này dùng để xác định phân tử lượng của hợp chất CPT mà không cần phải hòa tan chúng.



Hình 6.1. Sự phụ thuộc của độ biến dạng vào phân tử lượng của isobutađien

#### 6.4. Sự trương của hợp chất cao phân tử

Quá trình hòa tan của hợp chất CPT khác quá trình hòa tan của những chất có phân tử lượng bé ở chỗ, quá trình hòa tan CPT xảy ra 2 giai đoạn: Giai đoạn trương và giai đoạn hòa tan. Hay nói một cách khác trương là giai đoạn đầu của quá trình hòa tan hợp chất CPT.

Trương là hiện tượng hợp chất CPT hấp thụ các phân tử dung môi làm tăng trọng lượng và tăng thể tích. Quá trình trương của hợp chất CPT chỉ xảy ra trong những chất lỏng là dung môi tương ứng của chúng, tức là chỉ xảy ra trong những chất lỏng có ái lực mạnh đối với hợp chất CPT đó. Ví dụ như cao su không trương trong nước, nhưng trương mạnh trong dung môi hữu cơ như benzen. Ngược lại gelatin không trương trong dung môi hữu cơ mà trương mạnh trong nước.

Nguyên nhân của hiện tượng trương là do sự khuếch tán của những phân tử dung môi vào hợp chất CPT. Sự khuếch tán này xảy ra được là vì sự sắp xếp các phân tử trong CPT vô định hình không được chặt chẽ và trong quá trình chuyển động nhiệt của những mạch phân tử tạo ra những lỗ hổng để phân tử dung môi có thể khuếch tán vào được. Hơn nữa ta thấy, độ linh động của phân tử dung môi lớn hơn nhiều độ linh động của các đại phân tử.

cho nên phân tử dung môi dễ dàng khuếch tán vào hợp chất CPT làm tăng thể tích của hợp chất CPT và làm yếu mối liên kết giữa các phân tử của hợp chất CPT.

Sự thay đổi thể tích và hiệu ứng nhiệt trong quá trình trương có liên quan với nhau. Vì như ta đã biết, trong quá trình trương thể tích của hợp chất CPT tăng nhưng thể tích của hệ (CPT – dung môi) lại giảm (ví dụ, gelatin -H<sub>2</sub>O). Điều này được thấy rõ trong quá trình trương của hợp chất CPT phân cực trong dung môi phân cực. Sự giảm thể tích chung của hệ trong quá trình trương gọi là sự nén. Sự xuất hiện hiện tượng nén như vậy là khi trương các phân tử dung môi định hướng quanh phần phân cực của hợp chất CPT. Sự định hướng này có khả năng làm tăng khối lượng của vật chất. Điều đó cũng nói lên sự tương tác mạnh mẽ giữa chất hòa tan và dung môi. Ngoài ra sự định hướng các phân tử, dung môi kèm theo sự tỏa nhiệt, do đó hiệu ứng nhiệt có giá trị dương. Lượng nhiệt tỏa ra trong giai đoạn đầu của quá trình trương rất lớn, ví dụ 1g gelatin tỏa ra một lượng nhiệt là 6,6 calo/g.

Những hợp chất CPT khác nhau có khả năng trương khác nhau, trong đó có những chất chỉ có khả năng trương hạn chế, có những chất có khả năng trương không hạn chế dẫn đến sự hòa tan. Ví dụ như gồm Arabic và một số protein trương không hạn chế. Những hợp chất chỉ có khả năng trương hạn chế là những hợp chất trong mạch phân tử của chúng ngoài mỗi liên kết dọc còn có mỗi liên kết ngang tạo thành mạng lưới không gian bền vững. Có thể giải thích khả năng trương hạn chế của CPT có mạng lưới không gian trên cơ sở nhiệt động học. Thật vậy, trong quá trình trương những đoạn mắt xích mềm dẻo nằm giữa các nút của mạng lưới bị kéo căng ra, do đó hệ chuyển sang trạng thái có xác suất bé hơn và entropy sẽ giảm cho đến một giá trị bằng entropi của sự trộn lẫn, lúc đó hệ sẽ cân bằng và quá trình trương sẽ kết thúc.

Khả năng trương của một chất được đặc trưng bằng độ trương ( $\alpha$ ):

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0}$$

trong đó:  $m_0$ - khối lượng trước khi trương;

$m$ - khối lượng sau khi trương.

Khả năng trương còn có thể xác định theo sự tăng thể tích của mẫu, khi đó:

$$\alpha = \frac{V - V_0}{V_0} \text{ (với } V_0, V \text{ là thể tích mẫu trước và sau khi trương).}$$

Tốc độ trương phụ thuộc vào thời gian, lúc đầu quá trình trương xảy ra với tốc độ lớn, sau đó tốc độ giảm dần.

Đường cong động học của quá trình trương có dạng như hình 6.2.

Đường 1: đặc trưng cho sự trương nhanh.

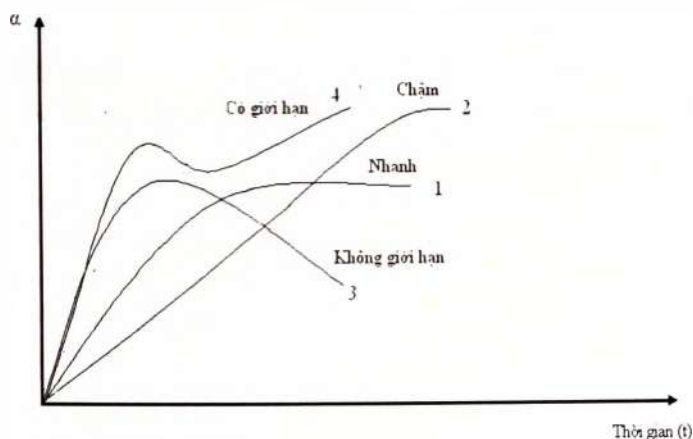
Đường 2: đặc trưng cho sự trương chậm.

Đường 3: đặc trưng cho sự trương không có giới hạn.

Đường 4: đặc trưng cho sự trương có giới hạn.

Phương trình của đường cong động học có dạng:  $\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t)$

( $\alpha_{\max}$ : độ trương cực đại;  $\alpha_t$ : độ trương tại thời điểm  $t$ ;  $k$ : hằng số tốc độ trương, phụ thuộc vào bản chất các chất và nhiệt độ).

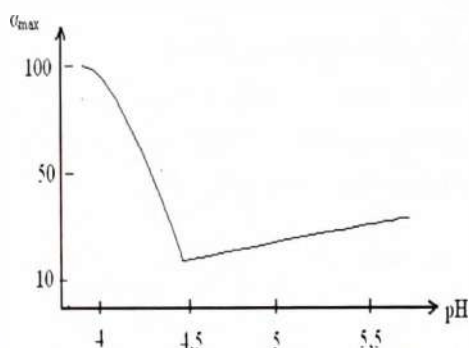


Hình 6.2. Đường cong động học của quá trình trương

Lấy tích phân phương trình trên ta có:  $k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t}$

Ngoài yếu tố bản chất của hợp chất CPT và dung môi, độ trương còn phụ thuộc vào một số yếu tố khác như pH của môi trường và trạng thái vật lý của chất.

Vì dụ như gelatin có độ trương nhỏ nhất ở điểm đẳng điện pH = 4,5 (Hình 6.3). Khi dịch khỏi điểm đẳng điện về phía axit hoặc bazơ thì độ trương lại tăng.



**Hình 6.3.** Đồ thị sự phụ thuộc của độ trương cực đại vào pH của môi trường

Trạng thái vật lý cũng có ảnh hưởng đến sự trương vì hợp chất CPT ở trạng thái mềm dẻo và trạng thái chảy lỏng dễ trương, dễ hòa tan hơn ở trạng thái thủy tinh.

Hiện tượng trương của hợp chất CPT đóng vai trò quan trọng trong hoạt động sống. Như ta đã biết, giai đoạn đầu của sự nảy mầm của hạt là giai đoạn trương, trong quá trình phát triển có sự hút nước rất mạnh. Trong cơ thể của những động vật cao cấp có chứa một lượng nước khá lớn, điều đó nói lên rằng trong các tổ chức tế bào động vật có một lượng lớn những chất có khả năng đông keo và chính nguyên sinh chất trong điều kiện nhất định ở trạng thái keo.

Trong những năm 1913 – 1914, Phiser đã nêu ra một giả thuyết để giải thích hiện tượng phù nề, do bệnh tim và một số bệnh khác gây ra trên cơ sở sự trương của tế bào trong cơ thể. Khi hoạt động của tim bị rối loạn dẫn đến sự rối loạn tuần hoàn của máu, làm đình trệ các hoạt động của các cơ quan. Vì thế, quá trình oxy hóa những sản phẩm trao đổi bị đình trệ và có sự tích lũy ở các tổ chức những axit hữu cơ gây ra sự trương không bình thường của các tổ chức tế bào.

Năm 1923, Sad và các cộng sự đã tiến hành nghiên cứu quá trình trương trong cơ thể để giải thích vai trò của những tế bào trong việc hấp thu nước. Sad chỉ rõ rằng trong quá trình trao đổi muối, thận điều chỉnh nước trong toàn bộ cơ thể nói chung, tế bào đóng vai trò quan trọng, còn các tổ chức khác (mô) làm nhiệm vụ điều chỉnh quá trình trao đổi nước giữa máu và tế bào, đó là nơi chứa lượng nước thừa trong cơ thể. Tùy theo điều kiện, các mô có thể trương để thu hút lượng nước thừa hoặc cung cấp nước cho các tế bào và máu, do có khả năng thải nước dễ dàng nên trong cơ thể bình thường các mô không khi nào trương đến mức độ tới hạn tối đa. Nhưng mặt khác, khả năng hút nước của các mô đã làm giảm sự khác nhau về lượng nước ở trong máu và tế bào. Chính cấu tạo của tế bào đã làm cho nó có khả năng điều chỉnh nước. Như ta đã biết, các mô tế bào được cấu tạo từ những sợi collagen và những chất gián sợi. Những chất này có độ trương khác nhau. Trong môi trường axit, chất gián sợi bị teo còn những sợi collagen bị trương, trong môi trường bazơ thì ngược lại. Như vậy khi pH thay đổi, ngoài việc hút nước hay thải nước còn có sự phân bố lại nước ở giữa các sợi collagen và chất gián sợi cho nên sự trương của các tổ chức là kết quả của sự thay đổi thể tích của hai thành phần cơ bản nói trên.

## **6.5. Nhiệt động học của sự hòa tan hợp chất cao phân tử**

Quá trình hòa tan CPT cũng như quá trình trộn lẫn 2 chất lỏng. Quan điểm này dựa trên yếu tố năng lượng, tức là dựa vào sự tương tác giữa các phân tử chất hòa tan với các phân tử dung môi và yếu tố entropy có xu hướng dẫn tới sự phân bố đều các phân tử chất hòa tan trong dung dịch. Sự giống nhau giữa quá trình hòa tan và quá trình trộn lẫn 2 chất lỏng thể hiện

ở bản chất của hiện tượng. Trong đó, sự tương hạn chế của hợp chất CPT tương ứng với sự trộn lẫn 2 chất lỏng hòa tan hạn chế vào nhau, còn sự tương không giới hạn của hợp chất CPT dẫn đến sự hòa tan tương ứng với sự trộn lẫn 2 chất lỏng hòa tan hoàn toàn vào nhau.

Cũng như quá trình hòa tan mọi hợp chất khác, quá trình hòa tan hợp chất CPT ở điều kiện nhiệt độ và áp suất không đổi xảy ra theo chiều giảm thế đẳng áp đẳng nhiệt, tức là phải nhỏ hơn không; Ở trạng thái cân bằng: hay  $\Delta H = T\Delta S$

Trước khi xét  $\Delta G$  ta xét các giá trị thành phần  $\Delta H, \Delta S$

### **6.5.1. Biến thiên entanpy và sự solvat hóa**

Biến thiên entanpy khi hòa tan một hợp chất CPT vào trong thể tích nhất định của dung môi bằng hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan với dấu ngược lại, tức là  $\Delta H = -Q$ .

Những hợp chất cao phân tử khác nhau, khi hòa tan có hiệu ứng nhiệt khác nhau. Ví dụ khi hòa tan gelatin trong nước có hiệu ứng nhiệt là  $Q = 30 \text{ cal/g}$ , còn hồ tinh bột hòa tan trong nước có hiệu ứng nhiệt là  $Q = 28 \text{ cal/g}$ ... Nói chung các hợp chất cao phân tử phân cực, khi hòa tan trong dung môi phân cực như nước, axeton... có hiệu ứng nhiệt  $Q > 0$ , do đó  $\Delta H < 0$  có nghĩa là quá trình hòa tan tỏa nhiệt.

Có sự biến thiên entanpy  $\Delta H$  trong quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử là do có hiện tượng solvat hóa. Hiệu ứng nhiệt  $Q > 0$  nói lên rằng năng lượng tỏa ra trong quá trình solvat hóa lớn hơn năng lượng cần thiết để phá vỡ các mối liên kết giữa những phân tử chất hòa tan. Solvat hóa là hiện tượng định hướng của các phân tử dung môi quanh phần phân cực của phân tử chất tan. Nếu dung môi là nước ta gọi là hiện tượng hydrat hóa.

Trong lớp solvat hóa, các phân tử dung môi sắp xếp có trật tự hơn. Những phân tử dung môi nằm gần nhóm phân cực được giữ chặt hơn những phân tử dung môi nằm xa nhóm phân cực vì càng xa nhóm phân cực năng lượng liên kết giữa các phân tử chất tan và các phân tử dung môi càng giảm.



Tính chất của dung môi trong lớp solvat hóa khác với tính chất của dung môi ở ngoài lớp solvat hóa. Ví dụ như áp suất hơi bão hòa của dung môi nằm ở ngoài lớp solvat hóa, khả năng hòa tan giảm, hằng số điện môi bé, đông đặc ở nhiệt độ thấp hơn, tỉ trọng nhỏ hơn... vì thế ta có thể dựa vào một trong những tính chất trên để xác định trị số solvat hóa.

Bằng nhiều phương pháp khác nhau người ta đã xác định được trị số solvat hóa của một số nhóm phân cực và của một số mắt xích trong những hợp chất CPT khác nhau, trình bày ở bảng số liệu dưới đây:

Những số liệu trong bảng cho thấy, sự solvat hóa của những nhóm phân cực và những đoạn mắt xích trong mạch phân tử của hợp chất cao phân tử không khác sự solvat hóa của những chất có phân tử lượng bé và lớp solvat hóa là lớp đơn phân tử.

Kết quả nghiên cứu còn cho thấy hiện tượng solvat hóa chỉ xảy ra quanh những nhóm phân cực, còn phần không phân cực không tham gia vào quá trình solvat hóa.

Đối với hợp chất cao phân tử phân cực, hiện tượng solvat hóa là yếu tố cơ bản xác định sự biến thiên entanpy. Đối với hợp chất cao phân tử không phân cực, lực tương tác giữa các phân tử chất tan với dung môi rất nhỏ ( $\Delta H \approx 0$ ) hoặc đôi khi hiệu ứng nhiệt có giá trị dương ( $\Delta H > 0$ ) nhưng quá trình hòa tan vẫn xảy ra, trong trường hợp này ta phải chú ý đến các yếu tố khác đó là yếu tố entropy.

| Trong mạch cao phân tử                   | Dung môi         | Trị số solvat hóa<br>(số phân tử /nhóm) |
|--|------------------|---|
| -OH                                      | H <sub>2</sub> O | 3                                       |
| -COOH                                    | H <sub>2</sub> O | 4                                       |
| =CO, =NH                                 | H <sub>2</sub> O | 2                                       |
| -NH <sub>2</sub>                         | H <sub>2</sub> O | 2-3                                     |
| -CONH (trong protein)                    | H <sub>2</sub> O | 1                                       |
| -ONO <sub>2</sub> (trong nitroxenluloza) | Axeton           | 1                                       |
| -izopren (trong cao su)                  | Benzen           | 0,5                                     |

### 6.5.2. Biến thiên entropy của quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử

Biến thiên entropy của quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử bằng hiệu số giữa entropy của dung dịch và tổng entropy của các cấu tử thành phần trước khi hòa tan:

$$\Delta S = S_{dd} - \sum S_i$$

Entropy của quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử bao giờ cũng lớn hơn nhiều lần so với entropy hòa tan của những chất có phân tử lượng bé đặc biệt đối với dung dịch của hợp chất cao phân tử không phân cực như dung dịch cao su trong benzen hoặc trong toluen... có giá trị entropy khá lớn.

Điều đó được giải thích dựa trên cấu tạo đặc biệt của mạch phân tử. Vì như ta đã biết cấu tạo của mỗi một đại phân tử được cấu tạo từ nhiều đoạn mắt xích, do đó trong dung dịch, phân tử có thể có nhiều cấu hình có nội năng khác nhau.

Nếu mạch phân tử có  $n$  đoạn mắt xích và mỗi một mắt xích có thể sắp xếp theo kiểu thì số cấu hình của mạch phân tử sẽ được tính theo biểu thức sau:

$$\frac{(n-1)^{n-1}}{n!}$$

trong đó:  $n! = 1, 2, 3, \dots (n-1)$  cho nên xác suất nhiệt động của trạng thái phân tử trong dung dịch rất lớn.

Entropy liên quan đến xác suất nhiệt động theo phương trình Boltzmann:

$$S = K \cdot \ln W$$

Khi đó biến thiên entropy của quá trình hòa tan sẽ là:

$$\Delta S = K \cdot \ln W_c - K \cdot \ln W_d = K \cdot \ln \frac{W_c}{W_d}$$

Vì xác suất nhiệt động của trạng thái cuối  $W_c$  lớn hơn xác suất nhiệt động ban đầu trước khi hòa tan ( $W_d$ ) nên biến thiên entropy lớn hơn 0.

Trước kia rất nhiều người chỉ dựa vào yếu tố năng lượng để giải thích sự hòa tan của hợp chất cao phân tử nên đã gặp bế tắc khi giải thích sự hòa tan của những hợp chất cao phân tử không phân cực trong dung môi không phân cực vì những trường hợp này  $\Delta H \approx 0$  hoặc lớn hơn 0.

Trong những năm gần đây, rất nhiều thí nghiệm đã cho thấy rằng yếu tố entropy đóng vai trò chính trong sự hòa tan những hợp chất cao phân tử không phân cực trong dung môi không phân cực vì trong những trường hợp này entropy có giá trị rất lớn. Nhiệt độ tăng, yếu tố entropy tăng.

$$T_{\text{tới hạn}} = \frac{\Delta H}{\Delta S} \quad (\text{Vì } \Delta G = \Delta H - T\Delta S)$$

### 6.5.3. Biến thiên năng lượng tự do trong quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử

Chúng ta vừa xét biến thiên entanpy và biến thiên entropy nhưng những giá trị riêng lẻ đó không thể xác định được chiều hướng diễn biến của quá trình hòa tan. Đại lượng đặc trưng cho chiều hướng diễn biến của các quá trình là:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Như ta đã biết, mỗi quá trình tự diễn biến xảy ra theo chiều giảm thế đẳng áp, đẳng nhiệt, tức  $\Delta G < 0$ . Đối với quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử sẽ xảy ra trong điều kiện có sự tương quan giữa  $\Delta H$  và  $T\Delta S$  như thế nào đó để cho  $\Delta G < 0$ . Chúng ta có thể xác định  $\Delta G$  bằng cách tính toán lý thuyết hoặc bằng thực nghiệm. Ví dụ biến thiên  $\Delta G$  của dung môi có thể xác định bằng cách đo áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch  $p_1$ , đo áp suất hơi bão hòa của dung môi trên dung dịch  $p_{0,1}$ , tính  $\overline{\Delta G_1}$  theo:

$$\overline{\Delta G_1} = R.T. \ln \frac{p_1}{p_{0,1}}$$

biết  $\overline{\Delta G_1}$  ta có thể tính  $\overline{\Delta G_2}$  của chất tan:

$$\overline{\Delta G_2} = - \int \frac{X_1}{X_2} d\overline{\Delta G_1} = - \int \frac{1-X_2}{X_2} d\overline{\Delta G_1}$$

trong đó:  $X_1, X_2$  - phần mol của dung môi và chất tan.

Khi đã biết được  $\overline{\Delta G}_1$  và  $\overline{\Delta G}_2$  ta có thể tính  $\Delta G$  theo phương trình:

$$\overline{\Delta G} = n_1 \cdot \overline{\Delta G}_1 + n_2 \cdot \overline{\Delta G}_2$$

trong đó:  $n_1, n_2$  - số mol của dung môi, chất tan.

Quan hệ giữa các thông số nhiệt động trong quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử được tóm tắt trong bảng sau:

| Dung dịch  | Đặc trưng cho sự hòa tan | $\Delta H$ | $\Delta S$ | $\Delta G$                          |
|--|--------------------------|------------|------------|-------------------------------------|
| Nitroxenluloza (phân cực) trong xiclohexanol (phân cực)        | Tỏa nhiệt                | <0         | >0         | <0                                  |
| Albumin trứng trong H <sub>2</sub> O (phân cực mạnh)           | Tỏa nhiệt                | <0         | <0         | <0<br>(Khi $\Delta H > T\Delta S$ ) |
| Polyizobutylen trong izoetan (không phân cực - không phân cực) | Hiệu ứng nhiệt =0        | ≈0         | >0         | <0                                  |
| Cao su trong toluen (không phân cực mềm dẻo - không phân cực)  | Thu nhiệt                | >0         | >0         | <0<br>(Khi $\Delta H < T\Delta S$ ) |

Từ những số liệu trên ta thấy rằng, quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử phân cực trong dung môi phân cực xảy ra do sự giảm entanpy ( $\Delta H < 0$ ) và sự tăng entropy ( $\Delta S > 0$ ) (trường hợp 1). Ví dụ hiệu ứng nhiệt của quá trình hòa tan nitroxenluloza trong axeton là:  $\Delta H = 18 \div 19$  cal/g, entropy mol phần của sự hòa tan lớn hơn entropy lý tưởng khoảng từ 2 - 3 lần. Trong những trường hợp trên - axeton hoặc xiclohexan là những dung môi thích hợp. Giai đoạn đầu của quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử phân cực trong dung môi phân cực mạnh (trường hợp 2) xảy ra chủ yếu do yếu tố năng lượng còn entropy trong giai đoạn đầu đều có giá trị âm vì hiện

tương hydrat hóa xảy ra mạnh (những phân tử dung môi trong lớp hydrat hóa ở trạng thái có trật tự hơn và độ mềm dẻo của phân tử giảm do sự hydrat hóa).

Tất nhiên, trong giai đoạn này giá trị tuyệt đối của  $\Delta H$  lớn hơn  $T\Delta S$  nên quá trình hòa tan xảy ra. Ví dụ khi hòa tan albumin trứng trong nước ta có:

$$\Delta H = -1750 \text{ cal/mol và } \Delta G = -892 \text{ cal/mol.}$$

Đối với albumin huyết thanh có:

$$\Delta H = -1450 \text{ cal/mol và } \Delta G = -1034 \text{ cal/mol.}$$

Trong giai đoạn tiếp theo, những phân tử đã bị hydrat hóa hòa tan trong phân dung môi còn lại với sự tăng entropy.

Trường hợp 3 là trường hợp hòa tan hợp chất CPT không phân cực trong dung môi không phân cực. Trong trường hợp này lực tương tác giữa các phân tử chất tan với nhau bằng lực tương tác giữa các phân tử chất hòa tan với dung môi nên  $\Delta H \approx 0$ . độ mềm dẻo của mạch phân tử hầu như không đổi và sự hòa tan trong trường hợp này do yếu tố entropy quyết định vì entropy hòa tan lớn hơn entropy lý tưởng hàng trăm lần.

Quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử không phân cực có mạch phân tử mềm dẻo trong dung môi không phân cực (trường hợp 4) cũng do yếu tố entropy quyết định. Vì tuy hiệu ứng nhiệt trong trường hợp này có giá trị âm, nhưng entropy hòa tan lớn hơn entropy lý tưởng hàng trăm lần.

Như vậy, quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử phụ thuộc vào bản chất, tính chất của hợp chất cao phân tử (cao phân tử có mạch cứng hay mềm dẻo, có nhóm phân cực hay không, ...) và bản chất của dung môi.

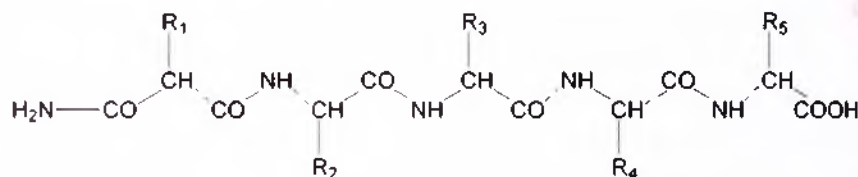
## 6.6. Dung dịch hợp chất cao phân tử

Sau khi hòa tan hợp chất cao phân tử trong dung môi tương ứng của nó ta sẽ thu được dung dịch hợp chất cao phân tử. Theo thuyết phân tử, trong dung dịch hợp chất cao phân tử tồn tại dưới từng phân tử riêng biệt không có sự liên kết lại với nhau. Vì thế, dung dịch hợp chất cao phân tử có những tích chất khác với dung dịch keo sơ dịch.

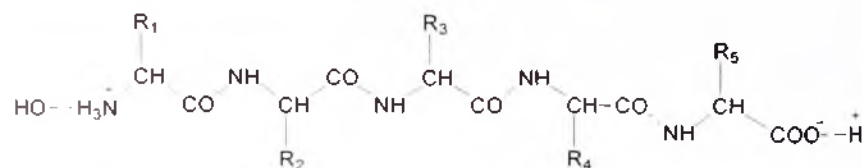
Như ta đã biết, quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử là quá trình tự diễn biến, thường có sự tỏa nhiệt làm giảm năng lượng của hệ làm tăng entropy. Dung dịch hợp chất cao phân tử là một hệ đồng nhất rất bền vững. Điều đó nói lên sự tương tác mạnh mẽ giữa chất tan và dung môi.

Một trong những dung dịch hợp chất cao phân tử được các nhà sinh học chú ý là dung dịch protein vì protein là thành phần chính của nguyên sinh chất. Dung dịch protein là dung dịch khá bền vững. Độ bền của dung dịch protein do bản chất hóa học của nó quyết định. Những yếu tố bền vững chủ yếu là yếu tố điện tích và yếu tố solvat hóa.

Phân tử protein được cấu tạo từ nhiều gốc axit amin liên kết với nhau tạo thành mạch polypeptit dài:



Axit amin là những chất lưỡng tính vừa có tính chất của một axit vừa có tính chất của một bazơ. Trong môi trường  $H_2O$  nhóm amin  $-NH_2$  tạo thành nhóm  $NH_3OH$  có tính chất hóa học của một bazơ, còn  $-COOH$  mang tính axit. Trong môi trường  $H_2O$  cả nhóm axit lẫn nhóm amin đều có khả năng phân ly, vì thế nên protein ngoài tính chất của một chất keo còn mang tính chất của một chất điện giải phân ly yếu:



Kết quả của sự phân ly làm cho mạch phân tử protein cùng một lúc vừa có mang điện tích âm vừa có mang điện tích dương. Ở một giá trị pH xác định nào đó, số điện tích âm bằng số điện tích dương, khi đó phân tử protein không thể chuyển dịch được dưới tác dụng của điện trường ta nói

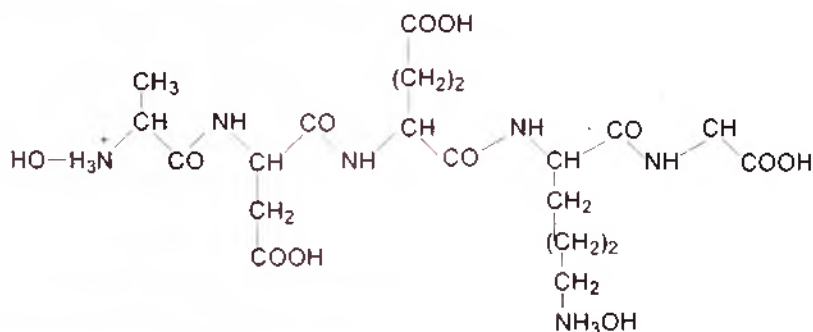
protein ở trạng thái đẳng điện và giá trị pH đó được gọi là điểm đẳng điện. Như vậy, điểm đẳng điện được đặc trưng bởi giá trị pH mà tại đó số điện tích âm và số điện tích dương bằng nhau.

Vì hằng số phân ly của nhóm cacboxyl và nhóm amin khác nhau nên những protein khác nhau có điểm đẳng điện khác nhau. Ví dụ:

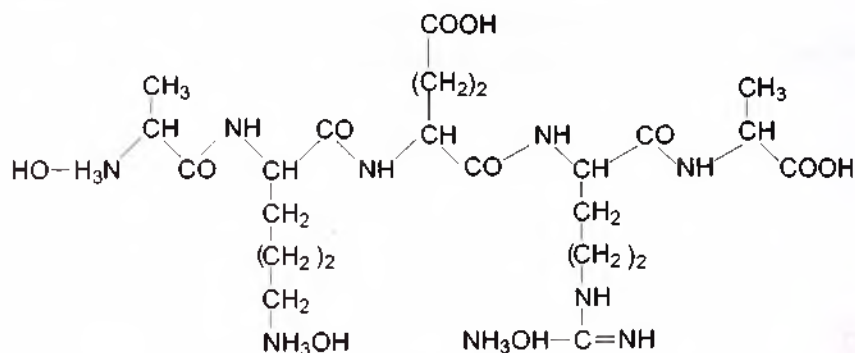
| Protein                | pH        |
|------------------------|-----------|
| Casein                 | 4,6       |
| Gelatin, anbumin trứng | 4,7 – 4,8 |
| Miozin                 | 5,0       |
| Globumin huyết thanh   | 5,4       |
| Hemoglobin             | 6,7       |
| Hixton                 | 8,5       |

Biết rằng nhóm cacboxyl phân ly mạnh hơn nhóm amin, điều đó giải thích vì sao đối với nhiều protein muốn đạt được điểm đẳng điện cần phải hạn chế sự phân ly của nhóm cacboxyl bằng cách thêm axit và điểm đẳng điện được dịch chuyển về phía môi trường axit.

Sự khác nhau về điểm đẳng điện được giải thích bằng sự khác nhau về thành phần hóa học của những protein khác nhau. Đối với protein mà trong mạch phân tử có số nhóm cacboxyl nhiều hơn số nhóm amin thì điểm đẳng điện nằm trong vùng axit. Ví dụ, men pepxin là loại protein thuộc loại này, có điểm đẳng điện ở pH = 2,0.

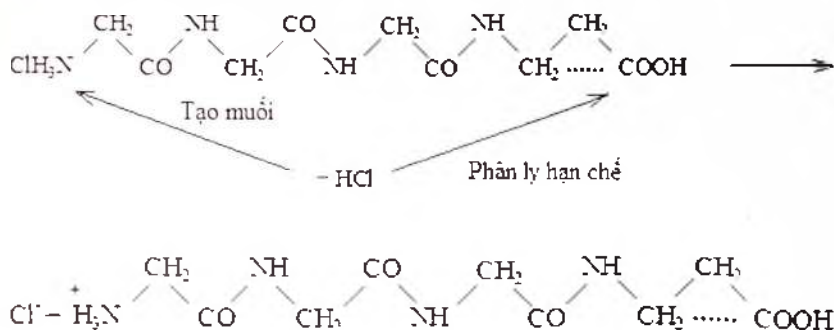


Đối với những protein trong mạch phân tử có số nhóm amin nhiều hơn số nhóm cacboxyl, điểm đẳng điện nằm trong vùng bazơ, đó là những protein loại bazơ:



Hixton là protein thuộc loại bazơ có điểm đẳng điện ở pH = 8,5.

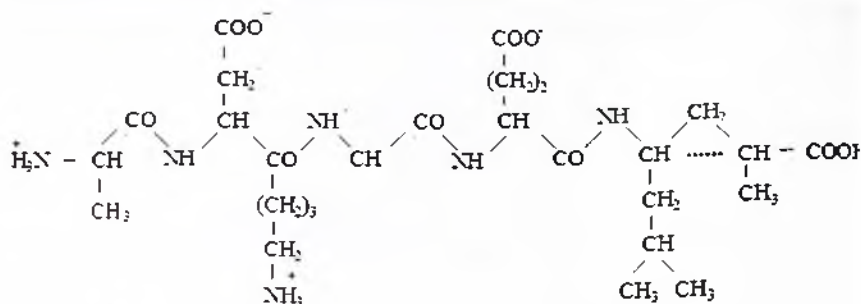
Nếu thêm vào dung dịch protein một lượng axit mạnh (HCl) để dịch chuyển pH khỏi điểm đẳng điện về phía axit thì axit mạnh đó sẽ làm hạn chế sự phân ly của nhóm cacboxyl. Mặt khác axit phản ứng với nhóm amin tạo thành muối phân ly hoàn toàn và dung dịch protein sẽ mang điện tích dương.



Nếu dịch chuyển pH khỏi điểm đẳng điện về phía bazơ bằng cách thêm bazơ (NaOH) thì sự phân ly của nhóm amin bị hạn chế, đồng thời bazơ







Trị số hydrat hóa của một số nhóm phân cực

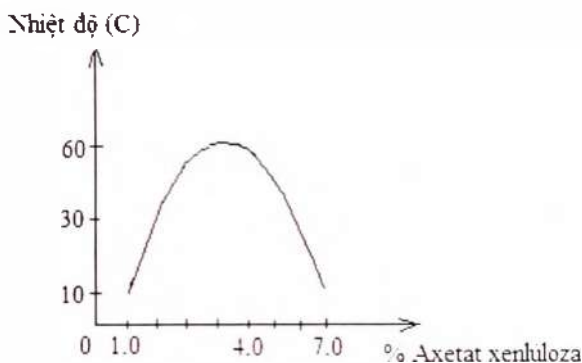
| Nhóm             | Trị số hydrat hóa |
|------------------|-------------------|
| -OH              | 3                 |
| -COOH            | 4                 |
| -CO              | 2                 |
| -NH              | 2                 |
| -NH <sub>2</sub> | 3                 |

Quá trình hydrat hóa xảy ra kèm theo sự tỏa nhiệt. Năng lượng hydrat hóa được xác định dựa vào hiệu ứng nhiệt. A. Dumanski và một số tác giả cho rằng độ dày của lớp hydrat hóa không vượt quá độ dày của lớp đơn phân tử. Deriagin và một số tác giả khác, khi xác định tính chất cơ học của những lớp chất lỏng mỏng đã cho thấy những trung tâm hydrat hóa có phạm vi tác dụng rộng lớn (khoảng từ 1000 - 3000 Å) cho nên lớp hydrat hóa có thể là lớp đa phân tử chứ không hạn chế ở lớp đơn phân tử. Nhưng năng lượng hydrat hóa ở những lớp xa không đáng kể so với năng lượng hydrat hóa.

Hiện tượng tạo thành lớp hydrat hóa quanh các tiểu phân keo tạo nên một yếu tố bền vững của hệ keo vì những lớp hydrat hóa này có tính đàn hồi, cản trở sự tiếp xúc của các tiểu phân keo.

Dung dịch hợp chất cao phân tử là hệ thuận nghịch tuân theo quy tắc pha của Gibbs, V. A. Cargin và những đồng nghiệp đã nghiên cứu mối liên

hệ giữa việc vận dụng quy tắc pha cho dung dịch hợp chất cao phân tử với độ bền động học và khả năng thuận nghịch của hợp chất cao phân tử. Một trong những công trình đó là nghiên cứu dung dịch axetat xenluloza trong những dung môi khác nhau (cloroform, dicloetan, cồn metylic...) đã cho thấy rằng giãn độ trạng thái của dung dịch axetat xenluloza trong những dung môi đó hoàn toàn giống giãn độ trạng thái của hệ phenol - nước (hình vẽ). Ở nhiệt độ thấp hơn  $55^{\circ}\text{C}$  dung dịch tách thành 2 lớp với nồng độ xác định trong mỗi lớp, các nồng độ này đạt được bằng cách đun nóng hoặc làm lạnh. Ở nhiệt độ lớn hơn  $60^{\circ}\text{C}$ , các cấu tử trộn lẫn hoàn toàn vào nhau. Nhiều tác giả khác cũng đã nghiên cứu nhiều dung dịch cao phân tử khác nhau và cũng thu được kết quả tương tự. Ví dụ như dung dịch của axetyl xenluloza trong axetat etyl hoặc toluen, dung dịch polyvinylclorua trong axeton, ...



Tất cả những kết quả phân tích ở trên đều nói lên rằng những hợp chất cao phân tử khác nhau trong điều kiện xác định sẽ tạo thành dung dịch thật cân bằng và bền vững. Tuy nhiên, cũng phải lưu ý là dung dịch hợp chất cao phân tử đạt được cân bằng thường rất chậm, có khi phải để hàng ngày, hàng tuần hoặc lâu hơn nữa. Vì việc thay đổi sự phân bố tương hỗ của những mạch phân tử dài không thể xảy ra một cách nhanh chóng được. Hơn nữa, tác dụng của những mạch phân tử dài có thể làm thay đổi sự hình thành của một số mối liên kết giữa chúng. Ngoài ra, trong hợp chất cao phân tử để

hình thành những mối liên kết yếu, tạm thời giữa các phân tử dẫn đến sự liên hợp.

Nói tóm lại, về cơ bản dung dịch hợp chất cao phân tử khác dung dịch keo ghét dịch, nhưng do kích thước phân tử và phân tử lượng của hợp chất cao phân tử rất lớn nên dung dịch hợp chất cao phân tử có một số tính chất giống dung dịch keo sơ dịch. Chẳng hạn như trong dung dịch cao phân tử, các phân tử không qua được màng bán thấm, tốc độ khuếch tán chậm, áp suất thẩm thấu bé và cũng bị tủa dưới tác dụng của chất điện giải.

### 6.7. Phá vỡ độ bền của dung dịch hợp chất cao phân tử

Ở trạng thái cân bằng, dung dịch hợp chất cao phân tử có độ bền tập hợp cao. Dung dịch hợp chất cao phân tử có thể bền trong điều kiện không có chất ổn hóa. Nhưng dưới tác dụng của chất điện giải, tác dụng của pH, nhiệt độ,... hợp chất cao phân tử từ chỗ hòa tan hoàn toàn chuyển sang hòa tan hạn chế hoặc không hòa tan, kết quả là độ bền của hợp chất cao phân tử bị phá vỡ. Dựa vào hiện tượng đó người ta tiến hành tách protein ra khỏi dung dịch của nó bằng cách thêm vào dung dịch protein một lượng  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  hoặc dung dịch  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  đậm đặc. Quá trình này gọi là quá trình tủa muối. Quá trình tủa muối khác quá trình keo tụ của dung dịch keo ghét dịch vì để gây keo tụ dung dịch keo ghét dịch chỉ cần một lượng rất nhỏ chất điện giải và thường là quá trình không thuận nghịch. Để tủa muối cần một lượng rất lớn chất điện giải hoặc dung dịch có nồng độ cao. Quá trình này không tuân theo quy tắc Schulze-Hardy và thường là quá trình thuận nghịch, có nghĩa là sau khi thu được kết tủa bằng cách lọc rồi rửa, hợp chất cao phân tử lại có khả năng hòa tan trở lại vào dung môi tương ứng. Ngoài ra cơ chế của quá trình tủa muối và keo tụ cũng khác nhau. Quá trình keo tụ diễn ra do sự nén lớp điện tích kép, làm giảm hoặc mất hoàn toàn điện tích của hạt keo, còn sự tủa muối diễn ra do sự giảm độ hòa tan của hợp chất cao phân tử dưới tác dụng của chất điện giải.

Theo Debye, trong quá trình tủa muối có hiện tượng tách các phân tử hòa tan ra khỏi điện trường của ion có liên kết mạnh với phân tử phân cực của dung môi. Như vậy về mặt nguyên tắc quá trình tủa muối không khác gì

hiện tượng giải phóng hợp chất cao phân tử dưới tác dụng của chất không phải là dung môi của nó.

Những ion khác nhau có khả năng gây tủa muối khác nhau và chúng được xếp thành dãy gọi là “dãy biến dung môi”.

Những ion có cùng hóa trị một được xếp thành dãy theo thứ tự giảm dần như sau:

Đối với cation:  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+$

Đối với anion:  $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{I}^- > \text{CNS}^-$

Rõ ràng là, những ion nào có khả năng liên kết với dung môi càng mạnh bao nhiêu thì nó cũng làm giảm khả năng hòa tan của dung môi mạnh bấy nhiêu.

Berkmann và Pubert đã giải thích tác dụng của “dãy biến dung môi” trên cơ sở ảnh hưởng của các ion đến cấu tạo của dung môi ( $\text{H}_2\text{O}$ ). Những ion có khả năng gây tủa muối ( $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Li}^+$ ...) sẽ làm tăng cường sự sắp xếp có trật tự của những phân tử dung môi ( $\text{H}_2\text{O}$ ), điều đó tương ứng với sự giảm nhiệt độ của dung môi (nước). Như vậy, ta có liên hệ giữa “dãy biến dung môi” với sự thay đổi nhiệt độ dung môi.

Hiện tượng tủa muối của dung dịch cao phân tử được ứng dụng để tách các hợp chất cao phân tử thành từng phần có phân tử lượng khác nhau. Ví dụ gây tủa muối dung dịch protein bằng dung dịch muối đậm đặc để tách hỗn hợp protein thành albumin và globulin.

Quá trình tủa muối còn xảy ra do tác dụng của rượu hoặc làm lạnh hoặc kết hợp cả 3 yếu tố: tác dụng của chất điện giải, của rượu và giảm nhiệt độ đến  $-5^\circ\text{C}$  có thể tách huyết thanh của máu thành 12 loại protein.

Như chúng ta đã biết, độ tan của protein phụ thuộc rất nhiều vào pH. Muốn gây tủa muối protein ta phải tạo và giữ pH gần điểm đẳng điện. Ngoài ra, sự hòa tan protein và điều kiện tách protein ra khỏi dung dịch dưới tác dụng của chất điện giải còn phụ thuộc vào trọng lượng phân tử của chúng.

Nói chung điều kiện để tách cao phân tử ra khỏi dung dịch phụ thuộc vào bản chất hóa học và trọng lượng phân tử của chúng.

Ngoài hiện tượng tủa muối ta còn thấy có hiện tượng tụ giọt. Đó là hiện tượng xảy ra khi dung dịch hợp chất cao phân tử tách thành 2 pha dưới tác dụng của chất điện giải, của pH và của nhiệt độ. Trong 2 pha đó, có 1 pha là dung dịch hợp chất cao phân tử trong dung môi, pha thứ 2 là dung dịch của dung môi trong hợp chất cao phân tử, trong pha giàu hợp chất cao phân tử thường tạo thành những giọt nhỏ. Nếu dung môi là chất phân cực như nước thì những giọt ấy có thể mang điện tích (thể hiện ở hiện tượng điện di), chính điện tích ấy đã làm cho hệ không cân bằng nhiệt động, với độ bền nhất định và người ta gọi những hệ như thế là những hệ tụ giọt, có vai trò quan trọng trong cơ thể động vật.

Nếu những giọt ấy không có độ bền tập hợp thì chúng có thể liên kết với nhau thành những tủa bông lơ lửng hoặc sa lắng xuống đáy. Quá trình này xảy ra trong pha giàu hợp chất cao phân tử, có độ nhớt tương đối cao. Như vậy, quá trình tụ giọt cũng chính là quá trình chuyển từ trạng thái hòa tan hoàn toàn sang trạng thái hòa tan hạn chế, tức là quá trình làm giảm sự hòa tan của hợp chất cao phân tử. Ví dụ quá trình tụ giọt của dung dịch gelatin bằng rượu hoặc quá trình tụ giọt rượu prolamin bằng nước...

Quá trình tụ giọt của dung dịch hợp chất cao phân tử dưới tác dụng của chất điện giải gọi là quá trình tụ giọt đơn giản. Còn quá trình tụ giọt xảy ra dưới tác dụng của 2 dung dịch cao phân tử gọi là sự tụ giọt phức tạp.

Tất cả các trường hợp trên đều dẫn đến sự hòa tan hạn chế của hợp chất cao phân tử. Độ phân lớp của hợp chất cao phân tử trong quá trình tụ giọt là rất lớn. Ví dụ khi gây tụ giọt dung dịch gelatin 1% có tới 93% khối lượng gelatin chuyển vào lớp tụ giọt. Nếu dung dịch gelatin có nồng độ nhỏ hơn thì khả năng tụ giọt còn lớn hơn. Do vậy lượng chất cao phân tử trong hai lớp rất khác nhau.

Tính chất hóa lý của lớp tụ giọt có nhiều điểm giống tính chất của nguyên sinh chất cho nên chúng được nhiều nhà sinh vật học chú ý.

### ➤ Cân bằng Donan

Ta biết rằng những ion và phân tử của dung dịch chất điện giải có phân tử lượng bé có khả năng di chuyển qua các màng bán thấm, còn những tiểu phân keo không qua được màng bán thấm. Do đó, nếu có dung dịch của một chất điện giải nào đó, nồng độ ở 2 phía màng khác nhau, do có sự khuếch tán dẫn đến sự cân bằng nồng độ ở 2 phía màng. Và khi đạt đến cân bằng nồng độ ion ở 2 phía màng sẽ bằng nhau. Cũng sẽ có một cân bằng tương tự nếu dùng màng bán thấm để ngăn dung dịch của những chất điện giải khác nhau. Nhưng trong trường hợp nếu một phía màng có ion không qua được màng bán thấm, ta sẽ có sự phân bố không cân bằng nồng độ ở 2 phía màng, ví dụ trong dung dịch keo protein vì protein khi tác dụng với axit hay kiềm tạo thành muối dễ phân ly thành ion.

Sự phân bố không cân bằng nồng độ ion của một chất điện giải nào đó ở 2 phía màng do ảnh hưởng của chất điện giải keo gọi là cân bằng Donan (do Donan và Beillia tìm ra năm 1911). Có sự sai lệch trong quá trình khuếch tán là do tác dụng của lực tĩnh điện giữa những ion mang điện tích trái dấu nhau. Để hiểu rõ vấn đề này hãy xét một số ví dụ sau:

Dùng một màng bán thấm colodion để ngăn đôi một bình, nửa bình phía trái chứa dung dịch chất điện giải keo ví dụ như natri proteinat phân ly thành ion:



Ion keo  $\text{R}^-$  không qua được màng bán thấm, còn những ion  $\text{Na}^+$  có khả năng qua màng bán thấm, nhưng trong trường hợp này ion  $\text{Na}^+$  không khuếch tán tự do qua màng bán thấm vì giữa  $\text{R}^-$  và  $\text{Na}^+$  có lực hút tĩnh điện. Nửa bình bên phải là dung dịch chất điện giải  $\text{NaCl}$  có cùng nồng độ ion  $\text{Na}^+$ . Nếu tất cả các ion đều có khả năng qua màng bán thấm thì sau khi đạt tới cân bằng nồng độ của từng ion ở 2 phía màng sẽ bằng nhau. Nhưng vì ion keo  $\text{R}^-$  không qua được màng bán thấm nên sự phân bố ion sẽ khác. Sự phân bố này dựa trên cơ sở nguyên lý nhiệt động Donan. Theo Donan, những cation, anion từ ngăn bên phải khuếch tán qua màng bán thấm sang ngăn bên trái từng đôi một do lực tác dụng tĩnh điện. Tốc độ xuyên qua



màng của các ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  được xác định bởi tần số va chạm của 2 ion trên với màng. Theo định luật tác dụng khối lượng, tần số va chạm này tỉ lệ với tích số nồng độ của các ion. Do đó ta có:

$$V_1 = k_1 \cdot C_1 \cdot C_2$$

Dòng ngược xảy ra với tốc độ:

$$V_2 = k_2 \cdot C_1 \cdot C_2$$

Khi đạt tới cân bằng tốc độ qua màng của từng cặp ion theo hai chiều sẽ bằng nhau, tức là:

$$V_1 = V_2$$

$$k_1 \cdot C_1 \cdot C_2 = k_2 \cdot C_1 \cdot C_2$$

$$\Rightarrow k_1 = k_2$$

vì tích số nồng độ ion ở hai phía màng bằng nhau.

Từ đó ta thấy sự phân bố ion  $\text{Na}^+$  và  $\text{Cl}^-$  ở 2 phía màng sẽ là:

$$[\text{Na}^+]_i \cdot [\text{Cl}^-]_i = [\text{Na}^+]_p \cdot [\text{Cl}^-]_p$$

Sau khi đạt tới trạng thái cân bằng, nồng độ  $[\text{Na}^+]_p = [\text{Cl}^-]_p$

Còn nồng độ các ion  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$  ở hai phía khác nhau vì nồng độ ion  $\text{Na}^+$  ở phía trái bao gồm nồng độ  $\text{Na}^+$  khuếch tán từ bên phải sang cộng với nồng độ  $\text{Na}^+$  do RNa phân ly ra. Do đó nồng độ ion  $\text{Na}^+$  khuếch tán từ bên phải sang trái lớn hay nhỏ là tùy thuộc vào sự tương quan nồng độ ban đầu của NaCl, RNa.

Các trường hợp sau sẽ xảy ra:

- Nồng độ ban đầu của RNa và NaCl bằng nhau:

Nếu kí hiệu nồng độ ban đầu của các chất là a. Ta có:

**Bên trái**

$$(\text{R}^-) = a$$

$$(\text{Na}^+) = a$$

**Bên phải**

$$(\text{Na}^+) = a$$

$$(\text{Cl}^-) = a$$



Nếu gọi  $x$  là nồng độ các ion khuếch tán từ phải sang trái, sau khi đạt đến trạng thái cân bằng, ta có:

| Bên trái         | Bên phải         |
|------------------|------------------|
| $[Na^+] = a + x$ | $[Na^+] = a - x$ |
| $[Cl^-] = x$     | $[Cl^-] = a - x$ |

Dựa vào phương trình cân bằng trên ta có:

$$[Na^+]_t \cdot [Cl^-]_t = [Na^+]_p \cdot [Cl^-]_p$$

$$(a + x) \cdot x = (a - x)^2$$

$$ax + x^2 = a^2 + x^2 - 2ax$$

$$3ax = a^2$$

Suy ra  $x = a/3$

Như vậy, trong trường hợp này là có 1/3 lượng chất tan đều khuếch tán từ phải sang trái.

- Nồng độ ban đầu của NaCl và RNa khác nhau:

Chẳng hạn  $RNa = a$ ,  $NaCl = c$

Các ion  $Na^+$ ,  $Cl^-$  khuếch tán qua màng với nồng độ là  $x$ , sau khi đạt tới cân bằng ta có:

| Bên trái         | Bên phải         |
|------------------|------------------|
| $[Na^+] = a + x$ | $[Na^+] = c - x$ |
| $[Cl^-] = x$     | $[Cl^-] = c - x$ |

Phương trình cân bằng trong trường hợp này là:

$$(a + x) \cdot x = (c - x)^2 \quad (1)$$

$$x = \frac{c^2}{a + 2c} \quad (2)$$

Rõ ràng trong trường hợp này sự phân bố của  $Na^+$ ,  $Cl^-$  ở 2 phía màng được xác định bởi sự tương quan giữa nồng độ ban đầu của RNa, NaCl.

Phương trình chỉ mới nói lên sự phân bố ion chứ chưa nói lên sự tương quan cụ thể nồng độ NaCl ở 2 phía màng sau khi đạt cân bằng. Ta thấy rõ ràng là:

$$\frac{[\text{NaCl}]_p}{[\text{NaCl}]_t} = \frac{[\text{Cl}^-]_p}{[\text{Cl}^-]_t} = \frac{c-x}{x} \quad (3)$$

Thay x từ (2) vào phương trình (3), ta có:

$$\begin{aligned} \frac{[\text{NaCl}]_p}{[\text{NaCl}]_t} &= c - \frac{c^2}{a+2c} \\ \frac{c^2}{a+2c} &= \frac{c}{a+c} = 1 + \frac{a}{c} \end{aligned} \quad (4)$$

Từ phương trình này ta thấy nồng độ của muối NaCl ở phía trái luôn luôn nhỏ hơn nồng độ muối NaCl ở phía phải. Đồng thời phương trình này cũng xác định được sự phụ thuộc nồng độ ban đầu giữa RNa và NaCl.

Thật vậy, nếu nồng độ của ion keo RNa (a) càng nhỏ và nồng độ của muối NaCl càng lớn thì biểu thức (4) tiến dần đến (1), tức là muối NaCl được phân bố đồng đều ở 2 phía màng.

Như vậy khi tăng nồng độ chất điện giải có khả năng phân ly và khuếch tán mạnh qua màng bán thấm, sự khác nhau giữa phân bố Donan và sự phân bố động học phân tử sẽ không còn nữa. Do đó khi nồng độ chất điện giải lớn, cân bằng Donan không còn giá trị.

Trong trường hợp khi nồng độ ion keo (a) càng lớn, còn nồng độ của muối NaCl (c) càng nhỏ thì chỉ có một lượng nhỏ muối NaCl khuếch tán từ phải sang trái. Trong trường hợp này cân bằng Donan có ý nghĩa thực tế rất lớn vì nó tạo ra sự phân bố không cân bằng các ion ở hai phía màng.

Vừa rồi chúng ta đã xét cân bằng Donan trong trường hợp ngay từ đầu chất điện giải keo và dung dịch của muối có khả năng khuếch tán được ngăn cách bởi màng bán thấm. Chúng ta có thể thu được kết quả tương tự khi thêm dung dịch muối NaCl vào dung dịch chất điện giải keo hoặc thay dung

dịch NaCl bằng một dung dịch muối khác không có ion chung với chất điện giải keo như muối KCl chẳng hạn. Trong trường hợp này ta thấy ion  $K^+$  sau khi khuếch tán vào dung dịch chất điện giải keo sẽ đẩy ion  $Na^+$  và tạo thành muối RK. Kết quả là ion  $K^+$  được giữ lại và ion  $Cl^-$  bị đẩy ra. Ngoài ra chúng ta cũng sẽ có hình ảnh tương tự khi ion keo mang điện tích dương (RCI).

Cân bằng Donan đóng vai trò quan trọng trong sinh học vì ta đã biết protein trong tế bào và giữa các tế bào mang điện tích, màng cơ đóng vai trò màng bán thấm đối với những chất tan. Do ảnh hưởng của ion keo dẫn tới sự phân bố không cân bằng chất điện giải ở 2 phía màng và tạo ra sự khác nhau về áp suất thẩm thấu. Sự khác nhau về áp suất thẩm thấu được biểu thị trong biểu thức cân bằng (1). Nhìn vào biểu thức ta thấy về trái của đẳng thức là tích số của 2 thừa số không giống nhau và ta có thể xem đó là điện tích của 1 hình chữ nhật có 1 cạnh là  $x$ , còn cạnh kia là  $(a + x)$ ; về phải của đẳng thức là tích 2 thừa số giống nhau, ta có thể xem là điện tích của 1 hình vuông có cạnh là  $(c - x)$ . Áp suất thẩm thấu được xác định bởi tổng nồng độ các ion.

Như vậy, áp suất thẩm thấu ở phía bên trái màng là  $(a + x) + x$ , còn áp suất thẩm thấu ở phía bên phải màng là  $(c - x) + (c - x)$ . Nếu so sánh ta sẽ thấy tổng các cạnh của hình chữ nhật luôn luôn lớn hơn tổng các cạnh của hình vuông có cùng diện tích, tức là  $(a + x) + x > (c - x) + (c - x)$ . Do đó khi cân bằng Donan được thiết lập, áp suất thẩm thấu ở phía bên trái màng bán thấm lớn hơn áp suất thẩm thấu ở phía bên phải màng bán thấm. Tất nhiên, sự khác nhau của áp suất thẩm thấu phụ thuộc vào nồng độ ban đầu của dung dịch muối dễ khuếch tán, hay nói một cách khác đúng hơn là phụ thuộc vào độ tương quan nồng độ của chất điện giải keo và muối có cả 2 ion dễ dàng khuếch tán qua màng bán thấm. Nồng độ của muối càng lớn, sự khác nhau về áp suất thẩm thấu ở 2 phía màng càng nhỏ.

Đối với cơ thể, cân bằng Donan có ý nghĩa rất lớn trong sự phân bố chất điện giải giữa máu và bạch huyết.

Ngoài ra sự phân bố không cân bằng các ion ở 2 phía màng hay giữa gel và dung dịch dẫn tới sự xuất hiện một thế hiệu, thế màng.

---

## CÂU HỎI

1. Trình bày khái niệm về hợp chất cao phân tử?
2. Đặc điểm cấu tạo và phân loại hợp chất cao phân tử?
3. Các phương pháp xác định khối lượng phân tử của hợp chất cao phân tử?
4. Tại sao nói quá trình hòa tan hợp chất cao phân tử là quá trình tự diễn biến?
5. Phân tích sự khác nhau về tính chất của dung dịch hợp chất cao phân tử và dung dịch keo sơ dịch?
6. Khái niệm về sự trương và giải thích quá trình trương của hợp chất hợp chất cao phân tử?
7. Giải thích ảnh hưởng của pH đến độ trương của các hợp chất cao phân tử?
8. Nêu đặc điểm cấu tạo của mạch polyme: tại điểm đẳng điện, tại các giá trị pH nằm ngoài điểm đẳng điện?
9. Vì sao độ nhớt của dung dịch hợp chất cao phân tử lớn hơn nhiều so với dung dịch thực?
10. Giải thích các yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt?

## Tài liệu tham khảo

- [1] Nguyễn Hữu Phú, *Hóa lý - Hóa keo*, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2007).
- [2] Bùi Chương, *Hóa lý polime*, NXB Bách Khoa Hà Nội (2006).

- [3] Thái Doãn Tĩnh, *Cơ sở hóa học hữu cơ*, Tập 3, NXB Khoa học và Kỹ thuật, Hà Nội (2003).
- [4] Drew Myers, *Surfactant science and technology*, Wiley - Interscience publishers (2006).
- [5] F. Danels, R. Alberty, *Hóa lý* (dịch từ bản tiếng Nga), Tập II, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội (1972).

**NGUYỄN TUYỀN (Chủ biên)**  
**NGUYỄN THỊ VƯƠNG HOÀN (Đồng chủ biên),**  
**NGUYỄN PHI HÙNG**

## **GIÁO TRÌNH**

# **HÓA KEO**

*(Tài liệu dùng cho sinh viên các ngành Hóa học, Sinh -  
Kỹ thuật nông nghiệp, ...)*

*Chịu trách nhiệm xuất bản:* **PHẠM NGỌC KHÔI**

*Biên tập và sửa bản in:* **TS. NGUYỄN HUY TIẾN**

*Trình bày bìa:* **XUÂN DŨNG**

### **NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT**

70 Trần Hưng Đạo - Hoàn Kiếm - Hà Nội

ĐT: 04 3942 2443

Fax: 04 3822 0658

Website: <http://www.nxbkhkt.com.vn> Email: [nxbkhkt@hn.vnn.vn](mailto:nxbkhkt@hn.vnn.vn)

### **CHI NHÁNH NHÀ XUẤT BẢN KHOA HỌC VÀ KỸ THUẬT**

28 Đồng Khởi - Quận 1 - TP Hồ Chí Minh

ĐT: 08 3822 5062

---

In 300 bản, khổ 16 x 24cm, tại Xí nghiệp In NXB Văn hóa Dân tộc.

Số ĐKXB: 1455 - 2014/CXB/2 - 93/KHKT.

Quyết định XB số: 219/QĐXB - NXBKHK, ngày 26/12/2014.

In xong và nộp lưu chiểu Quý I năm 2015.

