

**BỘ GIÁO DỤC VÀ ĐÀO TẠO  
TRƯỜNG ĐẠI HỌC NÔNG NGHIỆP I**

**TS. PHAN XUÂN VẬN (Chủ biên)  
TS. NGUYỄN TIẾN QUÝ**

**GIÁO TRÌNH  
HOÁ KEO**

**(Dùng cho ngành Nông – Lâm – Ngư nghiệp)**

**HÀ NỘI – 2006**

**LỜI NÓI ĐẦU**

Hoá keo là một môn học trong quá trình đào tạo giai đoạn 2 cho các ngành sinh học của trường Đại học Nông nghiệp I – Hà Nội.

Nhà trường chúng ta đã thực hiện quy trình đó từ năm 1996 nhưng cho đến nay vẫn chưa xuất bản riêng một giáo trình của môn học HOÁ KEO.

Dựa vào mục tiêu đào tạo, nội dung môn học và kinh nghiệm giảng dạy, chúng tôi viết cuốn giáo trình HOÁ KEO này. Cuốn sách gồm 7 chương kèm theo câu hỏi và bài tập ở cuối mỗi chương, tương ứng với 30 tiết về Hoá keo đang được giảng trong trường.

Cuốn giáo trình này phục vụ sinh viên học tập và có thể làm tài liệu tham khảo cho các bạn đọc thuộc ngành khoa học liên quan.

Chúng tôi chân thành cảm ơn và hoan nghênh những ý kiến đóng góp của các bạn sử dụng, làm cho giáo trình không ngừng hoàn thiện.

*Hà Nội, tháng 02 năm 2006*

T.M. CÁC TÁC GIẢ

Nguyễn Tiến Quý

## CHƯƠNG I KHÁI NIỆM VỀ CÁC HỆ KEO

Hệ keo là một hệ phân tán, nhưng chất phân tán phân bố ở dạng các hạt nhỏ có kích thước lớn hơn những phân tử và ion đơn giản, gọi là các hạt keo. Tuy nhiên, các hạt keo vẫn không bị giấy lọc giữ lại, chúng chỉ bị giữ lại bởi các màng tế bào sinh vật.

Do chất phân tán ở dạng các hạt keo nên hệ keo có những đặc điểm khác với các hệ phân tán khác.

### I. Cách phân loại các hệ phân tán

#### 1. Theo kích thước hạt phân tán

Dựa vào kích thước hoặc đường kính của hạt phân tán, các hệ phân tán được chia làm 3 loại chính sau:

##### *Hệ phân tán phân tử:*

Trong hệ, chất phân tán ở dạng những phần tử rất nhỏ, kích thước nhỏ hơn  $10^{-7}$  cm, chúng là những phân tử và ion đơn giản. Các hệ phân tán phân tử được gọi là dung dịch thật hay dung dịch thuộc loại hệ đồng thể và đã được nghiên cứu nhiều. Ví dụ: các dung dịch phân tử và điện ly.

##### *Hệ phân tán keo*

Gồm các hạt phân tán có kích thước  $10^{-7}$  đến  $10^{-4}$  cm, gọi là các hạt keo<sup>1</sup>. Hệ phân tán keo thường được gọi là hệ keo hoặc son (sol).

Ví dụ: keo AgI, keo Protit.. trong nước.

Trong các dung dịch loãng, mỗi phân tử protit cũng như phân tử polyme khác xử sự như 1 hạt có kích thước hạt keo. Mỗi hạt keo khác nói chung gồm hàng nghìn đến hàng trăm phân tử, ion đơn giản tạo thành.

So với phân tử, ion đơn giản thì hạt keo có kích thước lớn hơn, nhưng chúng ta không nhìn thấy bằng mắt thường. Để quan sát được các hạt keo đặc biệt là các hạt có kích thước khoảng  $10^{-7}$  cm người ta dùng kính siêu hiển vi điện tử. Vậy hệ keo là hệ phân tán siêu vi dị thể, trong đó hạt phân tán có kích thước khoảng từ  $10^{-7}$  đến  $10^{-4}$  cm. Các hệ keo là đối tượng nghiên cứu của hoá keo.

##### *Hệ phân tán thô*

Gồm các hạt có kích thước lớn hơn  $10^{-4}$  cm, thường gọi là hệ thô.

Nói chung hệ thô là hệ vi dị thể không bền vững. Chẳng hạn, trong môi trường lỏng có hạt phân tán rắn kích thước lớn hơn  $10^{-4}$  cm, thì hạt có thể sẽ nhanh chóng lắng xuống hoặc nổi lên trên bề mặt lỏng (tùy theo khối lượng riêng của hạt và của môi trường) nghĩa là tách khỏi môi trường của hệ.

Trong hệ thô có 2 loại quan hệ quan trọng là huyền phù và nhũ tương.

Huyền phù là hệ thô gồm các hạt rắn phân bố trong môi trường lỏng như: nước phù sa... Nhũ tương là hệ thô gồm các hạt hoặc giọt lỏng phân bố trong môi trường lỏng như: các hạt dầu mỡ trong nước.... Trong nhiều trường hợp phải thêm chất làm bền vào huyền phù và nhũ tương để các hệ phân tán đó bền vững.

Các huyền phù và nhũ tương dùng trong thực tế là những hệ vi dị thể tương đối bền. Các hệ đó có bản chất của hệ keo nên có thể coi là các hệ keo khi nghiên cứu và sử dụng.

Hoá keo cũng nghiên cứu các hệ vi dị thể có tính bền. Trong giáo trình này chúng ta coi hệ thô có tính bền và hệ keo đều thuộc loại hệ vi dị thể.

<sup>1</sup> Một số người sử dụng khoảng  $10^{-7}$  đến  $10^{-5}$  cm, nhưng hiện tại không có quy định chặt chẽ nào.

## 2. Theo trạng thái tập hợp pha của hệ

Phương pháp đơn giản cho cách phân loại này là dựa vào pha môi trường của hệ để phân loại các hệ vi dị thể.

*Môi trường phân tán khí.*

Gọi chung là sơn khí (aerosol) gồm các hệ: Hệ L/K (các giọt lỏng phân bố trong pha khí) như: mây, sương mù... Hệ R/L (các hạt rắn phân bố trong pha khí) như: khói, bụi... (Hệ K/K là hệ phân tán phân tử).

*Môi trường phân tán lỏng*

Gồm các hệ: Hệ K/L (Các bọt khí phân bố trong pha lỏng) như: bọt xà phòng trong nước... Hệ L/L (các giọt lỏng phân bố trong pha lỏng) như: huyền phù, keo vô cơ... trong nước.

Trường hợp hệ gồm các hạt phân tán rắn, lỏng hoặc khí, có kích thước của hạt keo, trong môi trường lỏng thì gọi chung là sơn lỏng (lyosol), trong môi trường nước, rượu ... thì tương ứng có các hệ hydro sol, alcol sol...

Đối tượng nghiên cứu chủ yếu của chúng ta là các hệ keo gồm những hạt phân tán rắn trong môi trường nước.

*Môi trường phân tán rắn.*

Gồm các hệ: Hệ K/R (các hạt khí phân bố trong pha rắn) như: bọt khí trong thủy tinh, các vật liệu xốp..... Hệ L/R (các giọt lỏng phân bố trong môi trường rắn) như những giọt lỏng trong mô động, thực vật... Hệ R/R (các hạt phân tán rắn trong pha rắn) như: thủy tinh màu, hợp kim...

Khi các hạt phân tán rắn, lỏng hoặc khí, có kích thước hạt keo, trong pha rắn thì gọi là hệ sơn rắn (xerosol).

## 3. Theo cường độ tương tác giữ hạt phân tán và môi trường của hệ

Các hệ vi dị thể trong môi trường lỏng được chia làm 2 loại là các hệ keo ghét lưu và hệ keo ưa lưu.

*Hệ keo ghét lưu.*

Hệ gồm các hạt phân tán hầu như không liên kết với môi trường thì được gọi là hệ keo ghét lưu hoặc hệ keo ghét dung môi (lyophobic), nếu môi trường nước thì gọi là hệ keo ghét nước (hydrophobe). Hệ keo ghét lưu thường gặp là các hệ keo vô cơ trong nước. Ví dụ: các keo AgI, As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, keo kim loại, keo oxít kim loại... trong nước.

Các hệ keo điển hình hầu hết là các hệ ghét lưu, do trong hệ có bề mặt phân cách pha rõ ràng giữa hạt phân tán và môi trường của hệ. Hệ keo ghét lưu thuộc loại hệ dị thể, nhiều tính chất bề mặt như tính hấp phụ, tính chất điện ... biểu hiện rất rõ rệt.

*Hệ keo ưa lưu.*

Hệ gồm các hạt phân tán liên kết chặt chẽ với môi trường của hệ được gọi là hệ keo ưa lưu hay hệ keo ưa dung môi (lyophile), nếu môi trường nước thì gọi là hệ keo ưa nước (hydrophile).

Mỗi hạt keo ưa lưu được bao bọc bởi lớp sonvat hoá gồm các phân tử môi trường, nên hệ keo ưa lưu thuộc loại hệ đồng thể và thường được gọi là dung dịch. Hệ keo ưa lưu thường gặp là dung dịch cao phân tử. Ví dụ: các dung dịch nước của protit, glucit...

Hệ keo ưa lưu cũng có tính chất của dung dịch thật như: sự thẩm thấu ... vì là hệ đồng thể, những cũng có những tính chất của hệ keo ghét lưu vì hạt keo có kích thước lớn hơn so với phân tử đơn giản.

Tuy nhiên, không có ranh giới tuyệt đối giữa 2 loại hệ keo nêu trên. Ví dụ: hệ keo gồm các hạt keo được tạo thành từ các phân tử chất bán keo (như xà phòng C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa....) gọi

là hệ bán keo, có tính chất bề mặt trung gian giữa hệ keo ưa lưu và hệ keo ghét lưu nhưng hệ bán keo rất gần với hệ keo ghét lưu.

**II. Những đặc điểm của hệ phân tán keo**

**1. Bề mặt dị thể**

Bề mặt phân chia các pha của hệ dị thể gọi là bề mặt dị thể của hệ. Đối với một hệ phân tán dị thể, thì bề mặt dị thể của hệ tính bằng tổng diện tích bề mặt các hạt phân tán. Kích thước hạt càng nhỏ thì bề mặt dị thể S của hệ càng lớn. Ví dụ:

Phân chia 1cm<sup>3</sup> một chất rắn thành các hạt hình lập phương cạnh l. Nếu l = 1cm, thì chỉ được 1 hạt, diện tích bề mặt của nó là 6cm<sup>2</sup>. Nếu l = 10<sup>-4</sup>cm, thì sẽ được 10<sup>12</sup> hạt, tổng diện tích bề mặt các hạt là S=6.10<sup>4</sup>cm<sup>2</sup>. Nếu l = 10<sup>-7</sup>cm, thì sẽ được 10<sup>21</sup> hạt, tổng diện tích bề mặt các hạt là S=6.10<sup>7</sup>cm<sup>2</sup>.

Rõ ràng là cùng với một lượng chất phân tán ở dạng hạt thì kích thước hạt càng nhỏ, số hạt càng nhiều, tổng diện tích bề mặt các hạt càng lớn. Khi kích thước hạt bằng 10<sup>-7</sup>cm thì bề mặt dị thể của hệ rất lớn – xem bảng I.1.

Bảng I.1: Sự biến thiên diện tích bề mặt của một hệ ứng với 1cm<sup>3</sup> lập phương, chất phân tán, khi chia thành các hạt hình lập phương có kích thước giảm dần.

Kích thước của hạt hình lập phương cạnh l(cm)	Số hạt n	Thể tích l hạt (cm <sup>3</sup> )	Diện tích bề mặt 1 hạt s (cm <sup>2</sup> )	Tổng diện tích bề mặt các hạt S= ns (cm <sup>2</sup> )
1	1	1	6	6
10 <sup>-1</sup>	10 <sup>3</sup>	10 <sup>-3</sup>	6. 10 <sup>-2</sup>	6. 10
10 <sup>-2</sup>	10 <sup>6</sup>	10 <sup>-6</sup>	6. 10 <sup>-4</sup>	6. 10 <sup>2</sup>
10 <sup>-3</sup>	10 <sup>9</sup>	10 <sup>-9</sup>	6. 10 <sup>-6</sup>	6. 10 <sup>3</sup>
10 <sup>-4</sup>	10 <sup>12</sup>	10 <sup>-12</sup>	6. 10 <sup>-8</sup>	6. 10 <sup>4</sup>
10 <sup>-5</sup>	10 <sup>15</sup>	10 <sup>-15</sup>	6. 10 <sup>-10</sup>	6. 10 <sup>5</sup>
10 <sup>-6</sup>	10 <sup>18</sup>	10 <sup>-18</sup>	6. 10 <sup>-12</sup>	6. 10 <sup>6</sup>
10 <sup>-7</sup>	10 <sup>21</sup>	10 <sup>-21</sup>	6. 10 <sup>-14</sup>	6. 10 <sup>7</sup>

Nếu phân chia chất phân tán thành những phần tử rất nhỏ, kích thước khoảng 10<sup>-8</sup>cm thì S=0. Những phần tử đó là các phân tử và ion đơn giản, chúng không có bề mặt ngăn cách với môi trường của hệ.

**2. Bề mặt riêng và độ phân tán**

Bề mặt riêng của hệ phân tán là tổng diện tích bề mặt của các hạt, ứng với 1 đơn vị thể tích chất phân tán đã nghiền nhỏ:

$$S_r = \frac{S}{V} \tag{1.1}$$

- S: tổng diện tích bề mặt của các hạt
- V: thể tích chất phân tán đã nghiền nhỏ
- S<sub>r</sub>: bề mặt riêng

Để đơn giản cho tính toán người ta cho hạt có hai dạng là hình lập phương và hình cầu, chẳng hạn:

Hệ gồm n hạt hình lập phương cạnh l thì

$$S_r = \frac{S}{V} = \frac{6nl^2}{nl^3} = \frac{6}{l} \quad (1.1a)$$

nhưng hạt hình cầu bán kính r thì

$$S_r = \frac{S}{V} = \frac{n4\pi r^2}{n\frac{4}{3}\pi r^3} = \frac{3}{r} \quad (1.1b)$$

Đối với chất phân tán đã nghiền thì việc xác định khối lượng đơn giản hơn so với việc xác định thể tích, nên bề mặt riêng được tính bằng tổng diện tích bề mặt của các hạt, ứng với 1 đơn vị khối lượng chất phân tán đã nghiền nhỏ:

$$S'_r = \frac{S}{m} \quad (1.2)$$

m: khối lượng chất phân tán đã nghiền

S'<sub>r</sub>: bề mặt riêng tính theo khối lượng (thứ nguyên là cm<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>, m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>)

Thay thế m=ρ.V, với ρ là khối lượng riêng của hạt vào công thức 1.2 và tính toán tương tự như trên sẽ được các công thức tính S'<sub>r</sub> khi hạt dạng hình lập phương.

$$S'_r = \frac{6}{\rho l} \quad (1.2a)$$

và khi hạt dạng hình cầu

$$S'_r = \frac{3}{\rho r} \quad (1.2b)$$

Hình cầu là dạng phổ biến của hạt keo, nên công thức 1.2b thường được ứng dụng  
 Ví dụ: Nghiền SiO<sub>2</sub> thành các hạt hình cầu bán kính r = 10<sup>-5</sup>cm. Tính bề mặt riêng của SiO<sub>2</sub>? Biết khối lượng riêng của SiO<sub>2</sub> là ρ = 2,7g.cm<sup>-3</sup>

Giải:

Áp dụng công thức 1.2b:

$$S_r = \frac{3}{2,7 \cdot 10^{-5}} = 1,11 \cdot 10^5 \text{ cm}^2 \text{ g}^{-1} = 11,1 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Từ công thức 1.1a và 1.1b suy ra

$$S_r = \frac{k}{d} \quad (1.3)$$

và tương tự, qua các công thức 1.2a và 1.2b chúng ta có:

$$S'_r = \frac{k}{\rho d} \quad (1.4)$$

k: hằng số phụ thuộc hình dạng hạt

d: kích thước của hạt, d = l nếu hạt hình lập phương cạnh l và d = r nếu hạt hình cầu bán kính r.

Vậy bề mặt riêng tỷ lệ nghịch với kích thước hạt phân tán. Hệ keo gồm các phân tán kích thước nhỏ (10<sup>-7</sup> ÷ 10<sup>-4</sup>cm) là hệ có bề mặt riêng cực đại hoặc có bề mặt riêng rất phát triển. Đây là đặc điểm cơ bản của hệ keo. Để so sánh bề mặt di thể của các hệ người ta dựa vào bề mặt riêng. Nếu cùng lượng chất phân tán thì hệ keo là hệ có bề mặt riêng rất phát triển, do đó có bề mặt di thể rất lớn. Theo quan điểm của nhiệt động học thì sự có mặt của một bề mặt phân cách lớn gắn liền với sự có mặt của một năng lượng bề mặt đáng kể điều đó ảnh hưởng rất nhiều đến các tính chất hóa keo của hệ như tính hấp phụ, tính chất điện, tính bền, tính đông tụ....

Các vật liệu xốp có một hệ mao quản. Hệ thống mao quản đó có bề mặt riêng thường gọi là bề mặt trong (tương tự bề mặt riêng của hệ phân tán keo) được ứng dụng rất phổ biến trong thực tế.

Đại lượng tính bằng nghịch đảo của kích thước hạt phân tán gọi là độ phân tán của hệ. Kích thước hạt càng nhỏ thì độ phân tán của hệ càng cao. Ví dụ: các hệ keo có độ phân tán rất cao khoảng từ  $10^4 \text{cm}^{-1}$  đến  $10^7 \text{cm}^{-1}$ .

Bề mặt riêng và độ phân tán là những đại lượng đặc trưng cho mức độ phân tán của hạt. Bề mặt riêng rất phát triển và độ phân tán rất cao là những đặc điểm của các hệ keo.

### III. Khái niệm về hệ đa phân tán

Trong nhiều trường hợp các hạt phân tán không chỉ khác nhau về kích thước mà cả hình dạng.

Một hệ phân tán, nếu chỉ gồm các hạt cùng dạng thì gọi là hệ đơn dạng, nếu các hạt khác nhau về hình dạng thì gọi là hệ phân tán đa dạng, nếu chỉ gồm các hạt có cùng kích thước thì gọi là hệ đơn phân tán, nếu các hạt có kích thước khác nhau thì gọi là hệ đa phân tán.

Hệ đa phân tán gồm nhiều cấp hạt.

#### 1. Cấp hạt

Cấp hạt là một tập hợp nhiều hạt có bán kính trong khoảng từ  $r_i$  đến  $r_k$  nào đó

Chẳng hạn: Hệ gồm hạt bán kính từ  $10^{-2}$  đến  $5\mu^{(1)}$  có thể phân chia thành một số cấp hạt như sau: cấp 1 gồm các hạt có bán kính  $r$  từ  $10^{-2}$  đến  $5 \cdot 10^{-2} \mu$ , cấp 2 gồm các hạt có từ  $5 \cdot 10^{-2} \mu$  đến  $0,1 \mu$ , cấp 3 gồm những hạt có  $r$  từ  $0,1 \mu$  đến  $0,5 \mu \dots$

Mỗi cấp hạt có một bán kính trung bình của các hạt. Do đó có thể nói: cấp hạt là một tập hợp nhiều hạt có bán kính trung bình  $\bar{r}$  nào đó.

Đối với hệ đa phân tán gồm  $n$  cấp hạt, hạt có dạng hình cầu thì tính bề mặt riêng theo công thức:

$$s'_r = \frac{3}{\rho} \sum \frac{a_i \%}{\bar{r}_i} \quad (I.5)$$

$a_i\%$ : thành phần phần trăm khối lượng của cấp hạt  $i$  so với tổng khối lượng của các cấp hạt

$\bar{r}_i$ : bán kính trung bình của hạt cấp  $i$

Ví dụ: Một hệ keo gồm 3 cấp hạt hình cầu: cấp 1 có  $\bar{r}_1 = 10^{-5} \text{cm}$  chiếm 45%, cấp hạt 2 có  $\bar{r}_2 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{cm}$  chiếm 35% và cấp hạt 3 có  $\bar{r}_3 = 2 \cdot 10^{-7} \text{cm}$  chiếm 20% khối lượng riêng của  $\text{SiO}_2$  đã chiếm. Tính bề mặt riêng của hệ ? Biết khối lượng riêng của  $\text{SiO}_2$  là  $\rho = 2,65 \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

Giải:

áp dụng công thức I.5:

$$S'_r = \frac{3}{\rho} \left[ \frac{a\%}{\bar{r}_1} + \frac{b\%}{\bar{r}_2} + \frac{c\%}{\bar{r}_3} \right] \approx \frac{3}{2,65} \left[ \frac{0,45}{10^{-5}} + \frac{0,35}{2,5 \cdot 10^{-6}} + \frac{0,20}{2 \cdot 10^{-7}} \right] = 134,14 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

Việc phân tách các cấp hạt được tiến hành bằng nhiều phương pháp. Đối với các hạt thô, thường dùng phương pháp rây. Người ta dùng các rây có kích thước đã biết để tách một hệ thành nhiều cấp theo kích thước của mắt rây, sàng. Đối với các hệ có độ phân tán tương đối cao thì phương pháp phân tích sa lắng được dùng phổ biến.

*Nguyên tắc phương pháp phân tích sa lắng.*

Hiện tượng rơi tự do của hạt trong môi trường của hệ do tác dụng của trọng lực, gọi là sự sa lắng.

Vì khối lượng hạt tỷ lệ với lập phương kích thước hạt, nên hạt có kích thước tương đối lớn sẽ sa lắng. Lực cản trở sự sa lắng là lực ma sát của hạt với môi trường. Khi lực ma sát (f) bằng trọng lực của hạt (P) thì hạt sa lắng với tốc độ không đổi (v).

Vì  $f = B.v$  và  $P = m.g$  nên:

$$Bv = mg$$

B: hệ số ma sát

m: khối lượng hiệu dụng của hạt

g: gia tốc trọng trường

Đối với hạt hình cầu bán kính r chuyển động trong môi trường có độ nhớt  $\eta$  thì  $B = 6\pi\eta r$ , nếu khối lượng riêng của hạt là  $\rho$  và của môi trường là  $\rho_0$  thì

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)$$

Từ đó suy ra:

$$6\pi\eta r v = \frac{4}{3}\pi r^3(\rho - \rho_0)g$$

và phương trình tính tốc độ sa lắng như sau:

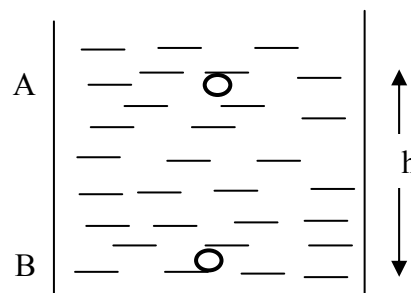
$$v = \frac{2(\rho - \rho_0)}{9} \frac{r^2}{\eta} g \tag{1.6}$$

Ví dụ: Tính tốc độ sa lắng của hạt  $\text{SiO}_2$  hình cầu bán kính  $r = 10^{-3} \text{cm}$  và khối lượng riêng  $\rho = 2,7 \text{g.cm}^{-3}$  trong nước? Giả sử  $\rho_{H_2O} = 1 \text{g.cm}^{-3}$  và  $\eta_{H_2O} = 0,0115 \text{poa}$

Giải:

Áp dụng công thức I.6:

$$v = \frac{2(2,7 - 1,0)}{9 \times 0,0115} (10^{-3})^2 \cdot 980 = 3,219 \cdot 10^{-2} \text{cm.s}^{-1}$$



Hình I.1: Sơ đồ sa lắng của hạt phân tán

Nếu  $\rho < \rho_0$  hạt sẽ nổi lên (hiện tượng sa nổi), nếu  $\rho > \rho_0$  thì hạt sẽ rơi xuống (hiện tượng sa lắng). Nguyên tắc phương pháp phân tích sa lắng là: dựa vào phương trình tính tốc độ sa lắng để xác định kích thước hạt phân tán.



Giả sử một hạt đã sa lắng từ A đến B – xem hình I.1, trong thời gian  $t(s)$ , độ cao  $AB = h(cm)$ , thì tốc độ sa lắng của hạt là

$$v = \frac{h}{t} \tag{I.7}$$

Kết hợp công thức I.7 với phương trình I.6 suy ra kích thước của hạt:

$$r = \sqrt{\frac{9}{2} \frac{\eta}{(\rho - \rho_0)} \frac{h}{t}} \tag{I.8}$$

hoặc

$$r = k \sqrt{\frac{h}{t}} \tag{I.9}$$

với

$$k = \sqrt{\frac{9\eta}{2(\rho - \rho_0)g}}$$

Đối với hệ phân tán cụ thể ở một nhiệt độ xác định, thì  $k$  là một hằng số nên việc xác định kích thước hạt còn lại là việc đo độ cao  $h$  mà hạt sa lắng trong thời gian  $t$ .

Trong các hệ đơn phân tán, tốc độ sa lắng các hạt bằng nhau, sự phân lớp sẽ xảy ra sau một thời gian xác định. Cuối cùng trong hệ chỉ có lớp môi trường trong suốt ở phía trên và lớp các hạt sa lắng ở phía dưới.

Trong hệ đa phân tán, tốc độ sa lắng các hạt có kích thước khác nhau, không bằng nhau, nên biên giới phân cách 2 lớp như trên không rõ rệt. Sau một thời gian nhất định, ở những độ cao khác nhau chúng ta rút được các cấp hạt khác nhau ra khỏi hệ.

Cần lưu ý rằng, phương trình I.8 chỉ cho phép xác định kích thước của hạt sa lắng hình cầu hoặc dạng hình cầu, không bị sonvat hoá và hạt sa lắng là hạt đơn hay hạt “độc thân”.

Phương pháp phân tích sa lắng để xác định kích thước hạt phân tán chỉ áp dụng với các hệ huyền phù. Đối với hệ có độ phân tán cao như hệ keo, do tốc độ sa lắng của hạt rất nhỏ nên phải sử dụng máy ly tâm hay siêu ly tâm để sa lắng hạt.

Cách phân chia cấp hạt, tùy thuộc vào yêu cầu nghiên cứu và khả năng cho phép của phương pháp phân cấp. Cần nhớ rằng, mỗi cấp hạt là một hệ đa phân tán hẹp. Một hệ đa phân tán hẹp cũng có thể coi là hệ đơn phân tán, bán kính của hạt là  $\bar{r}$ . Ví dụ:

Hệ phân tán gồm 4 loại hạt: loại 1 có  $r = 10^{-6}cm$  chiếm 10%, loại 2 có  $r = 2.10^{-6}cm$  chiếm 25%, loại 3 có  $r = 3.10^{-6}cm$  chiếm 35% và loại 4 có  $r = 4.10^{-6}cm$  chiếm 30% khối lượng của tất cả các cấp hạt, nếu coi là hệ đơn phân tán thì bán kính hạt là  $\bar{r} = 2,26.10^{-6} cm$

## 2. Mức độ đa phân tán

Đã có một số phương pháp biểu thị mức độ đa phân tán của các hệ keo, sau đây là phương pháp biểu thị bằng độ đa phân tán của hệ.

Các hạt keo được coi là những phân tử lớn tương tự các phân tử chất cao phân tử. Do đó chúng ta phân biệt khối lượng trung bình số  $\bar{M}_n$  và khối lượng trung bình khối  $\bar{M}_w$  của hạt.

Khối lượng trung bình số hoặc khối lượng trung bình theo số lượng hạt thường gọi tắt là khối lượng trung bình của hạt, tính theo công thức:

$$\bar{M}_n = \frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i} \quad (I.10)$$

$n_i$  : số hạt  $i$  trong hệ  
 $M_i$ : khối lượng 1 hạt  $i$

Trị số  $\bar{M}_n$  tính được từ các phương pháp cho phép xác định nồng độ chất phân tán.

Khối lượng trung bình khối hoặc khối lượng trung bình tính theo khối lượng của hạt tính theo công thức.

$$\bar{M}_w = \frac{\sum n_i M_i^2}{\sum w_i} \quad (I.11)$$

$w_i$ : khối lượng của tất cả các hạt  $i$

Trị số  $\bar{M}_w$  được suy ra từ các phương pháp cho phép xác định kích thước hạt.

Luôn thấy  $\bar{M}_w > \bar{M}_n$ , nếu là các phân tử đơn giản thì  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$

Độ đa phân tán của hệ tính bằng tỷ số giữa khối lượng trung bình khối và khối lượng trung bình số của các hạt.

$$\beta = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n} \quad (I.12)$$

$\beta$ : độ đa phân tán

Nếu  $\beta = 1$  hoặc  $\bar{M}_n = \bar{M}_w$  thì hệ là đơn phân tán, thường thấy ở hệ gồm những phân tử đơn giản.

Nếu  $\beta > 1$  hoặc  $\bar{M}_w > \bar{M}_n$  thì hệ là đa phân tán. Khi  $\beta \gg 1$  thì mức độ đa phân tán của hệ rất rộng, đó là hệ gồm các hạt rất khác nhau về kích thước hoặc khối lượng.

Ví dụ: Có 2 hệ đa phân tán A và B gồm các hạt có khối lượng như sau (quy ước 1 đơn vị khối lượng ở đây bằng  $10^3 \text{ đvC}$  cho phù hợp với các hạt, khối lượng hạt này là 100 đơn vị):

Hệ A gồm 100 hạt, khối lượng mỗi hạt là 1 đơn vị và 1 hạt khối lượng 100 đơn vị.

Hệ B gồm 100 hạt, khối lượng của mỗi hạt là 1 đơn vị và 100 hạt khối lượng mỗi hạt là 100 đơn vị.

Hãy tính độ đa phân tán của mỗi hệ?

Giải:

Áp dụng các công thức I.11; I.10 và I.12 đối với hệ A:

$$\bar{M}_w = \frac{(100 \times 1^2) + (1 \times 100^2)}{(100 \times 1) + (1 \times 100)} = 50,5 \text{ đơn vị}$$

$$\bar{M}_n = \frac{(100 \times 1) + (1 \times 100)}{100 + 1} = 1,99 \text{ đơn vị}$$

$$\beta = \frac{50,5}{1,99} \approx 25,37$$

và đối với hệ B:

$$\bar{M}_w = \frac{(100 \times 1^2) + (100 \times 100^2)}{(1 \times 100) + (100 \times 100)} = 99 \text{ đơn vị}$$

$$\bar{M}_n = \frac{(100 \times 1) + (100 \times 100)}{100 + 100} = 50,5 \text{ đơn vị}$$

$$\beta = \frac{99}{50,5} \approx 1,96$$

Như vậy các hệ A và B đều là đa phân tán, nhưng mức độ đa phân tán của hệ A lớn hơn hệ B hàng chục lần. Nghĩa là sự sai khác của các hạt (về khối lượng hoặc kích thước) trong A lớn hơn trong B nhiều lần.

#### IV. Điều chế và tinh chế các hệ keo

##### 1. Điều chế

Có 2 phương pháp chính điều chế là phương pháp phân tán và phương pháp ngưng tụ.

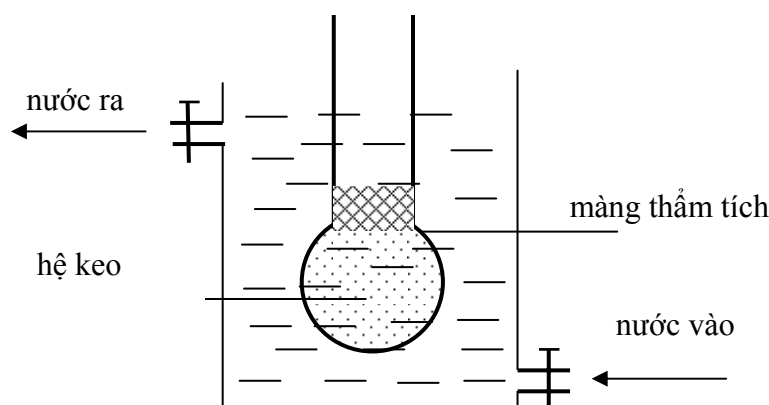
*Phương pháp phân tán:* bao gồm các biện pháp chia nhỏ các hạt phân tán có kích thước lớn thành các hạt có kích thước nhỏ, thích hợp. Ví dụ: nghiền, xay, giã, dùng hồ quang, siêu âm...

*Phương pháp ngưng tụ:* thì ngược lại với phương pháp phân tán bao gồm các biện pháp tập hợp các phân tử nhỏ thành các hạt có kích thước thích hợp. Ví dụ: sự thay đổi tính chất môi trường (nhiệt độ, pH, dung môi...) đều có thể làm cho các phân tử của chất tan ngưng kết lại thành các hạt, cũng có thể thực hiện phản ứng hoá học (oxy hoá - khử, trao đổi, thủy phân...) tạo ra các phân tử của chất khó tan để chúng tập hợp lại thành các hạt.

Vấn đề khó nhất trong việc điều chế không phải là tìm được biện pháp phân tán hay ngưng tụ mà phải tìm được biện pháp khống chế kích thước hạt keo. Nghĩa là sự chia nhỏ không làm cho hạt quá lớn. Ngoài các yếu tố nhiệt độ, pH ... người ta thường chú ý đến việc thêm vào hệ một chất khác hoặc 1 chất làm bền thích hợp, nó vừa có tác dụng khống chế kích thước hạt vừa có tác dụng chống lại sự đông vón hoặc sự kết dính giữa các hạt, trong quá trình điều chế.

##### 2. Tinh chế keo

Trong quá trình điều chế, do nguyên liệu đã dùng, do phải thêm chất làm bền... nên dung dịch keo thu được thường không sạch. Trong số các chất làm bền thì chất điện ly là chất ảnh hưởng lớn đến tính chất của hệ keo. Do đó việc tinh chế keo, trước hết nhằm tách các chất điện ly ra khỏi hệ bằng phương pháp thẩm tích, cách tiến hành như sau:



Hình I.2 Sơ đồ tinh chế hệ keo bằng phương pháp thẩm tích

Cho hệ keo vào một bình thẩm tích, nhưng phía dưới bình được bịt bằng một màng thẩm tích. Đặc điểm của màng thẩm tích là chỉ cho các phân tử và ion đơn giản đi qua, các hạt keo không đi qua được. Cả bình trên được đặt trong một chậu nước sạch có dòng chảy – xem hình I.2. Các ion của chất điện ly khuếch tán qua màng thẩm tích từ hệ keo vào nước và bị nước cuốn đi. Cuối cùng trong bình thẩm tích chỉ còn lại là hệ keo. Để tăng tốc độ quá trình và hiệu quả tinh chế, người ta đặt bình thẩm tích trong điện trường của dòng điện một chiều. Đó là nguyên tắc của phương pháp điện thẩm tích để tinh chế keo.

Ngoài phương pháp thẩm tích còn có thể dùng phương pháp siêu lọc.

Thực chất là sự lọc dung dịch keo qua các màng lọc đặc biệt, màng lọc có các lỗ nhỏ với kích thước xác định. Các ion và phân tử nhỏ lọt qua màng lọc, còn các hạt keo kể cả phân tử chất polyme bị giữ lại trên phễu lọc. Bằng cách chọn các màng có lỗ thích hợp, phương pháp siêu lọc chẳng những cho phép tinh chế các hệ keo mà còn tách riêng được các hạt keo theo kích thước của chúng.

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 1

1. Cách phân loại các hệ phân tán? Phân biệt các hệ: huyền phù và nhũ tương, keo ghét lưu và keo ưa lưu? Cho ví dụ.
2. Hãy chứng tỏ rằng kích thước hạt phân tán càng nhỏ thì bề mặt dị thể 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. Phân biệt hệ đơn phân tán với hệ đa phân tán? Cấp hạt và nguyên tắc phương pháp phân tích sa lắng?
6. Độ đa phân tán của hệ? Phương pháp tính?
7. Nguyên tắc các phương pháp điều chế và tinh chế các hệ keo?
8. Một dung dịch protit X. Bề mặt riêng của protit đó là  $8,24 \cdot 10^4 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ , khối lượng riêng của hạt là  $\rho = 1,1616 \text{ g cm}^{-3}$ . Tính bán kính trung bình  $\bar{r}$  của các hạt protit X trong dung dịch?  
 Trả lời:  $3,13 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$
9. Một loại đất sét có khối lượng riêng là  $\rho = 2,68 \text{ g cm}^{-3}$  được nghiền thành 3 cấp hạt: cấp 1 có  $\bar{r}_1 = 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$  chiếm 45%, cấp 2 có  $\bar{r}_2 = 4,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}$  chiếm 28%, cấp 3 có  $\bar{r}_3 = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  chiếm 27% khối lượng tất cả các cấp hạt. Tính bề mặt riêng của loại đất sét nghiền trên.  
 Trả lời:  $20,91 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$
10. Trong thể tích của một hệ keo Ag có 0,105g Ag. Giả sử hạt dạng hình lập phương có độ dài cạnh là  $2 \cdot 10^{-6} \text{ cm}$ . Tính  
 a/ Số hạt keo và nồng độ mol hạt của hệ  
 b/ Bề mặt dị thể của hạt  
 Khối lượng riêng của Ag là  $1,05 \text{ g cm}^{-3}$   
 Trả lời:  $1,25 \cdot 10^{15}$  hạt,  $2,083 \cdot 10^{-9} \text{ mol hạt} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $3 \text{ m}^2$
11. Tính thời gian cần thiết để hạt  $\text{SiO}_2$  bán kính  $5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}$  lắng trong nước cất ở  $25^\circ \text{C}$ , độ nhớt 0,01poa, được 50cm? Biết khối lượng riêng của  $\text{SiO}_2$  là  $2,6 \text{ g cm}^{-3}$  và của nước là  $0,982 \text{ g cm}^{-3}$ .  
 Trả lời: 94,69 phút
12. Một hỗn hợp gồm 0,5mol chất A khối lượng phân tử A là 100.000 và 0,5 mol chất B khối lượng phân tử của B là 200.000. Tính khối lượng trung bình số và khối lượng trung bình khối của phân tử.  
 Trả lời: 150.000 và 167.000

## CHƯƠNG II TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ VÀ SỰ KHUẾCH TÁN ÁNH SÁNG CỦA CÁC HỆ KEO

Sau những nghiên cứu về lý thuyết và thực nghiệm, người ta đã khẳng định rằng thuyết động học phân tử có thể áp dụng được cho tất cả các hệ có hạt tương đối nhỏ có thể tham gia vào chuyển động nhiệt. Đó là những hệ chứa các hạt có kích thước của những hạt keo. Như vậy các hệ keo có tính chất giống các dung dịch thật như: sự khuếch tán, sự thẩm thấu, tính nhớt ... Sự khuếch tán ánh sáng của hệ keo cũng là một bằng chứng cho thấy tính động học phân tử của hệ keo.

### I. Tính động học phân tử

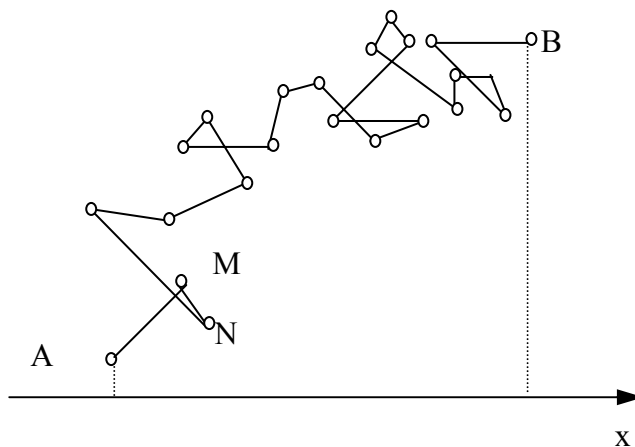
#### 1. Chuyển động Brao (Brown)

Chuyển động hỗn loạn của các hạt phân tán keo được gọi là chuyển động Brao.

Theo thuyết động học phân tử, chuyển động Brao được giải thích như sau:

Chuyển động hỗn loạn của hạt keo ngoài nguyên nhân do chính bản thân chuyển động nhiệt của nó gây ra, thì sự va chạm xô đẩy hỗn loạn của các phân tử môi trường (vốn là chuyển động nhiệt) đóng vai trò chủ yếu. Hạt phân tán có kích thước nhỏ, nên số va chạm xảy ra theo các phần khác nhau rất không đều nhau. Kết quả là hạt bị xô đẩy về phía này về phía nọ, nên chiều chuyển động của hạt bị thay đổi rất nhanh.

Vậy, bản chất chuyển động Brao là chuyển động nhiệt, là chuyển động động học của các phân tử. Rất khó quan sát đường đi thực của hạt và không thể đo được tốc độ chuyển động của hạt. Hình II.1. Vẽ sơ đồ quỹ đạo tượng trưng của một hạt khi quan sát chuyển động Brao của nó từ A đến B theo phương x, chiều chuyển dời của hạt từ vị trí này đến vị trí khác được quy ước biểu diễn bằng một đoạn thẳng.



Hình II.1. Sơ đồ tượng trưng chuyển động Brao của một hạt từ A đến B.

Nếu gọi  $\bar{\Delta}$  là độ rời trung bình của hạt thì  $\bar{\Delta}$  tính theo công thức:

$$\bar{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \dots + \Delta_n^2}{n}} \tag{II.1}$$

$\Delta_1^2, \Delta_2^2, \dots$  là các bình phương hình chiếu của các đoạn AM, MN... trên trục x, mà hạt đã di chuyển được trong cùng khoảng thời gian t

Để diễn tả sát hơn chuyển động Brao trong không gian người ta dùng giá trị độ dời trung bình bình phương  $\overline{\Delta^2}$  trong thời gian t

Dựa vào thuyết động học phân tử Anhstanh (Einstein) đã thiết lập được công thức.

$$\overline{\Delta^2} = 2 Dt \tag{II.2}$$

D: hệ số khuếch tán của hệ

## 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), chúng ta nói là có sự khuếch tán.

Định luật Fich I (Fick1) về sự khuếch tán phân tử ở dạng công thức như sau:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} S dt \tag{II.3}$$

m: lượng chất khuếch tán

D: hệ số khuếch tán của hệ

$\frac{dC}{dx}$ : gradien nồng độ

S: bề mặt thẳng mà hạt khuếch tán qua

t: thời gian

Sự khuếch tán xảy ra theo chiều nồng độ giảm ( $\frac{dC}{dx} < 0$ ), nên phải đặt dấu trừ vào vế phải của phương trình để cho  $dm > 0$ . Trường hợp  $\frac{dC}{dx}$  không thay đổi theo thời gian chúng ta có:

$$m = -D \frac{dC}{dx} S t \tag{II.4}$$

Nếu  $\frac{dC}{dx} = -1, S = 1, t = 1$  thì  $m = D$ . Vậy, hệ số khuếch tán là lượng chất chuyển qua một đơn vị thiết diện thẳng trong một đơn vị thời gian khi gradien nồng độ bằng -1.

Trong hệ CGS thì thứ nguyên của D là  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$

Theo Anhstanh:

$$D = \frac{RT}{N_0 B} \tag{II.5}$$

B: hệ số ma sát của hạt trong môi trường phân tán.

Các kí hiệu R, T và  $N_0$  xem phần phụ lục ở cuối cuốn sách

Đối với hạt phân tán cầu bán kính r, môi trường của hệ có độ nhớt  $\eta$  thì theo Stóc (Stock):  $B = 6\pi\eta r$ . Do đó:

$$D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r} \tag{II.6}$$

Công thức II.6 cho thấy:

- Ở một nhiệt độ không đổi, đối với hệ phân tán xác định, hệ số khuếch tán đặc trưng cho khả năng chuyển động của hạt và chỉ phụ thuộc kích thước của hạt. So với các phân tử

đơn giản thì hạt keo có kích thước lớn hơn, độ dời trung bình bình phương rất nhỏ, nên khả năng khuếch tán của hệ keo nhỏ hơn nhiều so với các dung dịch phân tử.

- Biết hệ số khuếch tán  $D$  sẽ tính được bán kính  $r$  của hạt, đó là cách xác định kích thước hạt phân tán bằng phương pháp đo hệ số khuếch tán.

Trong thí nghiệm, dựa vào các phương pháp xác định nồng độ, sẽ tính được  $D$  theo công thức (II.4)

Biết khối lượng riêng  $\rho$  và bán kính  $r$  của hạt, tính được khối lượng  $M$  của 1 mol hạt phân tán.

$$M = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho N_0 \quad (II.7)$$

Do đó có thể dựa vào hệ số khuếch tán của dung dịch cao phân tử để tìm khối lượng phân tử chất polyme, nếu chấp nhận rằng phân tử polyme ở dạng hạt hình cầu trong dung dịch.

### 3. Áp suất thẩm thấu

Tính động học phân tử là nguyên nhân gây ra hiện tượng thẩm thấu và áp suất thẩm thấu của các dung dịch và các hệ keo

Áp suất thẩm thấu là áp suất thủy tĩnh nén lên màng bán thấm có tác dụng làm ngừng sự thẩm thấu giữa dung môi nguyên chất và dung dịch

Áp suất thẩm thấu các dung dịch phân tử loãng, theo Vanhốp(Van't Hoff) được biểu thị bằng phương trình:

$$P = RTC = RT \frac{m}{M} \quad (II.8)$$

$C$ : nồng độ chất tan tính theo mol.  $l^{-1}$

$m$ : khối lượng chất tan (tính theo g) trong một lít dung dịch

$M$ : khối lượng một mol của chất tan

Phương trình đó áp dụng được cho dung dịch keo như sau:

$$P' = RTv = RT \frac{m'}{M'} \quad (II.9)$$

$v$ : nồng độ mol hạt tính theo số mol hạt, 1 mol hạt gồm  $N_0$  hạt.

$m'$ : khối lượng chất phân tán (tính theo g) có trong 1 lít hệ keo.

$M'$ : khối lượng 1 mol hạt keo.

Khi  $m' = m$ , nhưng  $M' > M$  thì  $v < C$

Áp suất thẩm thấu của hệ keo rất nhỏ so với dung dịch thật có cùng khối lượng chất phân tán, do  $v \ll C$  hoặc do khối lượng hạt keo lớn hơn rất nhiều so với khối lượng của phân tử đơn giản  $M' \gg M$

Các hệ keo ghét lưu đều kém bền vững, do hạt có kích thước lớn thì có khuynh hướng sa lắng, còn các hạt nhỏ thì có khuynh hướng liên kết lại (do tác dụng của lực tương tác phân tử) thành số ít hạt lớn hơn làm cho số hạt keo (hạt đơn) giảm, nên áp suất thẩm thấu của hệ không ổn định.

Trái lại, trong dung dịch cao phân tử loãng, các phân tử polyme ở trạng thái phân tán, số hạt keo ổn định, nên áp suất thẩm thấu của các dung dịch đó cho dù rất nhỏ, nhưng xác định. Vì vậy, có thể xác định được khối lượng phân tử chất cao phân tử dựa vào phương pháp đo áp suất thẩm thấu của dung dịch, mà cơ sở là phương trình II.8. Để có kết quả chính xác hơn nên sử dụng phương trình:



$$\frac{P}{m} = \frac{RT}{M} + Bm \quad (II.10)$$

B: hằng số phụ thuộc bản chất chất cao phân tử và dung môi.

Xây dựng đồ thị biểu diễn sự phụ thuộc của  $\frac{P}{m}$  vào m (dạng phụ thuộc  $y=ax+b$ ) và ngoại suy tới  $m = 0$ , sẽ tính được M theo công thức

$$\lim_{m \rightarrow 0} \frac{P}{m} = \frac{RT}{M} \quad (II.11)$$

Đối với chất cao phân tử điện ly, như protit hoặc các hạt keo mang điện khác thì sự phân bố không đều nhau của chất điện ly ở hai bên màng cũng ảnh hưởng đến kết quả đo áp suất thẩm thấu. Lúc đó áp suất thẩm thấu của dung dịch có quan hệ đến hiệu ứng Đônnan (xem dưới đây)

Áp suất thẩm thấu của hệ keo sau khi đã loại trừ hiệu ứng Đônnan gọi là áp suất thẩm thấu keo.

Phương pháp đo áp suất thẩm thấu của dung dịch để xác định khối lượng phân tử chất cao phân tử theo phương trình II.8, được áp dụng đối với dung dịch loãng chất cao phân tử không điện ly hoặc trung hoà về điện, nếu khối lượng phân tử của nó không quá lớn

Ví dụ:

Ở 25<sup>0</sup>C, áp suất thẩm thấu của dung dịch chứa 10g.l<sup>-1</sup> chất cao phân tử trung hoà điện tích, đo được là 1,22210<sup>-2</sup> atm. Tìm khối lượng phân tử chất cao phân tử ấy?

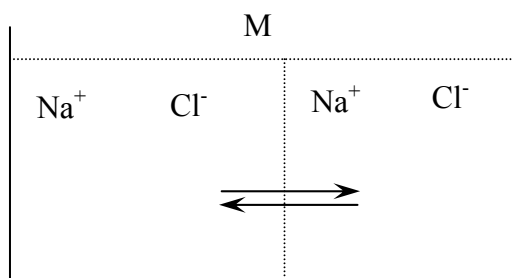
Giải:

Áp dụng công thức II.8:

$$M = RT \frac{m}{P} = \frac{0,082.298.10}{0,01222} = 19.997$$

#### 4. Cân bằng màng Đônnan (Donnan)

Cân bằng màng Đônnan là một đặc trưng rất quan trọng về tính động học phân tử của hệ keo. Chúng ta nhận thấy điều đó trong việc khảo sát các thí nghiệm sau:



Hình II.2: Sơ đồ thẩm tích của 2 dung dịch thật NaCl tiếp xúc với nhau qua màng M

*Đối với dung dịch thật:*

Giả sử có 2 dung dịch thật NaCl nồng độ là  $C_1$  và  $C_2$  tiếp xúc với nhau qua màng thấm tích M - xem hình II.2 . Nồng độ ban đầu  $C_1 \neq C_2$ . Quá trình thẩm tích diễn ra theo xu hướng san bằng nồng độ. Sau một thời gian thì nồng độ 2 bên màng bằng nhau, không xuất hiện cân bằng Đônnan

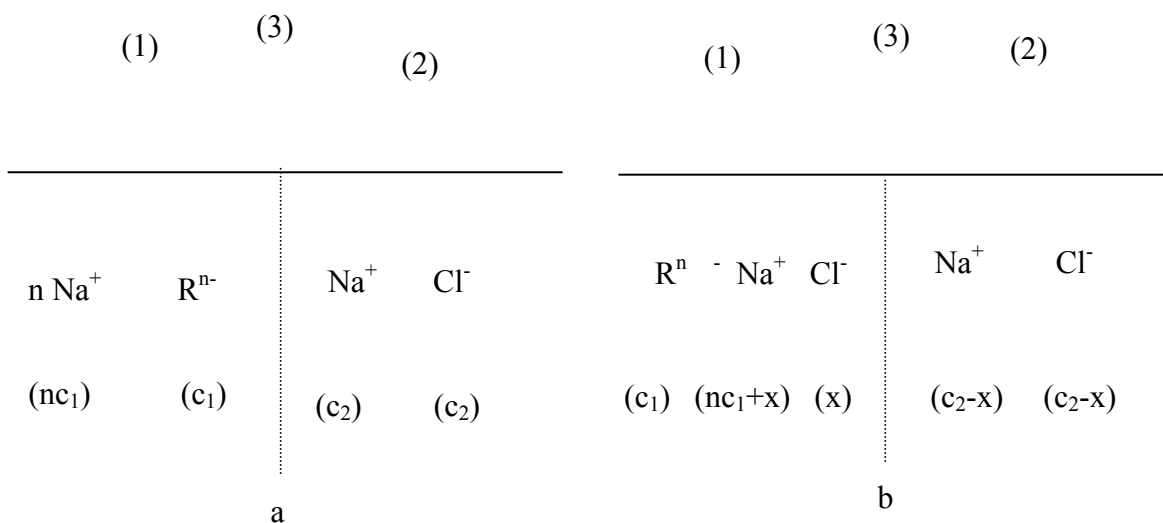
*Đối với hệ keo:*

Xét một hệ, gồm hệ keo  $Na_nR$  nồng độ mol hạt là  $C_1$  tiếp xúc với dung dịch thật NaCl nồng độ mol là  $C_2$  qua màng thấm tích - xem hình II.3.

Một cách tổng quát chúng ta biểu diễn công thức hạt keo mang điện là  $Na_nR$  tương tự công thức hoá học của một chất, trong đó  $R^{n-}$  là ion keo. Hạt keo đó điện ly như sau:



Vì chịu ảnh hưởng của  $R^{n-}$  (khả năng khuếch tán nhỏ, nhiều điện tích âm) các ion  $Na^+$  trong hệ keo không linh động bằng các ion  $Na^+$  trong dung dịch thật



Hình II.3: Sự phân bố các ion ở 2 bên màng thấm tích (3), ở hệ keo (1) và ở dung dịch thật (2):

- a. ở trạng thái đầu
- b. ở trạng thái sau khi thẩm tích

Lúc đầu nồng độ các ion thẩm tích ( $Na^+, Cl^-$ ) và ion không thẩm tích ( $R^{n-}$ ) phân bố ở 2 bên màng như trình bày ở hình II.3a. Sau đó có sự khuếch tán các ion thẩm tích qua màng (3). Do ảnh hưởng của ion keo, lượng ion  $Na^+$  và  $Cl^-$  khuếch tán dễ dàng từ hệ (2) sang hệ (1).

Gọi x là lượng ion (tính theo nồng độ)  $Na^+$  hoặc  $Cl^-$  đã chuyển từ dung dịch thật vào dung dịch keo thì nồng độ ion trong mỗi hệ được biểu diễn ở hình II.3b.

Theo quan điểm động học thì tốc độ khuếch tán các ion thẩm tích của hệ tỷ lệ thuận với nồng độ của chúng trong hệ đó.

Tốc độ khuếch tán các ion  $Na^+$  và  $Cl^-$  từ hệ (1) sang hệ (2) là :

$$v_{12} = k(C_{Na^+} \cdot C_{u^-})_{(1)}$$

và tốc độ khuếch tán các ion  $Na^+$  và  $Cl^-$  từ hệ (2) sang hệ (1) là :

$$v_{21} = k(C_{Na^+} \cdot C_{u^-})_{(2)}$$

với k là hằng số tốc độ.

Khi  $v_{12} = v_{21}$  thì hình thành cân bằng màng Đônnan, đó là trạng thái cân bằng của sự khuếch tán các ion thẩm tích giữa hệ keo và dung dịch thật tiếp xúc với nhau qua màng thẩm tích. Khi đó:

$$k(C_{Na^+} \cdot C_{Cn^{-1}})_{(1)} = k(C_{Na^+} + C_{Cn^{-1}})_{(2)}$$

$$(C_{Na^+} \cdot C_{Cn^{-1}})_{(1)} = (C_{Na^+} + C_{Cn^{-1}})_{(2)} \quad \text{II.12}$$

Thay nồng độ các ion  $Na^+$  và  $Cl^-$  đã biết ở hình II.3b vào công thức II.10 sẽ tìm được:

$$x = \frac{C_2^2}{nC_1 + C_2} \quad \text{II.13}$$

Từ đó tính được tổng nồng độ các ion thẩm tích ở hệ keo:

$$nC_1 + .x) + x = \frac{n^2C_1^2 + 2nC_1C_2 + 2C_2^2}{nC_1 + 2C_2}$$

và trong dung dịch thật:

$$(C_2 - x) + (C_2 - x) = \frac{2nC_1C_2 + 2C_2^2}{nC_1 + 2C_2}$$

Suy ra:

$$(C_{Na^+} + C_{Cl^-})_{(1)} > (C_{Na^+} + C_{Cl^-})_{(2)} \quad \text{(II.14)}$$

Qua các công thức II.12 và II.14 chúng ta có nhận xét sau:

- Cân bằng màng được thiết lập khi tích số các nồng độ ion thẩm tích ở hai bên màng bằng nhau.

- Trạng thái cân bằng màng được thiết lập ngay khi nồng độ các ion thẩm tích ở hai bên màng khác nhau nhưng tổng nồng độ các ion đó ở hệ keo lớn hơn.

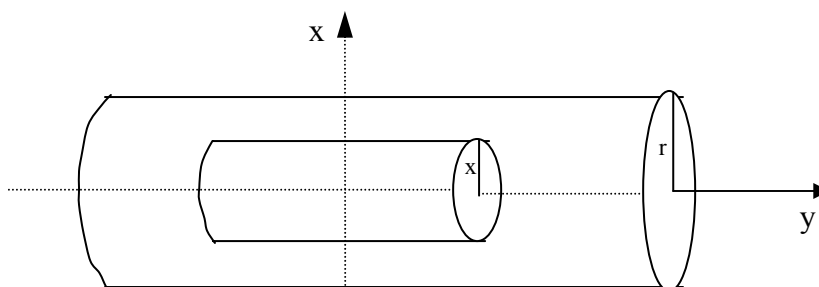
Đó là đặc điểm quan trọng nhất của cân bằng màng trong các hệ keo. Điều đó có ý nghĩa rất lớn đối với các quá trình sinh lý:

Cơ thể sống được cấu tạo dưới nhiều nhiều hình thức khác nhau của trạng thái keo. Sự trao đổi chất giữa cơ thể sống và môi trường luôn tới trạng thái cân bằng màng giữa hệ keo của cơ thể và môi trường chứa các chất điện ly khác nhau, nhưng vẫn bảo đảm cho hệ keo luôn có áp suất thẩm thấu lớn hơn- một yếu tố không thể thiếu để cho nước và các chất dinh dưỡng được vận chuyển từ môi trường vào các bộ phận của cơ thể.

Hiện tượng chênh lệch nồng độ chất điện ly ở 2 bên màng gọi là hiệu ứng Đônnan. Hiện tượng đó làm phát sinh một điện thế ở bề mặt tiếp xúc giữa hệ keo với dung dịch thật được gọi là thế Đônnan, cản trở sự khuếch tán các ion thẩm tích từ dung dịch điện ly vào hệ keo.

### 5. 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.



Hình II.4. Để giải thích định luật Niuton về độ nhớt

Trước hết, chúng ta xem xét về độ nhớt của một chất lỏng nguyên chất.

Giả thiết có một chất lỏng chảy trong ống hình trụ bán kính  $r$ , theo hướng trục  $y$  - xem hình II.4. Tốc độ chảy  $u$  là một hàm số của  $x$ , ( $x$ : là khoảng cách tính từ trục  $y$  và phẳng 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 hay  $\frac{du}{dx}$  là một hằng số, thì theo định luật Niuton (Newton) về độ nhớt chúng ta có:

$$f = \eta S \frac{du}{dx} \tag{II.15}$$

$f$ : lực ma sát .

$S$ : diện tích tiếp xúc giữa 2 lớp lỏng

$\frac{du}{dx}$  : gradien tốc độ giữa các lớp theo hướng  $x$  thẳng góc với trục  $y$

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

Trong hệ CGS thứ nguyên của  $\eta$  là dyn.cm<sup>-2</sup>.s, có tên là poa, còn trong hệ SI thì thứ nguyên của  $\eta$  là N.m<sup>-2</sup>.s, 1N.m<sup>-2</sup>.s = 10 poa,.

*Độ nhớt của các hệ keo*

Sự chảy của sơn khác với chất lỏng nguyên chất và dung dịch thật ở chỗ, trong môi trường của hệ có những hạt keo mà kích thước lớn hơn rất nhiều so với các phân tử đơn giản. Các hạt keo chiếm không gian của chất lỏng, làm cho các phân tử trong sự chảy lạc đi và làm tăng gradien tốc độ trung bình giữa các lớp, do đó độ nhớt của hệ keo cao hơn độ nhớt của môi trường.

Theo Anhstanh thì độ nhớt của hệ keo phụ thuộc vào thể tích và hình dạng hạt keo, nếu là hạt keo rắn dạng hình cầu thì:

$$\eta = \eta_0(1 + 2,5\omega) \tag{II.16}$$

$\eta_0$  : độ nhớt của môi trường phân tán

$\omega$  : nồng độ thể tích của pha phân tán trong 1ml, đó là tổng thể tích các hạt phân tán rắn có trong 1 ml của hệ.

Thực tế có một số trường hợp mà phương trình Anhstanh nêu trên không nghiệm.Ví dụ:

- Khi hạt có dạng hình que hay hình tấm thì độ nhớt của hệ luôn lớn hơn so với kết quả tính theo công thức II.16. . Nguyên nhân: chất lỏng nằm trong vùng thể tích quay của hạt (vốn có chuyển động Brao quay) gắn liền với hạt dẫn đến sự tăng biểu kiến thể tích của hạt. Do đó, ở dạng tổng quát phương trình Anhstanh về độ nhớt của hệ keo có thể như sau

$$\eta = \eta_0(1 + \alpha.\omega) \tag{II.17}$$

$\alpha$  : thừa số phụ thuộc hình dạng hạt.

- Nồng độ hạt càng lớn thì độ nhớt của hệ càng lớn, do đó độ nhớt của hệ keo tăng theo sự giảm kích thước hạt.

- Khi giữa các hạt có lực tương tác điện hay các lực tương tác khác. Nếu các hạt keo tích điện cùng dấu thì độ nhớt của hệ tăng, do bề mặt hạt xuất hiện lớp điện kép. Sự xuất hiện lớp vỏ sonvat ở hạt keo cũng làm tăng độ nhớt của hệ, do nó làm giảm độ linh động của các phân tử dung môi, làm tăng biểu kiến nồng độ thể tích của pha phân tán ...

*Độ nhớt của dung dịch cao phân tử*

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến độ nhớt của dung dịch cao phân tử như: kích thước và hình dạng phân tử polyme, dung môi, nồng độ, cấu tạo và khối lượng phân tử polyme... Khối lượng phân tử chất cao phân tử rất lớn nhưng không tập trung thành một khối mà trải ra theo mạch , nên lực tương tác giữa các phân tử đó với nhau và giữa chúng với môi trường rất mạnh.

So với dung dịch phân tử nhỏ thì các dung dịch cao phân tử có độ nhớt lớn hơn nhiều là do tính thủy động học của các cao phân tử mềm dẻo và kéo dài, do ít nhiều có xuất hiện các liên hợp phân tử trong dung dịch.

Nhiều tác giả cho rằng: hình dạng và khối lượng phân tử của chất cao phân tử có thể xác định bằng phương pháp đo độ nhớt.

Trong phép đo độ nhớt người ta quy ước:

Độ nhớt riêng:

$$\eta_r = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0}$$

trong đó:  $\eta$  là độ nhớt của dung dịch,  $\eta_0$  là độ nhớt của dung môi.

Độ nhớt rút gọn:  $\frac{\eta_r}{C}$  đó là độ nhớt riêng quy về đơn vị nồng độ.

Độ nhớt đặc trưng hay độ nhớt rút gọn:

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_r}{C} \right)$$

Đối với dung dịch cao phân tử loãng thì  $\eta_r$  tính theo phương trình:

$$\eta_r = KMC \tag{II.18}$$

K: hằng số, đặc trưng cho một dãy đồng đẳng cao phân tử trong một dung môi xác định.

M: khối lượng phân tử của cao phân tử

C: nồng độ, tính theo số mol cơ bản trong 1lít (đó là số mol mắt xích polyme có trong 1 lít dung dịch, ví dụ: 1mol cơ bản của polybutadien bằng 54g)

Dựa vào phương trình II.18 tính được M, nhưng chỉ áp dụng khi mạch ngắn hay dài nhưng phải là cao phân tử cứng, nghĩa là giữ được dạng kéo dài hoặc dạng hình que hơi cong. Cũng theo phương trình II.18 thì độ nhớt rút gọn  $\eta_r/C=KM$  không phụ thuộc nồng độ. Nhưng

thực tế độ nhớt rút gọn của dung dịch cao phân tử phụ thuộc nồng độ theo phương trình bậc nhất:

$$\frac{\eta_r}{C} = [\eta] + aC \quad (II.19)$$

a: hằng số

Sự phụ thuộc đó phản ánh tương tác lẫn nhau giữa các phân tử chất cao phân tử trong dung dịch.

Để xác định M người ta thường sử dụng phương trình sau:

$$[\eta] = K.M^\alpha \quad (II.20)$$

K: hằng số đối với một dãy đồng đẳng cao phân tử trong một dung môi xác định

$\alpha$ : hằng số, đặc trưng cho tính mềm dẻo của mạch.

Nếu  $\alpha=1$  thì phương trình II.20 trở thành phương trình II.18, nếu  $\alpha=0,5$  thì mạch cao phân tử mềm dẻo. Nhưng nếu  $\alpha=0$  thì cao phân tử ở dạng hạt hình cầu, độ nhớt của dung dịch không phụ thuộc kích thước hoặc M của chất cao phân tử. Thực tế thường thấy rằng:  $0 < \alpha < 1$ .

Dung môi ảnh hưởng nhiều đến hình dạng cao phân tử trong dung dịch. Ở một dung môi thích hợp thì cao phân tử có thể ở dạng mạch mở kéo dài, nhưng ở một dung môi khác thì có thể cuộn lại. Về nguyên tắc, cao phân tử càng dễ tan vào dung môi thì nó càng dễ sonvat hoá, mạch cao phân tử mở kéo dài, độ nhớt dung dịch càng lớn. Trong dung môi không phù hợp, cao phân tử tan ít, tính sonvat của nó kém, phân tử cao phân tử dễ cuộn lại và cuộn càng chặt thì độ nhớt của dung dịch càng nhỏ.

Độ nhớt của các dung dịch tinh bột, protit có liên quan đến các quá trình chế biến thực phẩm

## II. Sự khuếch tán ánh sáng của hệ keo.

Tính chất quang học của một hệ phân tán phản ánh quan hệ nhiều mặt giữa cấu tạo của hệ và ánh sáng tới như: tính chất môi trường, nồng độ và kích thước hạt, hình dạng và trạng thái bề mặt của hạt phân tán, độ dài sóng của tia tới, phương giữa tia tới và vị trí quan sát ...

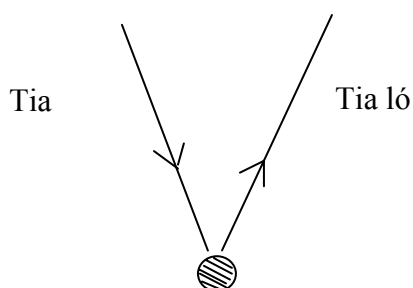
Trong giáo trình này, chúng ta bỏ qua các hiệu ứng quang học do môi trường gây ra mà chỉ tập trung nghiên cứu tính chất quang học của hệ bắt nguồn từ quan hệ giữa nồng độ, kích thước hạt và độ dài sóng của tia tới. Quan hệ ấy biểu thị cho bản chất của hiện tượng quang học ở các hệ keo, đó là sự khuếch tán ánh sáng (light cattering)

Ánh sáng đi qua hệ keo sẽ bị hấp thụ một phần và một phần bị khuếch tán. Tùy theo quan hệ giữa kích thước  $\phi$  của hạt và bước sóng  $\lambda$  của tia tới, sẽ có các hiện tượng khác nhau:

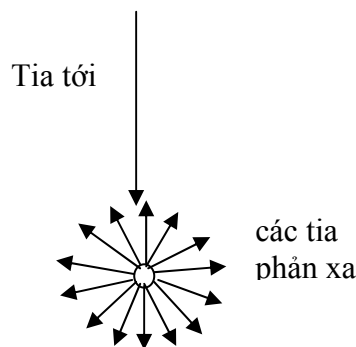
Đối với dung dịch thật, các phân tử của chất tan có kích thước rất nhỏ hơn so với bước sóng của ánh sáng tới, nên ánh sáng dễ dàng truyền qua, tất nhiên bị hấp thụ một phần tùy thuộc vào bản chất của dung dịch. Hiện tượng quang học này đã được trình bày ở các giáo trình Vật lý.

Nếu  $\phi > \lambda$  thì ánh sáng tới bị phản xạ - xem hình II.5. Hiện tượng này thường xảy ra ở các hệ thô.

Nếu  $\phi \approx \lambda$  thì ánh sáng tới bị hạt hắt theo mọi phương, hạt trở thành nguồn sáng thứ cấp, đó là sự khuếch tán ánh sáng - xem hình II.6

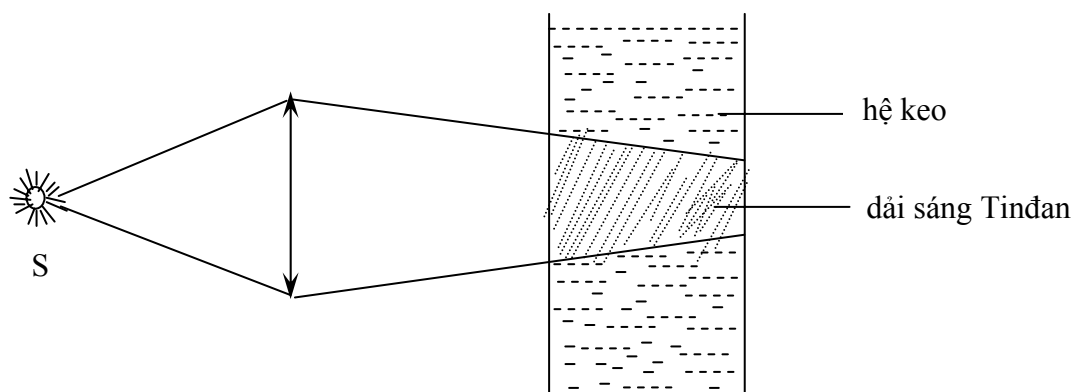


$\phi > \lambda$   
 Hình II.5: hiện tượng phản xạ ánh sáng



$\phi \approx \lambda$   
 Hình II.6: hiện tượng khuếch tán ánh sáng

Sự khuếch tán ánh sáng có thể nghiệm thấy trong thí nghiệm của Tynđan (Tyndahl) như sau:



Hình II.7: Sơ đồ thí nghiệm của Tynđan.

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, xem hình II.7. Đứng bên quan sát, chúng ta thấy trong bình xuất hiện một dải sáng hình nón cụt, đó là hình nón Tynđan, còn gọi là hiệu ứng Tynđan.

Có hiện tượng đó vì mỗi hạt keo sau khi nhận được ánh sáng tới đã trở thành một điểm sáng thứ cấp, khuếch tán ánh sáng về mọi phía. Hiện tượng Tynđan là một biểu hiện đặc trưng về tính chất quang học của hệ keo, nó giúp chúng ta nhận biết được các hệ keo

Cường độ ánh sáng khuếch tán của hệ keo loãng được biểu diễn bằng công thức sau

$$I = k \frac{n v^2}{\lambda^4} \tag{II.21}$$

I : cường độ ánh sáng khuếch tán

k : hằng số phụ thuộc cường độ tia tới, chiết suất của môi trường và của pha phân tán.

n: số hạt keo trong một đơn vị thể của hệ keo

v: thể tích mỗi hạt phân tán

$\lambda$  : bước sóng tia tới.

Công thức II.21 cho thấy:

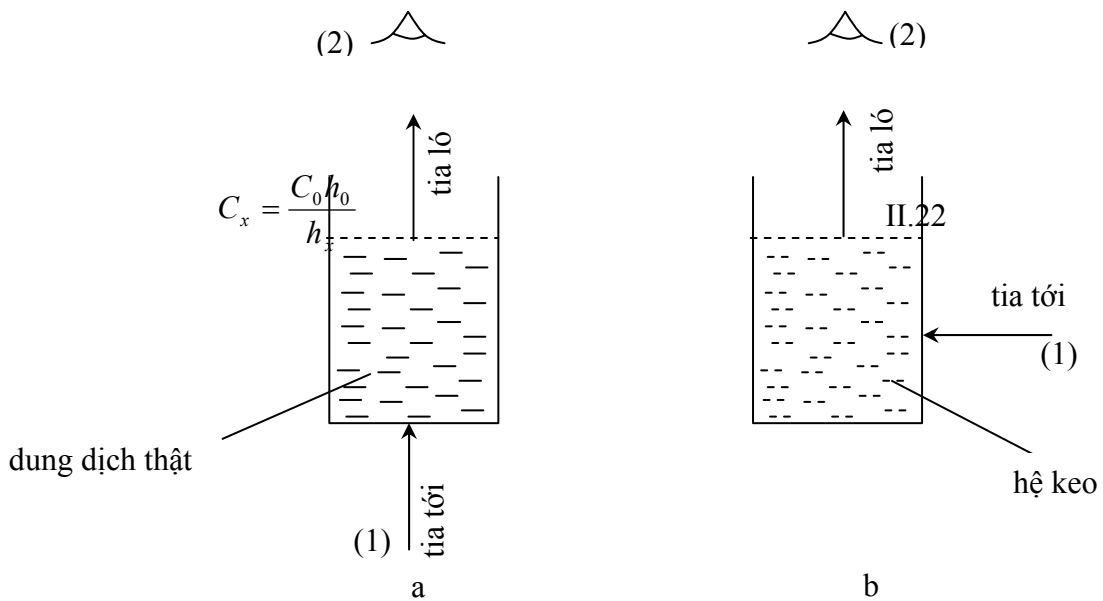
- Cường độ ánh sáng khuếch tán tỷ lệ thuận với bình phương của thể tích hạt phân tán. Điều đó có nghĩa là đối với các dung dịch thật (kích thước phân tử chất tan rất nhỏ), thì hiện tượng khuếch tán ánh sáng rất yếu, thậm chí không đáng kể. Trái lại, khi kích thước hạt tương đối lớn (hạt keo) thì I tăng nhanh, còn đối với hạt lớn (hạt thô) thì I khuếch tán trở thành I phản xạ.

- Cường độ ánh sáng khuếch tán tỷ lệ thuận với nồng độ hạt. Vì vậy, đối với một hệ keo xác định, mỗi nồng độ ứng với một cường độ ánh sáng khuếch tán xác định và ngược lại. Đo được cường độ ánh sáng khuếch tán sẽ suy ra nồng độ của hệ keo, đó là nguyên tắc xác định nồng độ keo theo phương pháp đo cường độ ánh sáng khuếch tán bằng Tindanmet và các máy đo độ đục (Nephelomet).

Về nguyên tắc, Nephelomet được cấu tạo giống tỷ sắc kế hoặc máy so màu. Điều khác cơ bản giữa chúng ở chỗ: trong máy so màu tia tới đi thẳng đến mắt chúng ta qua dung dịch, còn trong Nephelomet thì tia tới được chiếu vuông góc với mắt chúng ta qua hệ keo (vì chúng ta đo cường độ ánh sáng khuếch tán) - xem hình II.8.

*Cách xác định nồng độ keo bằng Nephelomet như sau.*

Điều chế một dung dịch keo chuẩn nồng độ  $C_0$ , chứa trong cuvet A có bề dày cột dung dịch là  $h_0$ . Cho dung dịch keo (cùng loại và cùng kích thước hạt với keo chuẩn) nồng độ chưa biết  $C_x$  vào cuvet B có bề dày cột dung dịch là  $h$ . Chiếu vào 2 cuvet trên bằng một nguồn sáng đặt theo phương vuông góc thành cuvet - xem hình II.8, và điều chỉnh bề dày cột dung dịch trong cuvet B đến  $h_x$ , sao cho nhận được 2 tia ló có cường độ bằng nhau. Khi đó chúng ta có:



Hình II.8: Sơ đồ vị trí nguồn sáng tới (1) trong:  
 a. tỷ sắc kế.    b. Nephelomet  
 và vị trí quan sát (2)

Phương trình II.21 không áp dụng cho hệ keo kim loại (vì hạt dẫn điện, hấp thụ và phản xạ rất mạnh ánh sáng) và hệ có màu (vì ánh sáng bị hấp thụ).



Các dụng cụ quang học hiện đại hơn, chẳng những chỉ giúp chúng ta xác định được nồng độ các hệ keo theo phương pháp trên, mà còn giúp chúng ta đếm được các điểm sáng trong một đơn vị thể tích hệ keo loãng (khi dùng siêu hiển vi), để xác định được nồng độ hạt chính xác hơn. Việc chụp ảnh các điểm sáng (bằng kính hiển vi electron) cho phép xác định được hình dạng và kích thước của hạt, suy ra khối lượng của hạt. Kính hiển vi electron được sử dụng trong việc phân tích đất đá và xác định khối lượng phân tử chất cao phân tử trong đất...

Khảo sát sự khuếch tán ánh sáng đã làm sáng tỏ chuyển động Brao của hạt phân tán và đặc điểm siêu vi thể của các hệ keo.

Hiện tượng hấp thụ và khuếch tán ánh sáng của các hệ phân tán giúp chúng ta giải thích màu sắc các hệ keo, các hiện tượng màu sắc trong tự nhiên, trong thiên văn, hàng hải, hàng không ... . Do đó được vận dụng rất nhiều trong các lĩnh vực kể trên (tín hiệu sáng, chụp ảnh, dự báo thời tiết...)

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 2

- 1 . Chuyển động Brown? Đặc điểm về tính động học phân tử của hệ keo?
- 2 . Hệ số khuếch tán và các yếu tố ảnh hưởng? Xác định kích thước hạt phân tán bằng phương pháp đo hệ số khuếch tán
3. Đặc điểm về áp suất thẩm thấu của các hệ keo? So sánh dung dịch phân tử với hệ keo về áp suất thẩm thấu?
4. Xác định khối lượng phân tử polyme bằng phương pháp đo áp suất thẩm thấu của dung dịch?
5. Cân bằng màng Đônnan? Đặc điểm và ý nghĩa.
6. Độ nhớt của chất lỏng? Công thức tính độ nhớt của hệ keo và ứng dụng ?
7. Hiện tượng khuếch tán ánh sáng của hệ keo ? Thí nghiệm của Tyndahl? Ứng dụng của việc đo cường độ ánh sáng khuếch tán?
8. Dựa vào độ nhớt của dung dịch để xác định M của chất cao phân tử như thế nào?
9. Dung dịch chứa 2g protit A trong 100ml có áp suất thẩm thấu  $7,083 \cdot 10^{-3}$  atm bỏ qua hiệu ứng Đônnan, ở  $25^{\circ}\text{C}$ . Tính khối lượng phân tử protit A?  
Trả lời: 69.000
10. Huyết tương máu chứa 40g albumin  $M=69.000$  và 20g globulin  $M= 160.000$  trong 1lít dung dịch. Tính áp suất thẩm thấu keo của dung dịch ở  $37^{\circ}\text{C}$  ?  
Trả lời:  $0,0179$  atm
11. Tính hệ số khuếch tán trong nước ở  $25^{\circ}\text{C}$  độ nhớt là 0,01 poa một phân tử hình cầu X khối lượng là  $10^5$  ? Biết khối lượng riêng của X là  $1,37\text{g cm}^{-3}$ .  
Trả lời :  $7,7 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
12. Hệ số khuếch tán của glubilin trong 1 dung dịch nước là  $4 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$  ở  $25^{\circ}\text{C}$ . Giả sử rằng phân tử có dạng hình cầu, tính khối lượng phân tử của nó ? Biết rằng ở  $25^{\circ}\text{C}$  độ nhớt của nước là 0,01005 poa và khối lượng riêng của glubilin là  $1,33 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$   
Trả lời : 51.000

### CHƯƠNG III NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT. SỰ HẤP PHỤ

Sự phân chia các chất rắn, lỏng, thành những hạt nhỏ đã tạo cho lớp bề mặt của các hạt có tính chất khác với tính chất các lớp ở trong lòng hạt, đó là tính chất bề mặt biểu hiện bằng sự hấp phụ ...

Tính chất bề mặt là tính chất đặc trưng của các hệ phân tán dị thể, đặc biệt là các hệ keo.

#### I. Năng lượng bề mặt và sức căng bề mặt

Do không cân bằng về lực tương tác phân tử, nên các phân tử ở bề mặt chất (rắn, lỏng) chịu tác dụng của lực hút vào trong lòng chất.

Như vậy muốn đưa một phân tử chất từ trong lòng lên bề mặt phải tốn một năng lượng để chống lại lực hút đó. Nói cách khác là mỗi phân tử ở bề mặt có một năng lượng lớn hơn so với các phân tử ở trong lòng hoặc ở trong thể tích của chất.

Năng lượng dư của tất cả các phân tử ở bề mặt so với năng lượng trung bình của các phân tử trong thể tích của chất được gọi là năng lượng tự do bề mặt, gọi tắt là năng lượng bề mặt thường ký hiệu F.

Năng lượng bề mặt quy về một đơn vị diện tích bề mặt được gọi là sức căng bề mặt, ký hiệu là  $\sigma$ . Về mặt nhiệt động học thì sức căng bề mặt đúng bằng trị số của công tạo ra 1 đơn vị diện tích bề mặt trong quá trình thuận nghịch đẳng nhiệt.

Trong hệ CGS, thứ nguyên của  $\sigma$  là  $\text{erg.cm}^{-2}$  hoặc  $\text{dyn.cm}^{-1}$  nhưng trong hệ SI, thì thứ nguyên của  $\sigma$  là  $\text{J.m}^{-2}$  hoặc  $\text{N.m}^{-1}$ . Từ đó có định nghĩa về sức căng bề mặt như sau: Sức căng bề mặt là lực tác dụng trên một đơn vị chiều dài bề mặt phân chia 2 pha để chống lại sự kéo căng bề mặt.

Ví dụ: Ở  $20^{\circ}\text{C}$ ,  $\sigma_{\text{H}_2\text{O}} = 0,07275\text{J.m}^{-2}$  hoặc  $0,07275\text{N.m}^{-1}$

Sức căng bề mặt là kết quả của lực tương tác phân tử, nên nó phụ thuộc bản chất của chất và nhiệt độ. Ở cùng một nhiệt độ thì:

$\sigma_{\text{hợp chất ion}} > \sigma_{\text{hợp chất phân cực}} > \sigma_{\text{hợp chất không phân cực}}$

$\sigma_{\text{chất rắn}} > \sigma_{\text{chất lỏng}}$

Bảng III.1: Sức căng bề mặt của một số chất lỏng và chất rắn trên giới hạn với không khí

Tên chất	t( $^{\circ}\text{C}$ )	$\sigma \times 10^3$ (N.m $^{-1}$ )	Tên chất	t( $^{\circ}\text{C}$ )	$\sigma \times 10^3$ (N.m $^{-1}$ )
Hydro(lỏng)	-252	2	Bezen (lỏng)	20	28,9
Oxy(lỏng)	-198	17	Nước (lỏng)	20	72,75
Ête êtylic(lỏng)	20	17	Thủy ngân (lỏng)	20	485
Hecxan(lỏng)	20	18,5	Thiếc (lỏng)	920	510
Êtylic(lỏng)	20	21,6	PbF $_2$ (rắn)	920	900
Clorofoc(lỏng)	20	27,1	Ba $50_4$ (rắn)	25	1250

Bề mặt chất lỏng là đồng nhất, nên năng lượng bề mặt của chất ở mọi điểm như nhau. Đối với chất rắn, mật độ phân tử cạnh, góc và ở trên bề mặt không bằng nhau, nên năng lượng bề mặt ở các điểm là khác nhau. Nói cách khác, bề mặt chất rắn không đồng nhất về năng lượng, nên sức căng bề mặt của chất chỉ có giá trị trung bình.

Khi tăng nhiệt độ thì lực tương tác phân tử giảm, do đó sức căng bề mặt của chất giảm. Do đó, khi nhiệt độ tăng sức căng bề mặt của chất lỏng giảm, ở nhiệt độ tới hạn không còn bề mặt phân chia, sức căng bề mặt của chất bằng 0.

Bảng III.2: Sức căng bề mặt của nước ở nhiệt độ khác nhau.

Nhiệt độ (°C)	$\sigma \times 10^3$ (N.m <sup>-1</sup> )
0	75,64
10	74,22
15	73,49
20	72,75
25	71,97
40	69,58
60	66,18
80	62,61

Quan hệ giữa năng lượng bề mặt và sức căng bề mặt theo công thức

$$F = \sigma \cdot S \tag{III.1}$$

S: diện tích bề mặt

Đối với hệ phân tán thì S là bề mặt dị thể của hệ

Do có bề mặt dị thể rất lớn, nên năng lượng bề mặt của hệ rất lớn, vì vậy theo nhiệt động học thì hệ keo là hệ không bền vững, sẽ xảy ra các quá trình làm giảm  $\sigma$ , làm giảm S để giảm F của hệ.

## II. Khuynh hướng giảm diện tích bề mặt của hệ.

*Khuynh hướng tạo kiến trúc khối cầu.*

Đặc điểm này thường xuyên xảy ra ở các giọt chất lỏng, vì với cùng một thể tích thì dạng hình cầu là dạng khối có diện tích bề mặt cực tiểu. Các hạt rất nhỏ như nguyên tử, phân tử ... và cả hạt keo được coi là các hạt dạng hình cầu là có cơ sở thực tế, có tính phổ biến.

*Sự hình thành hạt kép.*

Với cùng lượng chất phân tán ở dạng hạt (hạt đơn) kích thước hạt càng nhỏ thì số hạt càng nhiều, bề mặt dị thể của hệ càng lớn. Theo nhiệt động học thì hệ như thế rất không bền, các hạt đơn sẽ tập hợp hoặc kết dính lại thành các hạt đôi, hạt ba... gọi chung là các hạt kép, để giảm bề mặt dị thể, nhằm giảm năng lượng bề mặt của hệ.

Sự hình thành các hạt kép dễ xảy ra khi mật độ hạt lớn, có thể dẫn đến sự sa lắng của hạt. Vì vậy, trong thực tế số lượng các hạt keo trong các hệ keo không lớn hay nồng độ mol hạt của các hệ đó rất nhỏ. Ví dụ: một hệ keo vàng bền, cỡ hạt 10<sup>-7</sup>cm, nồng độ mol hạt không vượt quá 1,67.10<sup>-6</sup> mol hạt. l<sup>-1</sup>.

*Sự tan của các hạt nhỏ để tạo ra số ít hạt lớn hơn.*

Hiện tượng đó xảy ra khi làm kết tinh chất khó tan trong dung dịch điện ly, khi ngưng tụ mây mù thành mưa... cũng là những hiện tượng giảm bề mặt dị thể (S) để giảm năng lượng bề mặt (F) của hệ.

Đối với một số hệ do đặc điểm của nó, diện tích bề mặt của hệ không thay đổi, việc giảm F chỉ có thể giảm sức căng bề mặt  $\sigma$  ở bề mặt. Đó là hiện tượng hấp phụ, trong nhiều trường hợp sự giảm S và giảm  $\sigma$  xảy ra đồng thời.

### III. Sự hấp phụ.

#### 1. Một số khái niệm cơ bản

*Sự hấp phụ.*

Đó là hiện tượng bề mặt nhằm thu hút chất bị hấp phụ lên bề mặt chất hấp phụ, làm giảm sức căng bề mặt của chất hấp phụ.

Ngược với sự hấp phụ, quá trình đi ra của chất hấp phụ khỏi bề mặt chất hấp phụ gọi là sự giải hấp hoặc phản hấp. Khi tốc độ hấp phụ bằng tốc độ phản hấp thì sự hấp phụ ở trạng thái cân bằng.

*Hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học.*

Dựa vào bản chất của lực hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học. Hấp phụ vật lý gây ra bởi lực vật lý (lực tương tác phân tử), còn hấp phụ hoá học gây ra bởi lực hoá học (lực của liên kết hoá học).

Ví dụ: sự hấp phụ của than hoạt tính đối với các phân tử khí hoặc hơi  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ... (gọi là hấp phụ phân tử) là hấp phụ vật lý, nhưng sự hấp phụ của chất rắn  $\text{AgI}$  đối với  $\text{Ag}^+$  trong dung dịch là hấp phụ hoá học vì nó kiện toàn cấu trúc bề mặt mạng tinh thể hợp chất hoá học  $\text{AgI}$ .

Do lực hấp phụ yếu, nên hấp phụ vật lý có tính thuận nghịch. Khi nhiệt độ tăng lực tương tác phân tử giảm nên độ hấp phụ vật lý giảm. Vì vậy hấp phụ vật lý thường tiến hành ở nhiệt độ thấp (thấp hơn nhiệt độ sôi của chất bị hấp phụ). Hấp phụ vật lý có thể là hấp phụ đơn lớp hoặc đơn phân tử, cũng có thể là đa lớp hoặc đa phân tử. Hấp phụ hoá học có bản chất của một phản ứng hoá học, nên hấp phụ hoá học có tính bất thuận nghịch (rất khó thực hiện sự phản hấp). Khi nhiệt độ càng tăng, tốc độ phản ứng hoá học tăng, nên độ hấp phụ hoá học tăng. Do đó hấp phụ hoá học thường xảy ra ở nhiệt độ cao.

*Nhiệt hấp phụ.*

Sự hấp phụ phát nhiệt, nhiệt hấp phụ vật lý rất nhỏ, nhiệt hấp phụ hoá học lớn; tương đương hiệu ứng nhiệt của phản ứng hoá học.

Tuy nhiên ranh giới giữa hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học chỉ là tương đối. Đặc biệt khi chất hấp phụ là những ion hữu cơ thì hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học thường xảy ra đồng thời. Ion hữu cơ dễ bị hấp phụ bởi các bề mặt phân cực, bề mặt có điện tích ngược dấu, cũng có trường hợp bề mặt mang điện tích cùng dấu thì có thể do lực tương tác phân tử lớn hơn lực đẩy tĩnh điện.

*Tính chọn lọc định hướng.*

Sự hấp phụ có tính chọn lọc và định hướng theo quy tắc như sau:

Những chất có tính chất tương tự nhau dễ hấp phụ vào nhau. Những phần có tính phân cực như nhau hoặc gần giống nhau sẽ hướng vào nhau.

Nếu là hấp phụ hoá học đối với các ion, thì ion bị hấp trước phải là ion có trong thành phần cấu tạo tinh thể ở bề mặt, sau đó là những ion tương tự có khả năng hoàn thành cấu tạo mạng lưới tinh thể ở bề mặt. Thứ tự hấp phụ đối với các ion ấy theo sự ưu tiên cho ion có điện trường lớn hơn (điện tích lớn, sonvat hoá ít hơn).

Ví dụ: chất rắn  $\text{AgI}$  hấp phụ mạnh đối với  $\text{I}^-$  khi trong dung dịch có  $\text{KI}$ , nhưng cũng có khả năng hấp phụ ion  $\text{Cl}^-$  (hoặc  $\text{SCN}^-$ ) khi trong dung dịch có  $\text{NaCl}$  hoặc  $\text{NaSCN}$  ...

#### 2. Độ hấp phụ và độ phủ

Độ hấp phụ của một chất hấp phụ là lượng chất bị hấp phụ (mol, milimol...) đã bị hấp phụ trên một đơn vị diện tích hoặc trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ khi có trạng thái cân bằng hấp phụ, ở một nhiệt độ xác định. Thường ký hiệu độ hấp phụ là  $G$ :

$$G = \frac{n}{S} \tag{III.2}$$

hoặc

$$G = \frac{n}{m} \tag{III.3}$$

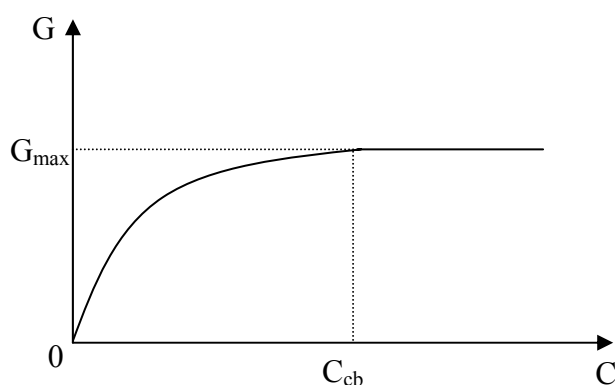
n: số mol hay số milimol... chất bị hấp phụ

S: diện tích bề mặt (m<sup>2</sup>, cm<sup>2</sup>...)

m: khối lượng chất hấp phụ (g)

Ở nhiệt độ không đổi, độ hấp phụ của một cặp chất hấp phụ và chất bị hấp phụ phụ thuộc vào bản chất cặp chất ấy, bề mặt chất hấp phụ, nồng độ (hoặc áp suất) của chất bị hấp phụ.

Khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ thì độ hấp phụ tăng đến cực đại và không đổi cho dù nồng độ chất bị hấp phụ tiếp tục tăng – xem hình III.1.



Hình III.1: Sự phụ thuộc của độ hấp phụ G vào nồng độ cân bằng C<sub>cb</sub> (mol.l<sup>-1</sup>) của chất bị hấp phụ

Vậy : Độ hấp phụ cực đại G<sub>max</sub> là độ hấp phụ tối đa của chất hấp phụ ứng với nồng độ cân bằng xác định của chất bị hấp phụ, ở một nhiệt độ xác định.

Độ phủ hoặc độ phủ bề mặt là tỷ số giữa diện tích bề mặt chất hấp phụ đã hấp phụ và tổng diện tích bề mặt của chất hấp phụ, thường tính theo phần trăm:

$$\theta = \frac{S_p}{S_r} . 100\% \tag{III.4}$$

S<sub>r</sub>: bề mặt riêng.

S<sub>p</sub>: diện tích bề mặt của chất hấp phụ đã hấp phụ

θ : độ phủ.

Khoảng xác định của độ phủ: Khi 0 < θ < 100% thì xảy ra hấp phụ đơn lớp không hoàn toàn, khi θ > 100% thì có hấp phụ đa lớp và khi θ = 100% thì xảy ra hấp phụ đơn lớp hoàn toàn.

Quan hệ giữa độ phủ với độ hấp phụ theo công thức.

$$\theta = \frac{S_p}{S_r} . = \frac{G}{G_{max}} \tag{III.5}$$

Diện tích bề mặt đã hấp phụ có liên hệ với độ hấp phụ:  $S_p = G.N_0.S_0$ , ở đây  $S_0$  gọi là độ phủ cơ bản hoặc độ phủ nguyên tố, đó là diện tích tối thiểu của một phân tử hoặc một ion chiếm chỗ ở bề mặt chất hấp phụ.

Ví dụ: 10g một loại than củi có bề mặt riêng là  $S_r = 300m^2.g^{-1}$  đã hấp phụ được 0,46g rượu  $C_2H_5OH$ , ở  $25^0C$ . Tính độ phủ của loại than này đối với  $C_2H_5OH$ ? Biết rằng  $S_0(C_2H_5OH) = 21,6\text{Å}^2$ ,  $1\text{Å} = 10^{-8}cm$ .

Giải

Độ hấp phụ của than:  $G = \frac{0,46}{46 \times 10} = 0,001mol.g^{-1}$

Diện tích bề mặt của 1g than đã hấp phụ:

$$S_p = 0,001 \times 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-16} = 130 \cdot 10^4 cm^2.g^{-1}$$

Độ phủ bề mặt của than:

$$\theta = \frac{130 \cdot 10^4}{300 \cdot 10^4} = 43,33\%$$

Trường hợp này xảy ra hấp phụ đơn lớp không hoàn toàn.

### 3. Sự hấp phụ trên bề mặt rắn.

Các chất rắn có sức căng bề mặt rất lớn so với chất lỏng và chất khí hoá lỏng. Do đó bề mặt chất rắn dễ hấp phụ các phân tử của chất lỏng và chất khí.

Sau đây là một số phương trình hấp phụ đẳng nhiệt cho phép xác định độ hấp phụ.

*Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Lang mua (Langmur).*

Tác giả đã giả thiết rằng: hấp phụ vật lý trên bề mặt rắn là hấp phụ đơn lớp, bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng, do đó nhiệt hấp phụ ở mọi điểm là như nhau.

Trong một hệ kín đẳng nhiệt, một chất rắn hấp phụ tiếp xúc với một chất khí có nồng độ C. Nếu tổng số điểm có khả năng hấp phụ trên một  $cm^2$  bề mặt chất hấp phụ là x, trong đó y điểm đã hấp phụ ở nồng độ chất bị hấp phụ là C, số điểm còn lại chưa hấp phụ là: x-y thì tốc độ hấp phụ ( $V_h$ ) tỷ lệ thuận với số x-y và nồng độ C:

$$V_h = k_h(x-y)C.$$

Tốc độ phản hấp ( $V_p$ ) tỷ lệ thuận với y:

$$V_p = k_p \cdot y.$$

Khi có cân bằng hấp phụ thì  $V_h = V_p$ , nên:

$$k_h(x-y)C = k_p \cdot y \tag{III.6}$$

hoặc

$$\frac{y}{x} = \frac{C}{\frac{k_h}{k_p} + C} \tag{III.7}$$

$k_h$  và  $k_p$ : các hằng số của tốc độ hấp phụ và tốc độ phản hấp.

Do tỷ số:  $\frac{y}{x} = \frac{G}{G_{max}}$  và đặt  $\frac{k_h}{k_p} = a$  nên có phương trình:

$$G = G_{max} \frac{C}{a + C} \tag{III.8}$$

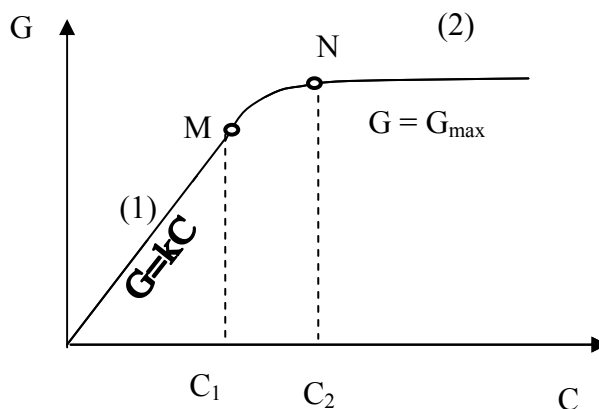
Phương trình (III.8) được gọi là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Lang mua. Phương trình III.8 cho biết quan hệ giữa độ hấp phụ và nồng độ cân bằng của chất bị hấp phụ, trong

đó  $G_{\max}$  và  $a$  là các hằng số phụ thuộc nhiệt độ đối với một cặp chất hấp phụ và chất bị hấp phụ xác định,  $G$  và  $G_{\max}$  tính theo mol.  $g^{-1}$  và  $C$  tính theo mol.  $l^{-1}$

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Lang mua chỉ phù hợp với thực nghiệm trong hai trường hợp sau:

Khi nồng độ chất bị hấp phụ rất nhỏ thì  $C \ll a$ , nên  $G$  tỷ lệ với  $C$

$$G = \frac{G_{\max}}{a} \cdot C = k \cdot C \tag{III.9}$$



Hình III.2: Các đường đẳng nhiệt hấp phụ Lang mua:(1) và (2)

Đường đẳng nhiệt hấp phụ có dạng tuyến tính. Khi nồng độ chất bị hấp phụ rất lớn thì  $C \gg a$ , nên  $G = G_{\max}$ , đường đẳng nhiệt hấp phụ là đường song song với trục hoành.

Ứng với khoảng nồng độ trung bình (từ  $C_1$  đến  $C_2$ ) các đường đẳng nhiệt hấp phụ Lang mua không phù hợp với đường cong thực nghiệm - xem hình III.2. Trên hình III.2 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ Lang mua, đường cong thực nghiệm MN chỉ phù hợp với phương trình III.9. Mặt khác, ở nhiệt độ thấp có thể có trường hợp độ hấp phụ đã đến giới hạn  $G_{\max}$ , nhưng sự hấp phụ vẫn tiếp tục khi tăng nồng độ chất bị hấp phụ.

Những hạn chế bắt nguồn từ những giả thiết gần đúng ban đầu của tác giả. Thực tế bề mặt chất hấp phụ không hoàn toàn đồng nhất và hấp phụ vật lý không chỉ đơn lớp mà có thể đa lớp.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Lang mua cho sự hấp phụ đơn lớp không chỉ áp dụng đối với chất khí mà cả dung dịch phân tử loãng.

*Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Frenlich (Freundlich).*

Trường hợp nồng độ chất bị hấp phụ có giá trị trung bình người ta sử dụng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Frenlich:

$$G = \frac{x}{m} = k \cdot C^n \tag{III.9}$$

- G: độ hấp phụ ( tính theo mol.  $g^{-1}$ )
- x: số mol chất bị hấp phụ
- m: khối lượng chất hấp phụ (g)
- C: nồng độ cân bằng hấp phụ (mol.  $l^{-1}$ )
- k và n: các hằng số đối với một cặp chất hấp phụ và chất bị hấp phụ,  $n > 1$ .



Hàng số k chính là độ hấp phụ ứng với nồng độ C = 1  
 Các hằng số k và n để xác định bằng thực nghiệm dựa vào công thức:

$$\lg G = \frac{1}{n} \lg C + \lg k$$

Lập đồ thị về sự phụ thuộc của lgG vào lgC, dạng y = ax+b, sẽ tính được  $\frac{1}{n}$  và k.

Phương trình III.9, không áp dụng khi nồng độ chất bị hấp phụ lớn, vì nó chỉ là bổ xung cho phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Lang mua.

Thực tế thấy rằng sự hấp phụ của than hoạt tính đối với chất hữu cơ trong nước phù hợp với phương trình III.9. Trong dung dịch nước than hoạt tính (bề mặt không phân cực) hấp phụ rất mạnh nhiều chất hữu cơ vì chúng kém phân cực hơn nước.

*Phương trình BET*

Đó là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt của 3 tác giả là Brunaoe, Emét và Tenle, có dạng như sau:

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v \cdot c} + \frac{(c - 1)p}{v_m c p_0} \tag{III.10}$$

$v_m$ : thể tích khí bị hấp phụ khi toàn bộ bề mặt chất hấp phụ bị phủ 1 lớp đơn phân tử đặc khí.

v: thể tích tổng cộng của khí bị hấp phụ ở áp suất cân bằng p

$p_0$ : áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ ở cùng nhiệt độ với nhiệt độ xảy ra hấp phụ

c: hằng số phụ thuộc nhiệt độ

Biết  $v_m$  có thể tính được diện tích bề mặt chất hấp phụ.

Phương trình BET là phương trình hấp phụ vật lý đa lớp của chất hấp phụ rắn đối với chất khí. Phương trình đó được áp dụng để xác định bề mặt riêng của chất xúc tác và chất hấp phụ rắn.

Ví dụ: Để che phủ 1g silicagel ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) bằng một lớp đơn phân tử cần thể tích khí nitơ là  $v_m = 129 \text{ml}$  (ở 1atm và  $0^\circ\text{C}$ ). Tính diện tích bề mặt của silicagel, nếu độ phủ cơ bản của nitơ là  $16,2 \text{Å}^2$ .

Giải:

$$S_r = \frac{129 \cdot 10^{-3}}{22,4} \cdot 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 16,2 \cdot (10^{-8})^2 = 561,7 \text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

*Phương trình hấp phụ trong dung dịch.*

Trong thực nghiệm, việc xác định độ hấp phụ của chất hấp phụ rắn trong dung dịch phân tử và dung dịch điện ly ở nhiệt độ không đổi, dựa vào phương trình:

$$G = \frac{(C_0 - C)V}{m} \tag{III.11}$$

G: độ hấp phụ ( $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$ )

$C_0$  và C: nồng độ đầu và nồng độ cân bằng ( $\text{mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ) của dung dịch chất bị hấp phụ.

V: thể tích (l) dung dịch trong đó xảy ra hấp phụ.

m: khối lượng (g) chất hấp phụ.

Ví dụ: Cho 5g bột  $TiO_2$  vào 100ml dung dịch Natri Dodecylsunfat viết tắt là NaDS ( $C_{12}H_{25}SO_4Na$ ) nồng độ 0,002M. Sau một thời gian, nồng độ NaDS là 0,0014M. Tính độ phủ của  $TiO_2$ ? Biết bề mặt riêng của  $TiO_2$  là  $7,8m^2g^{-1}$  và  $S_{o,NaDS}=27,3\text{Å}^2$ .

Giải:

Độ hấp phụ của  $TiO_2$ :

$$G = \frac{(2 \cdot 10^{-3} - 1,4 \cdot 10^{-3})}{5} \cdot 0,1 = 1,2 \cdot 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$$

Diện tích bề mặt đã hấp phụ:

$$S_p = 1,2 \cdot 10^{-5} \cdot 6 \cdot 2 \cdot 10^{23} \cdot 27,3(10^{-8})^2 = 1,972 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$$

Độ phủ của  $TiO_2$ :

$$\theta = \frac{1,972}{7,8} \cdot 100\% = 25,28\%$$

Ion bị hấp phụ ở đây là ion  $C_{12}H_{25}SO_4^-$ , chứng tỏ bề mặt hạt  $TiO_2$  mang điện tích dương.

#### 4. Sự hấp phụ trên bề mặt lỏng

Nước là chất lỏng có sức căng bề mặt lớn. Các chất hoà tan có thể bị hấp phụ lên bề mặt lỏng làm giảm sức căng bề mặt của nước.

Quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ (G) trong lớp bề mặt, nồng độ chất tan trong dung dịch (C) và sức căng bề mặt ( $\sigma$ ) của dung dịch theo phương trình:

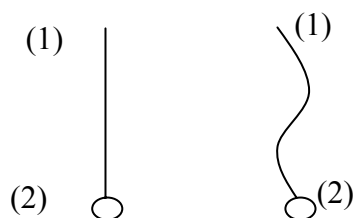
$$G = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} \tag{III.11}$$

G: độ hấp phụ ( $\text{mol.cm}^{-2}$ )

$\frac{d\sigma}{dC}$ : biến thiên sức căng bề mặt của dung dịch.

Phương trình III.11 gọi là phương trình hấp phụ Gip (Gibbs). Dựa vào phương trình chúng ta phân biệt 2 trường hợp sau:

Khi  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$  thì  $G < 0$ , đó là hấp phụ âm, nồng độ chất tan trong lớp bề mặt nhỏ hơn trong thể tích dung dịch. Những chất tan như thế gọi là những chất không hoạt động bề mặt.



Hình III.3: Sơ đồ tượng trưng phân tử chất hoạt động bề mặt:

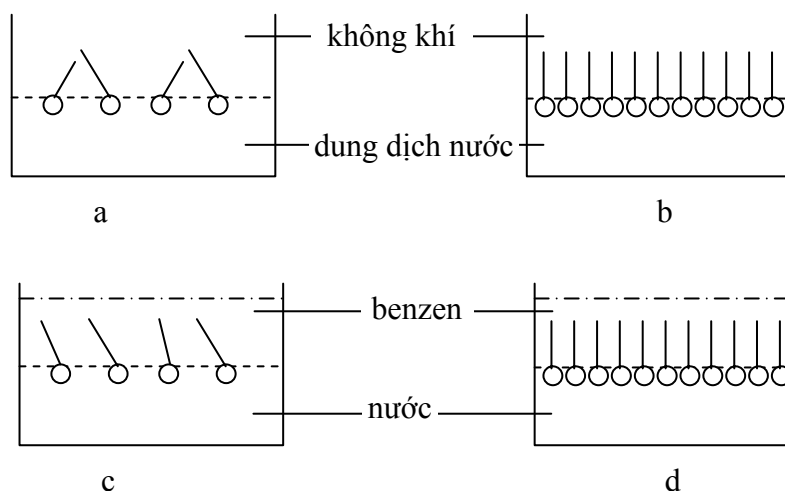
- (1): phần không phân cực
- (2): phần phân cực

Đối với nước, chất điện ly vô cơ như axit, kiềm, muối là những chất không hoạt động bề mặt. Dung dịch các chất đó có sức căng bề mặt lớn hơn chút ít so với nước.

Khi  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$  thì  $G > 0$ , đó là sự hấp phụ dương, nồng độ chất tan trong lớp bề mặt lớn

hơn trong thể tích dung dịch. Những chất hoà tan làm giảm sức căng bề mặt của dung môi gọi là những chất hoạt động bề mặt. Đối với nước, chất hoạt động bề mặt thường là các hợp chất hữu cơ phân cực như rượu, axit béo, muối của axit béo (thường gọi là xà phòng), các ankyl sunfat (như NaDS)...

Cấu tạo phân tử chất hữu cơ phân cực gồm 2 phần: phần không phân cực là gốc hydrocacbon và phần phân cực là các nhóm chức – xem hình III.3.



Hình III.4: Sơ đồ về sự sắp xếp định hướng các phân tử chất hoạt động ở bề mặt:  
 a và b: ranh giới không khí và pha lỏng  
 c và d: ranh giới giữa 2 pha lỏng

Trong dung dịch nước chất hoạt động bề mặt bị hấp phụ sắp xếp định hướng như sau: phần phân cực hướng vào nước (môi trường phân cực), phần không phân cực hướng vào không khí (môi trường không phân cực). Tùy theo nồng độ dung dịch mà lớp bề mặt đó có thể chưa bão hoà - xem hình III.4a, hoặc bão hoà - xem hình III.4b. Tương tự, các phân tử chất hoạt động bề mặt sắp xếp định hướng ở bề mặt 2 pha lỏng có độ phân cực rất khác nhau là H<sub>2</sub>O và C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> – xem hình III.4c và III.4d. (Chú ý: H<sub>2</sub>O có sức căng bề mặt lớn hơn so với C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>).

Ở lớp hấp phụ bão hoà các phân tử chất hoạt động bề mặt xếp khít nhau tạo thành màng bề mặt che phủ bề mặt dung dịch.

Mạch các bon càng dài, tính ghét nước của các phân tử chất hoạt động bề mặt càng tăng, chúng càng có khuynh hướng tập trung trên bề mặt, sức căng bề mặt của dung dịch càng giảm. Đó là cơ sở lý thuyết của quy tắc Traube: *Khả năng bị hấp phụ của một dãy đồng đẳng các hợp chất hữu cơ phân cực trên bề mặt nước tăng với sự tăng độ dài mạch các bon.* Vì vậy phương trình Gíp rất phù hợp với các chất hoạt động bề mặt mà phân tử có mạch các bon lớn (các chất đó tương đối ít tan).

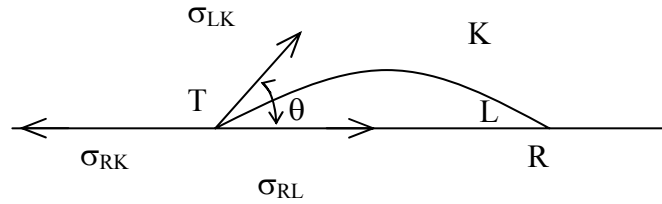
Chú ý: người ta gọi những chất hoạt động bề mặt như: C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COONa, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr,... là các chất hoạt động bề mặt ion hoá, những ion C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>COO<sup>-</sup>, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup> và C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>N<sup>+</sup> là những anion và cation hoạt động bề mặt.

**IV. Sự thấm ướt và sự ngưng tụ mao quản.**

**1. Sự thấm ướt.**

Nhỏ giọt chất lỏng lên bề mặt một chất rắn nếu chất lỏng lan trên bề mặt chất rắn thì đó là sự thấm ướt. Chất lỏng tạo với bề mặt rắn một góc  $\theta$  - gọi là góc thấm ướt – xem hình III.5. Khi  $\theta < 90^\circ$  hay  $\cos\theta > 0$  thì gọi chất lỏng là chất lỏng thấm ướt và bề mặt rắn là bề mặt ưa lỏng, khi  $\theta = 0^\circ$  hay  $\cos\theta = 1$  thì nói rằng chất lỏng thấm ướt hoàn toàn bề mặt rắn.

Chất lỏng thấm ướt bề mặt rắn là do lực tương tác giữa các phân tử chất lỏng yếu hơn lực tương tác giữa các phân tử lỏng và rắn. Từ đó suy ra:



Hình III.5. Sơ đồ giọt thấm ướt với góc  $\theta$ : chất lỏng L, chất rắn R và không khí K

- Chất lỏng có sức căng bề mặt càng nhỏ càng thấm ướt tốt các bề mặt rắn. Nước có sức căng bề mặt lớn chỉ thấm ướt hoàn toàn một số chất như thạch anh, thủy tinh silicat. Thủy ngân lỏng có sức căng bề mặt rất lớn, chỉ thấm ướt một số ít bề mặt rắn. Những chất lỏng không phân cực (ví dụ: hydrocarbon) có sức căng bề mặt rất nhỏ khoảng  $20.10^{-3}$  đến  $30.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ , thực tế thấm ướt mọi bề mặt rắn.

- Để tăng tính thấm ướt của nước cần thêm vào đó chất hoạt động bề mặt.

Sự thấm ướt là một hiện tượng bề mặt tương tự sự hấp phụ vì do sức căng bề mặt giữa các chất quyết định. Điều kiện cân bằng của sự thấm ướt là có sự cân bằng về sức căng bề mặt giữa các cặp pha tương ứng – xem hình III.5.

$$\sigma_{RK} = \sigma_{RL} + \sigma_{LK} \cdot \cos\theta \tag{III.12}$$

$\sigma_{RK}$ ,  $\sigma_{RL}$ ,  $\sigma_{LK}$  lần lượt là sức căng bề mặt của 2 pha R – K, của 2 pha R – L và của 2 pha L - K. Phương trình III.12 gọi là phương trình Jung (Young).

Do  $\sigma_{RK}$  và  $\sigma_{LK}$  là các hằng số, nên đo được  $\theta$  thì tính được  $\sigma_{RL}$ . Đó là cách xác định sức căng bề mặt theo phương pháp thấm ướt.

Sự thấm ướt có tính chọn lọc: bề mặt sẽ thấm ướt chất lỏng nào mà hiệu số sức căng bề mặt với pha rắn là bé nhất. Ví dụ: Nước và một hydrocarbon nào đó, thì giữa 2 chất lỏng đó sẽ có sự thấm ướt chọn lọc. Nếu bề mặt ưa nước thì nó sẽ thấm ướt chọn lọc nước.

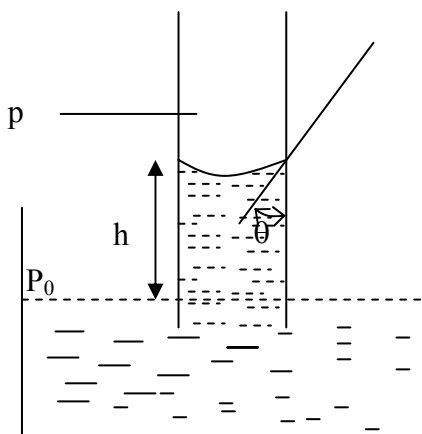
**2. Sự ngưng tụ mao quản.**

Sự ngưng tụ mao quản là quá trình chuyển thể hơi sang thể lỏng trong mao quản ở điều kiện đẳng nhiệt. Chỉ có chất lỏng thấm ướt thành mao quản thì hơi của nó mới dễ dàng ngưng tụ trong mao quản.

Như chúng ta đã biết, khi nhúng mao quản vào chất lỏng thấm ướt thì chất lỏng dâng lên trong mao quản thành cột lỏng có mặt khum lõm – xem hình III.6. Nguyên nhân của hiện tượng đó như sau:

Do có sự hấp phụ đa phân tử hoặc đa lớp những phân tử hơi trên bề mặt mao quản, tầng hấp phụ đa phân tử đó gắn chặt với thành mao quản chuyển các lớp hấp phụ thành chất

lông có mặt khum lõm. Đó là sự ngưng tụ mao quản. Do áp suất hơi bão hoà ở mặt khum lõm (P) thấp hơn áp suất hơi bão hoà trên bề mặt thoáng phẳng (P<sub>0</sub>), nên chất lỏng bị hút vào trong mao quản. Đạt tới áp suất hơi bão hoà là điều kiện cần thiết cho sự ngưng tụ mao quản.



Hình III.6: Sự dâng của chất lỏng trong mao quản:  
 θ: góc thấm ướt  
 P và P<sub>0</sub>: áp suất hơi bão hoà trong mao quản và trên bề mặt thoáng phẳng

Có thể nói rằng thực chất của sự ngưng tụ mao quản là sự hấp phụ vật lý, Tôm xon – Ken vanh (Thompson – Kelvin) đã thiết lập quan hệ giữa áp suất hơi bão hoà trong mao quản với sức căng bề mặt của chất lỏng (σ) và bán kính mao quản (r) như sau:

$$\ln \frac{P}{P_0} = -\frac{2V\sigma}{RT r} \quad \text{(III.13)}$$

V: thể tích mol của chất lỏng khi hoá hơi

Theo công thức III.13 thì sức căng bề mặt của chất lỏng càng lớn hoặc bán kính mao quản càng nhỏ thì áp suất hơi bão hoà trong mao quản càng nhỏ, nghĩa là hơi càng dễ ngưng tụ thành lỏng. Nước là chất lỏng có sức căng bề mặt lớn, các hệ mao quản trong đất, trong các cơ cấu sinh vật rất nhiều, do đó hơi nước dễ ngưng tụ thành lỏng ở đó.

Sự ngưng tụ mao quản gắn liền với sự thấm ướt của chất lỏng, dựa vào sự ngưng tụ mao quản để xác định sức căng bề mặt của chất lỏng gọi là phương pháp mao quản. Nội dung như sau:

Nhúng một mao quản vào chất lỏng thấm ướt thì chất lỏng dâng lên trong mao quản đến độ cao h – xem hình III.6, do có cân bằng giữa trọng lực P<sub>1</sub> và lực đẩy P<sub>2</sub>. Trọng lực do cột chất lỏng gây ra là P<sub>1</sub>=πr<sup>2</sup>ρhg. Lực đẩy gây ra bởi sức căng bề mặt của chất lỏng là P<sub>2</sub>=2πrσcosθ = 2πσ nếu θ ~ 0°. Từ đó xác định được sức căng bề mặt của chất lỏng theo công thức:

$$\sigma = \frac{1}{2} r \cdot \rho \cdot h \cdot g \quad \text{(III.14)}$$

- r: bán kính mao quản
- ρ: khối lượng riêng của chất lỏng
- h: độ cao cột chất lỏng trong mao quản
- g: gia tốc trọng trường

Trong thực tế, người ta dùng phương pháp tỷ đối để loại bỏ các đại lượng không xác định (như  $r$ ,  $g$ ). Để xác định sức căng bề mặt  $\sigma$  của chất lỏng khảo sát, cách tiến hành như sau:

Nhúng mao quản vào một chất lỏng đã biết sức căng bề mặt  $\sigma_0$  và khối lượng riêng  $\rho_0$ , đo được độ cao  $h_0$ . Sau đó lại nhúng mao quản đó vào chất lỏng khảo sát ở cùng nhiệt độ, đo được độ cao  $h$ . Áp dụng công thức III.14 cho mỗi trường hợp chúng ta có:

$$\sigma = \frac{1}{2} \rho . r . h \quad \text{và} \quad \sigma_0 = \frac{1}{2} \rho_0 r . h_0$$

Từ đó có công thức:

$$\sigma = \sigma_0 \frac{\rho . h}{\rho_0 h_0} \tag{III.15}$$

$\rho$ : khối lượng riêng của chất lỏng khảo sát

Ví dụ: Ở  $20^\circ\text{C}$ , khi nhúng một ống mao quản thủy tinh vào benzen thì cột chất lỏng dâng lên đến  $h_x = 5\text{cm}$ , còn khi nhúng vào nước thì cột nước dâng lên đến  $h = 11,3\text{cm}$ . Tính sức căng bề mặt  $\sigma$  của benzen ở nhiệt độ trên?

Biết:  $\sigma_{H_2O} = 72,75\text{dyn.cm}^{-1}$ ,  $\rho_{H_2O} = 0,997\text{g.cm}^{-3}$ ,  $\rho_{C_6H_6} = 0,899\text{g.cm}^{-3}$

Giải:

Áp dụng công thức III.14

$$\sigma = 72,75 \frac{0,899 \times 5}{0,997 \times 11,3} = 29,02\text{dyn.cm}^{-1} = 29,02 \cdot 10^{-3} \text{N.m}^{-1}$$

### CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 3

1. Năng lượng bề mặt và sức căng bề mặt? Các yếu tố ảnh hưởng?
2. Khuynh hướng giảm năng lượng bề mặt của hệ phân tán dị thể?
3. Sự hấp phụ. Phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học?
4. Tính chọn lọc và định hướng của sự hấp phụ? Ví dụ?
5. Độ hấp phụ? Các yếu tố ảnh hưởng. Độ phủ và khoảng xác định của độ phủ?
6. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmur và hạn chế của phương trình đó? Ứng dụng của phương trình Freundlich?
7. Phương trình hấp phụ Gibbs? Quy tắc Traube? Giải thích.
8. Chất hoạt động bề mặt? Cơ chế hấp phụ chất hoạt động bề mặt trên bề mặt lỏng.
9. Sự thấm ướt? Điều kiện cân bằng của sự thấm ướt. Sự ngưng tụ mao quản?
10. Xác định sức căng bề mặt bằng phương pháp mao quản?
11. Ở nhiệt độ 25<sup>0</sup>C thấy rằng 1g than củi đã hấp phụ được tối đa 46mg 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<sup>0</sup>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.

Trả lời:  $132\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

12. Cho 10g đất sét, khối lượng riêng  $\rho=2,7\text{g.cm}^{-3}$  vào 1 lít dung dịch  $\text{CaCl}_2$  nồng độ  $0,4\text{mol.l}^{-1}$  Lắc cho quá trình hấp phụ xảy ra. Sau một thời gian thấy nồng độ  $\text{CaCl}_2$  chỉ còn  $0,2\text{mol.l}^{-1}$ . Tính:

a/ Độ hấp phụ của đất sét đối với  $\text{Ca}^{2+} .n\text{H}_2\text{O}$ ?

b/ Độ phủ bề mặt của đất sét đó?

Biết: bề mặt riêng của đất sét này là  $3\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ , độ phủ cơ bản của ion  $\text{Ca}^{2+} .n\text{H}_2\text{O}$  là  $10,2\text{\AA}^2$

Trả lời:  $0,02\text{milimol.g}^{-1}$ ; 40,9%.

13. Cho 5g bột một loại  $\text{TiO}_2$  vào 100ml dung dịch NaDS nồng độ  $5.10^{-3}\text{M}$ . Sau một thời gian nồng độ cân bằng hấp phụ NaDS của dung dịch là  $2.10^{-3}\text{M}$ . Tính độ phủ? Giải thích.

Biết rằng: bề mặt riêng của  $\text{TiO}_2$  này là  $7,8\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , độ phủ cơ bản của NaDS là  $27,3\text{\AA}^2$ .

Trả lời: 126,41%; hấp phụ đa lớp.

14. Cho 2 g một loại than hoạt tính vào 40ml dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,22M. 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 trên đối với axit  $\text{CH}_3\text{COOH}$  tuân theo phương trình Freundlich với  $k = 3.10^{-3}$  và  $n = 2$ .

Trả lời: 0,16M

15. Tính diện tích bề mặt của 1g chất xúc tác, biết rằng để tạo ra 1 lớp đơn phân tử nó hấp phụ 103ml khí nitơ (tính ở 760mmHg và 0<sup>0</sup>C). Hấp phụ được đo ở -195<sup>0</sup>C, diện tích hiệu dụng do 1 phân tử nitơ chiếm trên bề mặt xúc tác ở nhiệt độ đó là  $16,2\text{\AA}^2$ .

Trả lời  $449\text{m}^2.\text{g}^{-1}$

16. 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  $21\text{\AA}^2$ .

17. Ở 20<sup>0</sup>C sức căng bề mặt của toluen là  $\sigma = 28,4.10^{-3}\text{N.m}^{-1}$ , 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 2cm?

Trả lời: 0,0335cm.

## CHƯƠNG IV TÍNH CHẤT ĐIỆN CỦA CÁC HỆ KEO

Tính chất điện của hệ phân tán cũng là tính chất bề mặt của hệ vi dị thể nhưng là tính chất đặc trưng của hệ keo, nó quyết định tính điện động, tính phân tán, tính hấp phụ trao đổi ion của hệ... Đó là cơ sở của các phương pháp phân tích để tách những vi hạt, những chất điện ly cao phân tử... để làm bền hoặc ổn định hệ và nhiều phương pháp kỹ thuật công nghệ khác.

### I. Hiện tượng điện động.

*Điện di và điện thẩm:*

Khi đặt một hệ keo trong một điện trường thì các hạt phân tán mang điện chuyển dịch về điện cực trái dấu với chúng; có thể làm cho môi trường ở đây vẫn đục, còn môi trường phân tán chứa các ion đơn giản hydrat hoá đi về điện cực đối lập với điện cực trên.

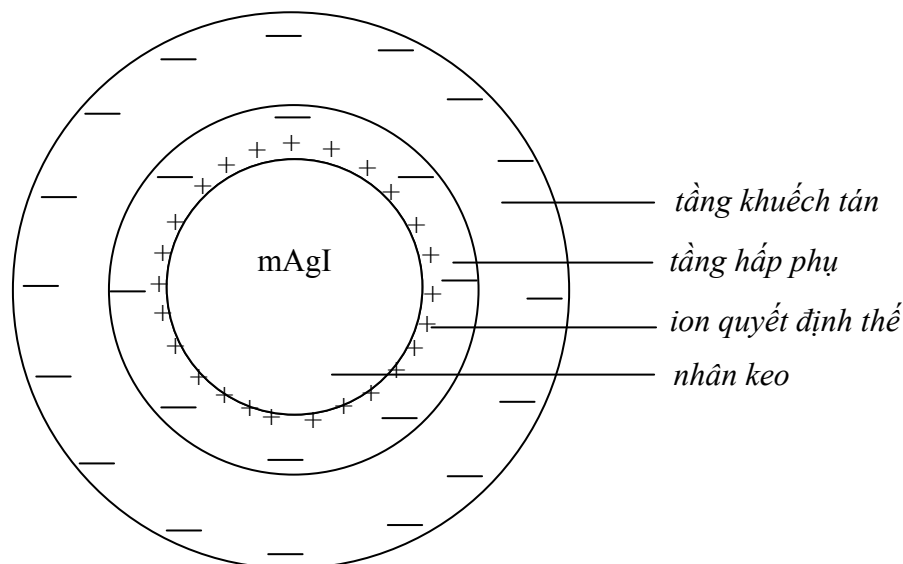
Dưới tác dụng của điện trường các phân tử môi trường phân tán chạy về một điện cực gọi là điện thẩm, còn các hạt phân tán chạy về một điện cực khác gọi là điện di

Điện di, điện thẩm, gọi chung là hiện tượng điện động của hệ phân tán. Hiện tượng đó giúp chúng ta xác định được dấu điện tích của hạt phân tán, là cơ sở cho phương pháp phân tích điện di (được sử dụng rộng rãi trong hoá sinh, thổ nhưỡng ...) và phương pháp làm khô các vật liệu xốp...

Hiện tượng điện động của hệ phân tán bắt nguồn từ cấu tạo của hạt phân tán. Có thể coi hạt phân tán như một phân tử lớn  $M_nR$ , có khả năng điện ly ra các ion đơn giản  $M$  và ion  $R$ , nhưng ion  $R$  có kích thước tương đối lớn hơn các ion đơn giản, nên có bề mặt phân cách với môi trường.

### II. Cấu tạo hạt keo ghét lưu.

Hai thành phần chủ yếu của hạt keo là nhân keo và lớp điện kép.



Hình IV:1: Sơ đồ cấu tạo hạt keo dương AgI

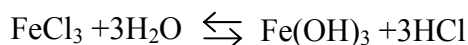




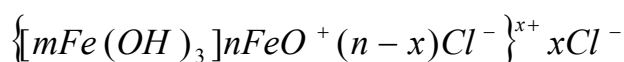
liên kết với bề mặt rắn bằng lực tĩnh điện và có thể cả lực hấp phụ (lực tương tác phân tử), có thể còn có các phân tử dung môi do tính solvat của các ion. Tầng khuếch tán có cấu tạo gồm những ion ngược dấu với ion keo, phân bố xung quanh ion keo và chỉ tương tác tĩnh điện với ion ấy. Tầng khuếch tán rất linh động luôn biến đổi theo tính chất môi trường của hệ.

Ví dụ 2:

Nhỏ từng giọt FeCl<sub>3</sub> vào nước sôi, thì FeCl<sub>3</sub> thủy phân:



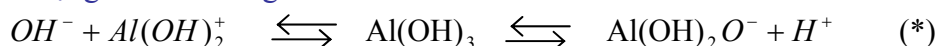
Phản ứng trên không tạo ra Fe(OH)<sub>3</sub> kết tủa mà điều chế được keo dương Fe(OH)<sub>3</sub> màu đỏ, công thức cấu tạo hạt keo đó như sau:



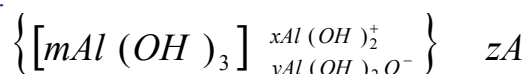
Ion FeO<sup>+</sup> là ion quyết định thế, do FeOCl được tạo ra trong quá trình phản ứng.

Qua hai ví dụ trên chúng ta nhận thấy rằng ion quyết định thế phải là ion giống với thành phần của nhân keo hoặc ion tương tự. Dấu điện tích của ion quyết định thế cũng là dấu điện tích ion keo. Nếu là keo âm thì tầng khuếch tán gồm những cation, keo dương thì tầng khuếch tán gồm các anion, nếu là keo lưỡng tính thì tầng khuếch tán bao gồm cả cation và anion.

Ví dụ: keo Al(OH)<sub>3</sub> là một keo vô cơ lưỡng tính. Trong dung dịch nước phân tử Al(OH)<sub>3</sub> có trạng thái cân bằng axit – bazơ:



công thức hạt keo như sau:



Khi x > y thì ion Al(OH)<sub>2</sub><sup>+</sup> là ion quyết định thế, có hạt keo dương Al(OH)<sub>3</sub>, trong tầng khuếch tán gồm z ion A trong đó đa số là anion. Khi y > x thì ion Al(OH)<sub>2</sub>O<sup>-</sup> là ion quyết định thế, có hạt keo âm Al(OH)<sub>3</sub>, trong tầng khuếch tán đa số là cation.

Do trạng thái cân bằng (\*) phụ thuộc pH môi trường nên dấu điện tích hạt keo Al(OH)<sub>3</sub> sẽ thay đổi khi pH môi trường biến đổi.

Ngoài nguyên nhân do hấp phụ ion nhưng cũng có trường hợp hạt phân tán mang điện do bề mặt có nhóm chức có khả năng điện ly, do bề mặt hấp phụ những phân tử chứa các nhóm chức có khả năng ion hoá. Ở những trường hợp ấy sự phân chia nhân keo với lớp điện kép không rõ ràng.

Keo đất có thành phần phức tạp, bao gồm keo dương, keo âm, keo lưỡng tính. Nhưng keo đất phần lớn là keo âm, vì bề mặt hạt thường có hiện tượng điện ly ra ion H<sup>+</sup>

### III. Lớp điện kép và điện thế bề mặt của hạt keo.

#### 1. Cấu tạo lớp điện kép.

Trong dung dịch điện ly ở bề mặt rắn tích điện xuất hiện một lớp điện kép gồm: lớp điện tích bề mặt của bề mặt rắn và lớp ion đối đã có một số lý thuyết về lớp điện kép bắt nguồn từ những quan niệm khác nhau về cấu tạo lớp ion đối. Sau đây là những nội dung chính của thuyết Hémhôn, thuyết Guy- Sepmen và thuyết Stéc.

*Thuyết Hémhôn (Helm holtz)*

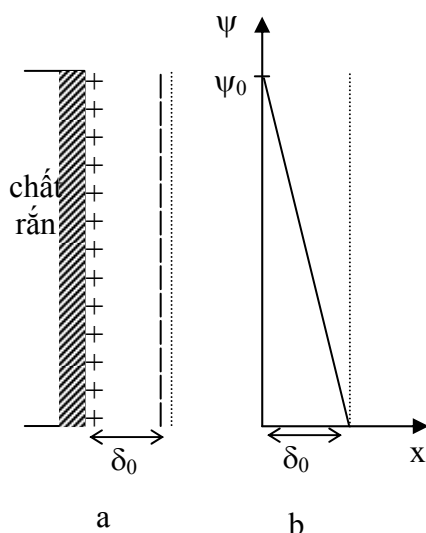
Lớp điện kép cấu tạo theo kiểu một tụ điện phẳng. Các ion đối như những điện tích điểm, chỉ có tương tác tĩnh điện với bề mặt rắn và cách bề mặt rắn một khoảng δ<sub>0</sub>, gọi là bề

dày lớp điện kép, bằng hai lần bán kính ion đối - xem hình IV.2a. Điện thế bề mặt hoặc thế của lớp kép chính là điện thế của tụ điện phẳng ( $\Psi_0$ ):

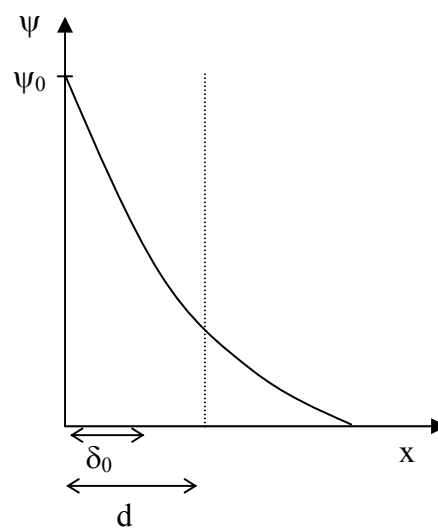
$$\psi_0 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon} \delta_0 \tag{IV.1}$$

- $\sigma$ : mật độ điện tích bề mặt
- $\epsilon$ : hằng số điện môi của môi trường
- $\delta_0$ : bề dày lớp điện kép

Điện thế đó biến đổi tuyến tính theo bề dày của lớp điện kép - xem hình IV.2b.



Hình IV.2: a. lớp điện kép Hemhôn  
b. điện thế bề mặt Hemhôn



Hình IV.3: Sự biến đổi thế bề mặt  $\Psi$  theo khoảng cách (thuyết Guy – Sepmen)

Đây là lớp điện kép đơn giản nhất, tác giả bỏ qua nhiều yếu tố tương tác và những tính chất khác nhau của ion như tính sonvát, chuyển động nhiệt... Theo Hemhôn thì các ion ở tầng khuếch tán của hạt keo không linh động, vì vậy thuyết Hemhôn về cấu tạo lớp điện kép không giải thích được hiện tượng điện động ở hệ phân tán.

*Thuyết Guy Sepmen (Gouy Chapman)*

Theo thuyết Guy Sepmen thì: lớp điện kép cấu tạo khuếch tán thường gọi tắt là lớp điện kép khuếch tán, do các ion đối không chỉ tương tác tĩnh điện với bề mặt rắn mà còn tham gia chuyển động nhiệt.

Từ bề mặt rắn vào dung dịch mật độ ion giảm dần, điện thế bề mặt  $\Psi$  biến đổi không tuyến tính theo bề dày của lớp điện kép mà biến đổi theo hàm mũ - xem hình IV.3. Các tác giả đã tính toán về mật độ điện tích của dung dịch, về sự biến đổi của điện thế bề mặt  $\Psi$  trong dung dịch theo khoảng cách  $x$ ... và khảo sát sự biến đổi điện thế bề mặt trong tầng khuếch tán của lớp điện kép:

Sự phân bố ion theo phương trình Bonzoman (Boltzmann):

$$C_i = C_{i0} \exp\left(-\frac{A_i}{RT}\right) \tag{IV.2}$$

- $C_i$ : nồng độ ion ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) ở vị trí  $x$  tính từ bề mặt rắn tích điện
- $C_{i0}$ : nồng độ ion ( $\text{mol.l}^{-1}$ ) ở vị trí  $x = \infty$  nghĩa là trong thể tích dung dịch

$A_i$ : công vận chuyển 1mol ion  $i$  từ vị trí  $x = \infty$  đến vị trí  $x$ , ở đây điện thế bề mặt là  $\varphi$ .

Guy Sepmen coi  $A_i$  chỉ là công của lực tĩnh điện

$$A_i = z_i F \varphi \tag{IV.3}$$

$z_i$ : điện tích ion  $i$  kể cả dấu

$F$ : số Faraday

Qua các công thức IV.2 và IV.3 suy ra:

$$C_i = C_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right) \tag{IV.4}$$

và tính được mật độ điện tích ( $\rho$ ) của dung dịch tại  $x$  (tính bằng tổng đại số điện tích của các cation và anion):

$$\rho = \sum z_i C_i F = F \sum z_i C_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right) \tag{IV.5}$$

Theo phương trình Poaxông (Poisson):

$$\nabla^2 \psi = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} \tag{IV.6}$$

ở đây  $\nabla^2$  là toán tử Laplat (Laplace). Coi như bề mặt rắn phẳng và điện thế bề mặt thay đổi chỉ theo trục  $x$  thì:

$$\frac{\partial \psi}{\partial x^2} = -\frac{4\pi\rho}{\epsilon} = -\frac{4\pi}{\epsilon} F \sum z_i C_{i0} \exp\left(-\frac{z_i F \varphi}{RT}\right) \tag{IV.7}$$

Từ đó Guy và Sepmen đã thiết lập được quan hệ của điện thế bề mặt  $\Psi$  với khoảng cách  $x$  hoặc công thức về điện thế bề mặt của lớp điện kép như sau:

$$\psi = \psi_0 \cdot e^{-\frac{x}{d}} \tag{IV.8}$$

$\Psi$ : điện thế bề mặt tại  $x$  tính từ bề mặt rắn

$\Psi_0$ : điện thế bề mặt Hemhon.

$d$ : bề dày lớp điện kép (lớn hơn bề dày lớp điện kép Hemhon).

khi dung dịch chỉ có chất điện ly tro<sup>(2)</sup>.

Biện luận công thức IV.1:

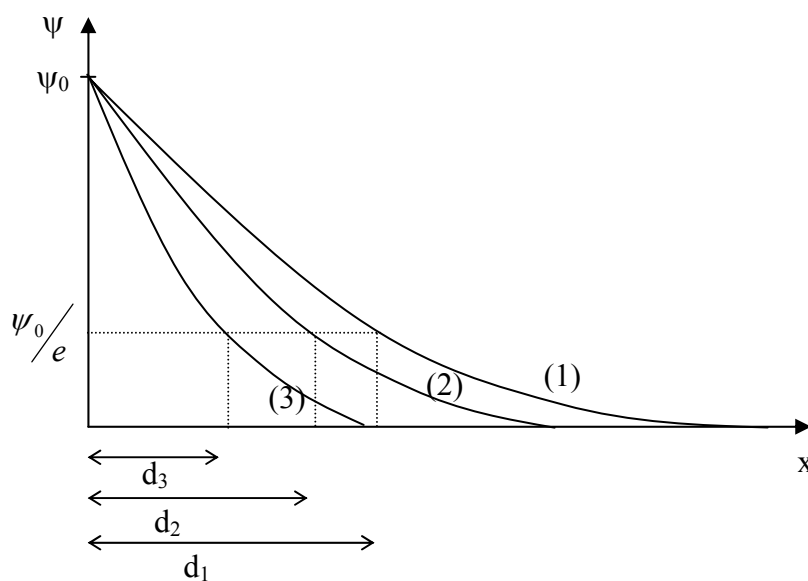
- Bề dày lớp điện kép sẽ là  $\delta_0$  khi  $x \rightarrow 0$ , thì  $\Psi = \Psi_0$

- Bề dày lớp điện kép  $x=d$  thì ở đó  $\Psi = \Psi_0/e$

- Khi  $x \rightarrow \infty$  thì  $\Psi = 0$ .

Chúng ta nhận thấy: lớp điện kép kiểu Hemhôn chỉ là một trường hợp đặc biệt của lớp điện kép Guy – Sepmen.

(<sup>2</sup>) Trong thành phần chất điện ly tro không chứa ion có thể xây dựng lưới tinh thể của bề mặt rắn.



Hình IV.4. Sự biến đổi bề dày lớp điện kép ( $d_i$ ) theo lực ion của dung dịch ( $\mu_i$ ).  
 Các đường cong (1),(2) và (3) ứng với  $\mu_1 < \mu_2 < \mu_3$

Nhiệt động học đã chứng tỏ rằng bề dày lớp điện kép ( $d$ ) tỷ lệ nghịch với lực ion của dung dịch ( $\mu$ ):

$$d = \frac{k}{\sqrt{\mu}} \tag{IV.9}$$

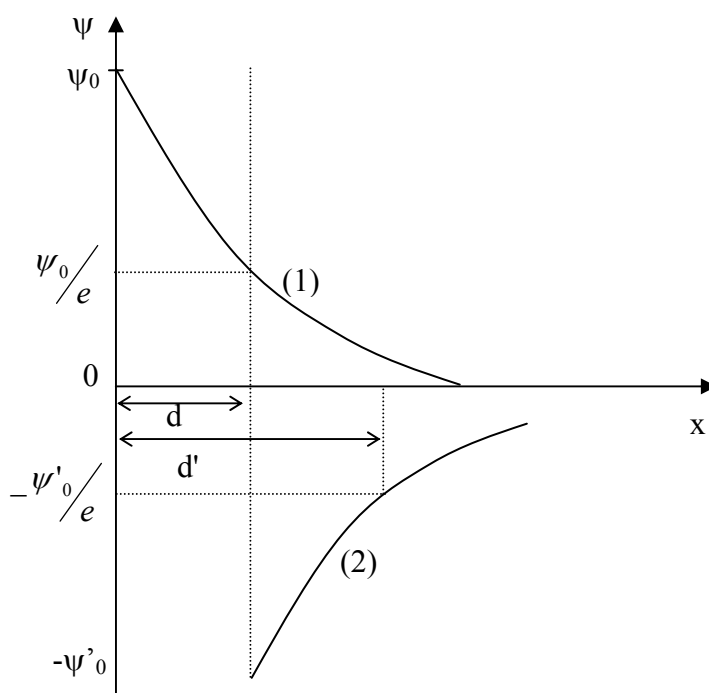
$$\mu = \frac{1}{2} \sum C_i z_i^2 \tag{IV.10}$$

Ở đây:  $\mu$  là lực ion của dung dịch,  $k$  là hằng số phụ thuộc nhiệt độ và hằng số điện môi của môi trường. Đối với nước ở nhiệt thường ( $25^\circ\text{C}$ ), các chất điện ly hoá trị 1-1 thì  $k = 3$ , các hoá trị cao hơn thì  $k$  nhỏ hơn.

Vậy lực ion của dung dịch càng lớn thì bề dày lớp điện kép càng nhỏ, ngược lại  $\mu$  càng nhỏ thì  $d$  càng rộng - xem hình IV.4, tất nhiên khi  $d > \delta_0$  thì lớp điện kép Guy - Sepmen sẽ trở thành lớp điện kép Hemhôn. Nhưng ở mọi điểm mà  $x_i = d_i$ , điện thế bề mặt không bằng 0, cụ thể  $\Psi = \Psi_0/e$ , đó là điểm khác nhau cơ bản giữa thuyết Guy – Sepmen và thuyết Hemhôn về cấu tạo lớp điện kép.

Theo thuyết Guy – Sepmen thì trong dung dịch có một lớp mỏng gắn kết chặt với bề rắn của mặt hạt phân tán mang điện hoặc hạt có bề mặt trượt (ví dụ: bề mặt tiếp xúc của ion keo với môi trường). và phía ngoài là lớp dung môi (có chứa các ion của tầng khuếch tán) rất linh động. Chuyển động của hạt trong chất lỏng là sự dịch chuyển (trượt) tương đối so với lớp dung môi linh động.

Thuyết Guy - Sepmen là sự mở rộng thuyết Hemhôn, tương đối phù hợp với các dung dịch keo loãng. Một nhược điểm của thuyết Guy - Sepmen là không giải thích được các trường hợp đối dấu điện tích của bề mặt hạt trong dung dịch điện ly.



Hình IV.5: Sự biến đổi thế bề mặt:  
 (1) của lớp Guy – Sepmen  
 (2) của lớp Stéc

*Thuyết Stéc.*

Tác giả đã bổ sung thêm cho thuyết Guy và Sepmen rằng: ở bề mặt trượt của hạt phân tán ngoài lực hút tĩnh điện, các ion đôi còn có thể có lực hấp phụ (lực tương tác phân tử) với bề mặt rắn. Trên cơ sở đó nghiên cứu hiện tượng đôi dấu điện tích bề mặt trong dung dịch chất điện ly.

Chẳng hạn khi bề mặt rắn tích điện dương thì tầng đối của nó là các ion âm, bề dày lớp điện kép là  $d$ . Nếu trong dung dịch có những ion âm hoá trị cao như  $SO_4^{2-}$ ,  $PO_4^{3-}$ ... thì lực ion của dung dịch tăng có thể rất lớn và  $d \approx \delta_0$  thì một lớp điện kép thứ 2 xuất hiện, có bề dày lớp là  $d'$ . Dấu điện tích và điện thế bề mặt đổi từ dương thành âm - xem hình IV.5.

Các ion hoá trị càng cao thì nói chung càng kém hydrat hoá, chúng tương tác tĩnh điện mạnh hơn với bề mặt rắn và có thể bị hấp phụ (bởi lực tương tác phân tử), dẫn đến sự quá điện tích, do đó có hiện tượng đôi dấu điện tích bề mặt rắn. Lớp điện kép thứ 1 là lớp điện kép Guy - Sepmen, lớp điện kép thứ 2 được gọi là lớp điện kép Stéc.

Lớp điện kép Stéc là sự mở rộng lớp điện kép khuếch tán Guy - Sepmen cho trường hợp đôi dấu điện tích bề mặt trong dung dịch điện ly. Trường hợp này ít xảy ra, thường chỉ xuất hiện ở các dung dịch có lực ion lớn và nhiều ion hoá trị cao. Ion hữu cơ hoá trị thấp cũng rất dễ bị hấp phụ nên nó có thể gây ra hiện tượng đôi dấu điện tích các bề mặt.

**2. Điện thế bề mặt của hạt keo.**

Gồm thế nhiệt động và thế điện động

*Thế nhiệt động*

Thế nhiệt động  $\epsilon$  xuất hiện ở bề mặt của nhân keo và môi trường. Điện thế này tương tự điện thế ở điện cực, đó là bước nhảy thế giữa hai pha là kim loại (pha rắn) và dung dịch

điện ly (pha lỏng). Nguyên nhân hình thành điện thế  $\varepsilon$  tương tự như ở điện cực, do những yếu tố nhiệt động gây nên.

Nói chung thế nhiệt động không phụ thuộc bề dày tầng khuếch tán, chủ yếu phụ thuộc hoạt độ ion quyết định thế có trong dung dịch. Sự thay đổi nồng độ chất điện ly (không chứa ion quyết định thế hoặc chất điện ly trơ) hầu như không làm thay đổi thế  $\varepsilon$ . Thế nhiệt động ít ảnh hưởng đến tính chất hệ

*Thế điện động*

Thế điện động  $\zeta$  (dzêta) xuất hiện ở ranh giới giữa tầng hấp phụ và tầng khuếch tán hoặc ở lớp điện kép của bề mặt hạt keo. Lớp điện kép ấy gồm tầng hấp phụ tương đối ổn định gắn chặt với nhân keo và tầng khuếch tán rất linh động. Ion keo và tầng khuếch tán có chuyển động trượt tương đối với nhau. Đó là sự chuyển động trượt của 2 lớp điện tích do tính động học phân tử, làm xuất hiện thế  $\zeta$ .

Thế điện động tỷ lệ thuận với mật độ điện tích bề mặt hạt và bề dày tầng khuếch tán của hạt keo:

$$\zeta = k.\delta \tag{IV.11}$$

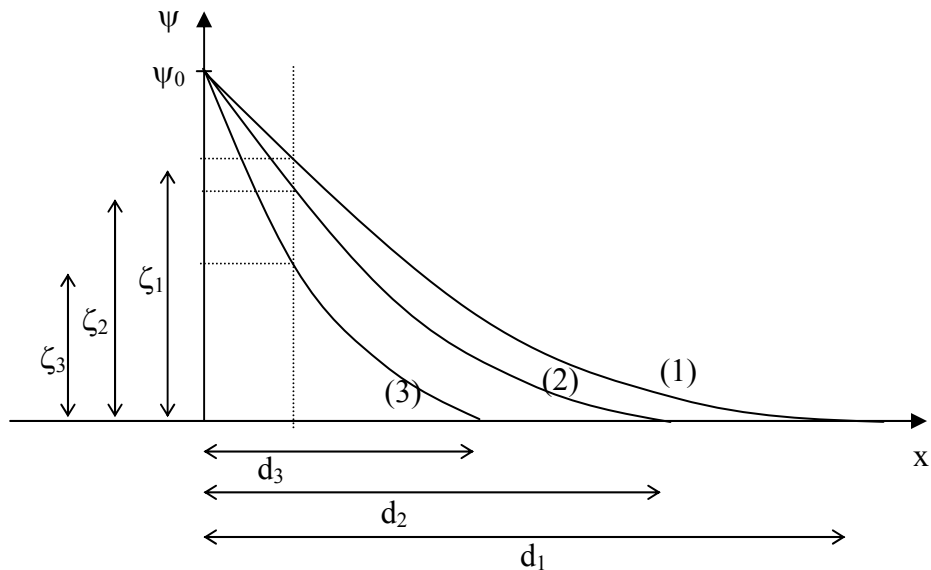
Ở đây: k là hằng số phụ thuộc mật độ điện tích bề mặt hạt keo,  $\delta$  :bề dày tầng khuếch tán của hạt keo.

Lớp điện kép của bề mặt hạt keo có cấu tạo tương tự lớp điện kép khuếch tán của thuyết Guy - Sepmen, nên thế  $\zeta$  cũng tỷ lệ nghịch với lực ion của dung dịch:

$$\delta = \frac{k'}{\sqrt{\frac{1}{2} \sum C_i z_i^2}} \tag{IV.12}$$

$k'$ : hằng số phụ thuộc nhiệt độ, hằng số điện môi của môi trường.

Nồng độ các ion ( $C_i$ ) càng lớn, hoá trị ( $z_i$ ) của chúng càng cao, thì lực ion của dung dịch càng lớn, tầng khuếch tán càng bị nén lại làm cho bề dày lớp điện kép càng nhỏ. Ngược lại nồng độ các ion càng nhỏ, hóa trị của chúng càng nhỏ thì bề dày của lớp điện kép càng rộng, nên thế điện động càng lớn - xem hình IV.6.



Hình IV.6. Sự phụ thuộc của điện thế  $\zeta$  vào bề dày lớp điện kép (hoặc vào lực ion  $\mu$ : các đường cong (1), (2), (3) ứng với  $\mu_3 > \mu_2 > \mu_1$ )

Do đó, thế điện động có ý nghĩa lớn đến tính bền của một hệ phân tán, vì điện thế  $\zeta$  quyết định tính chuyển động, tính phân tán của hạt. Khi có  $\zeta$  thế lớn, có lực đẩy lớn giữa các hạt, tính chuyển động, tính phân tán của chúng tăng lên.

### 3. Xác định thế điện động.

Các phương pháp xác định điện thế  $\zeta$  dựa trên cơ sở hiện tượng điện động của các hệ keo như điện di, điện thẩm...

Trong phương pháp điện di, thế  $\zeta$  xác định theo công thức:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta v}{\epsilon u} \quad (IV.13)$$

Trong đó  $v$  là tốc độ điện di hoặc tốc độ điện thẩm:

$$v = \frac{h}{t} \quad (IV.14)$$

Từ các công thức IV.6 và IV.7 suy ra:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{\epsilon u} \cdot \frac{h}{t} \quad (\text{đơn vị CGS}) \quad (IV.15)$$

$h(\text{cm})$ : độ cao cột nước dâng lên trong mao quản

$t(\text{s})$ : thời gian điện di

$\eta$  (poa): độ nhớt của dung môi

$\epsilon$ : hằng số điện môi

$u(\text{v.cm}^{-1})$ : cường độ điện trường hay gradient điện thế trong điện di.

Chuyển hệ đơn vị CGS ra von(volt) chúng ta được công thức:

$$\zeta = \frac{4 \pi \eta}{\epsilon u} \cdot \frac{h}{t} \cdot (300)^2 \quad (IV.16)$$

Ví dụ: Điện di hệ keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  trong nước thực hiện ở hiệu số điện thế giữa 2 điện cực là 30cm hết 20phút, cột nước dâng lên trong mao quản là 24mm. Hãy tính thế điện động của hạt keo?

Cho biết:  $\eta_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01 \text{ poa}$ ,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} = 81$

Giải:

$$u = \frac{150}{30} = 3 \text{ v.cm}^{-1}, h = 2,4 \text{ cm}, t = 20 \times 60 = 1200 \text{ s.}$$

Áp dụng công thức IV.16:

$$\zeta = \frac{4 \times 3,1416 \times 0,01}{81 \times 5} \cdot \frac{2,4}{1200} \cdot (300)^2 = 55,8 \text{ mV}$$

Việc sử dụng công thức IV.8 tuân theo một số điều kiện:

- Bề dày của lớp điện kép phải rất nhỏ so với kích thước hạt.
- Hạt không dẫn điện.

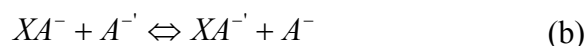
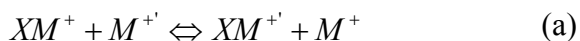


#### IV. Hấp phụ trao đổi ion.

##### 1. Khái niệm.

Sự hấp phụ trao đổi ion là sự trao đổi ion ở tầng khuếch tán của hạt keo với ion cùng dấu trong dung dịch.

Ký hiệu:  $XA^-$  và  $XM^+$  là các hạt keo,  $A^-$  và  $M^+$  là các ion trao đổi trong dung dịch, chúng ta mô tả sự hấp phụ trao đổi ion giữa chúng bằng các sơ đồ phản ứng sau:



Vật keo âm có khả năng hấp phụ trao đổi cation, keo dương có khả năng hấp phụ trao đổi amion, keo lưỡng tính là có khả năng trao đổi cả cation và anion.

Đặc điểm:

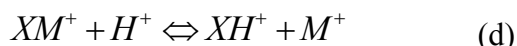
- Hấp phụ trao đổi ion có tính chất một phản ứng thuận nghịch. Sự chuyển dịch các cân bằng (a) và (b) phụ thuộc nhiều yếu tố như nồng độ, hoá trị, bán kính hydrat của ion, nhiệt độ.... Có thể vận dụng nguyên lý chuyển dịch cân bằng để giải thích chiều hướng của sự trao đổi.

Ví dụ: các cation  $Ca^{2+}$  và  $Na^+$  cùng có cấu hình electron của vỏ khí hiếm, nhưng ion  $Ca^{2+}$  có hoá trị cao hơn nên trạng thái cân bằng hấp phụ trao đổi:

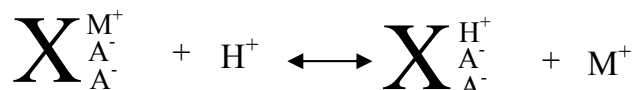


rất dễ chuyển dịch theo chiều thuận (đây là một cơ sở của biện pháp thêm vôi để cải tạo đất mặn thành đất có nhiều  $Ca^{2+}$  thích hợp cho cây trồng). Hiện tượng trên chứng tỏ tính trao đổi hấp phụ của  $Ca^{2+}$  mạnh hơn  $Na^+$ . Trường hợp cation trao đổi trong dung dịch, như  $M^+$  trong cân bằng (a), là các cation kim loại kiềm thổ thì tính trao đổi hấp phụ của chúng tăng dần như sau:  $Mg^{2+}$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Sr^{2+}$ ;  $Ba^{2+}$ , do bán kính hydrat của ion giảm dần, nên cường độ điện trường của chúng tăng dần.

- Quan hệ chặt chẽ với pH môi trường: Do linh độ lớn nên các ion  $H^+$  và  $OH^-$  được ưu tiên trong quá trình hấp phụ trao đổi:



Sự chuyển dịch các cân bằng (d) và (e) đều làm thay đổi pH của hệ. Vì vậy nói chung sự hấp phụ trao đổi ion phụ thuộc pH nhưng cũng làm biến đổi pH môi trường. Hiện tượng trên luôn xảy ra đối với keo lưỡng tính:



Có thể điều chỉnh môi trường đến 1 giá trị pH sao cho sự trao đổi cation và amion của keo lưỡng tính bằng nhau. Điện tích bề mặt hạt keo lúc này được trung hoà, giá trị pH đó gọi là điểm đẳng điện của keo. Ví dụ: điểm đẳng điện của keo  $Al(OH)_3$  là  $pH = 8,1$ ; của  $Fe(OH)_3$  là  $pH = 7,1$ .

Ở những giá trị pH thấp hơn điểm đẳng điện, bề mặt hạt tích điện dương, nên keo lưỡng tính ưu tiên trao đổi anion, sự trao đổi cation bị hạn chế. Ở những giá trị pH cao hơn

điểm đẳng điện, bề mặt hạt mang điện âm, nên keo lưỡng tính ưu tiên trao đổi cation, sự trao đổi anion bị hạn chế.

## 2. Nhựa trao đổi.

Các chất chỉ có khả năng trao đổi cation được gọi là cationit, các chất chỉ có khả năng trao đổi anion được gọi anionit, các chất có khả năng trao đổi cả cation và anion được gọi là chất trao đổi lưỡng tính hoặc ionit lưỡng tính. Tên gọi chung các loại chất đó là ionit. Ionit cũng có trong tự nhiên như khoáng alumosilicat, các polyme hữu cơ ion hóa trong đất...

Ngày nay ionit thường được tổng hợp dưới dạng nhựa tổng hợp hoặc nhựa trao đổi. Đó là các polyme hữu cơ (tổng hợp từ những monome) cấu tạo mạng không gian; chứa nhiều nhóm chức sinh ion, nên thuộc loại chất điện ly cao phân tử. Ưu điểm của nhựa trao đổi: thành phần đơn giản định trước được, không tan trong nước, có tính bền cơ học, bền hoá học và có dung lượng trao đổi cao.

Dung lượng trao đổi tính bằng số mili đương lượng gam ion bị tách khỏi 1g ionit khô. Đó là một thông số đặc trưng quan trọng cho chất trao đổi ion, do nó cho biết số nhóm chức tối đa mà ionit đó có.

Nhựa cationit thường chứa các nhóm hoạt động là nhóm sunfonic – SO<sub>3</sub>H, nhóm cacboxylic – COOH, nhóm – OH (phenol)...

Nhựa anionit thường chứa các nhóm hoạt động là nhóm amin bậc một – NH<sub>2</sub>, nhóm amin bậc hai = NH, nhóm amin bậc ba ≡ N...

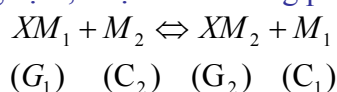
Nhựa ionit lưỡng tính bao gồm cả 2 loại nhóm chức trên, nó thuộc loại polyme đa điện tích.

Gốc hydrocacbon trong các loại nhựa trao đổi có thể là mạch hở, mạch vòng thơm. Các loại nhựa trao đổi không chỉ tách được các cation và anion vô cơ, mà cả các hợp chất hữu cơ phân cực hoặc ion hoá.

Nhựa trao đổi được dùng nhiều trong phân tích sắc ký để tách các nguyên tố đất hiếm tách các sản phẩm trong phân huỷ phóng xạ, tách các axit amin, các hợp chất hữu cơ có hoạt tính sinh học, các vitamin... Trong đời sống nhựa trao đổi sử dụng để khử muối cứng, để tách các chất độc hại sinh học ra khỏi nước thải.

## 3. Nhiệt động học về hấp phụ trao đổi ion

Theo nhiệt động học thì hấp phụ trao đổi ion là một phản ứng hóa học. Sự trao đổi ion giữa ionit XM<sub>1</sub> với M<sub>2</sub> trong dung dịch, được mô tả bằng phản ứng sau:



Ở đây: G<sub>1</sub> và G<sub>2</sub> là độ hấp phụ của ionit đối với ion M<sub>1</sub> và với ion M<sub>2</sub>, C<sub>1</sub> và C<sub>2</sub> là các nồng độ của ion M<sub>1</sub> và của ion M<sub>2</sub> trong dung dịch.

Biểu thức quan hệ giữa độ hấp thụ (G) của ionit với nồng độ ion trao đổi (C) trong dung dịch khi phản ứng ở trạng thái cân bằng và hoá trị (z) các ion đó, đã được thiết lập, có thể gọi là phương trình hấp phụ trao đổi:

$$\frac{G_1^{1/z_1}}{G_2^{1/z_2}} = K \frac{C_1^{1/z_1}}{C_2^{1/z_2}} \quad (IV.9)$$

z<sub>1</sub> và z<sub>2</sub> là hoá trị lần lượt của M<sub>1</sub> và M<sub>2</sub>

K là hằng số cân bằng đối với 1 ionit xác định và 1 dung dịch xác định (về ion trao đổi và nồng độ của nó) ở một nhiệt độ không đổi.

Thường gọi K là hệ số chọn lọc, nó cho thấy sự khác nhau tương đối về ái lực hoá học của các ion  $M_2$  và  $M_1$  đối với ionit. Tính trao đổi hấp phụ của ion trao đổi trong dung dịch càng mạnh thì hệ số chọn lọc càng lớn.

Phương trình (IV.9) áp dụng với dung dịch loãng và ion trao đổi trong dung dịch không tạo thành phức chất với nhóm chức của ionit. Phương trình IV.9 là một dạng của phương trình Nicônski (Nikolski)

Hiện nay người ta hay dùng cationit để khử nước cứng, ví dụ nước chứa nhiều ion  $Ca^{2+}$ . Cơ sở của phương pháp là phản ứng (c), do ion  $Ca^{2+}$  có khả năng trao đổi hấp phụ mạnh hơn so với ion  $Na^+$ . Sau quá trình có thể phục hồi cationit ban đầu theo phản ứng:



bằng dung dịch NaCl đậm đặc.

### CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 4

1. Phân biệt các hiện tượng điện di và điện thẩm.
2. Cấu tạo của hạt keo ghét lưu? Đặc điểm cấu tạo tầng khuếch tán của hạt keo? Vẽ sơ đồ cấu tạo hạt keo AgI, điều chế từ AgNO<sub>3</sub> và KI (các trường hợp dư AgNO<sub>3</sub> và dư KI), hạt keo Fe(OH)<sub>3</sub> từ sự phân tán hệ thô Fe(OH)<sub>3</sub> bằng FeCl<sub>3</sub> và sự thủy phân FeCl<sub>3</sub> trong nước sôi.
3. Đặc điểm cấu tạo lớp điện kép theo thuyết Helmholtz và thuyết Gouy – Chapman? Công thức tính điện thế bề mặt theo thuyết Gouy – Chapman? Ảnh hưởng của lực ion đến điện thế bề mặt.
4. Hiện tượng đối dấu điện tích và điện thế bề mặt theo thuyết Stec?
5. Các điện thế của bề mặt hạt keo? Ảnh hưởng của lực ion đến thế điện động và ảnh hưởng của thế điện động đến tính bền của hệ keo?
6. Công thức tính thế điện động của hạt keo theo phương pháp điện di?
7. Sự hấp phụ trao đổi và đặc điểm? Keo lưỡng tính và điểm đẳng điện của keo lưỡng tính?
8. Phân biệt: cationit, anionit, ionit? Đặc điểm cấu tạo và tính chất các loại nhựa trao đổi? Dung lượng trao đổi? Ý nghĩa?
9. Quan hệ giữa độ hấp phụ với nồng độ và hoá trị của ion trong hệ khi có cân bằng hấp phụ trao đổi ion (theo nhiệt động học)? Ý nghĩa của hệ số chọn lọc.
10. Viết công thức cấu tạo hạt keo tạo thành sau khi trộn 100ml dung dịch AgNO<sub>3</sub> 0,001M với.
  - a/ 80ml dung dịch KI 0,0015M
  - b/ 80ml dung dịch KI 0,001M
11. Điện thẩm thấu của hệ keo Fe(OH)<sub>3</sub> tiến hành với hiệu số điện thế giữa 2 điện cực là 175V, khoảng cách giữa 2 điện cực là 34cm. Các hạt keo đã chuyển về cực âm được một đoạn 28mm hết 26 phút 16 giây.
  - a/ Tính thế điện động của hạt keo? Biết:  $\epsilon_{H_2O} = 81, \eta_{H_2O} = 0,01 \text{ poa}$
  - b/ Cho biết dấu điện tích của hạt keo?
 

Trả lời: 48mV.
12. Thế điện động của hạt keo theo điện di là 50mV, gradien điện thế đã sử dụng là 6Vcm<sup>-1</sup>. Tính tốc độ của hiện tượng điện di? Biết:  $\epsilon_{H_2O} = 81, \eta_{H_2O} = 0,01 \text{ poa}$ 

Trả lời: 0,00215cm.s<sup>-1</sup>

## CHƯƠNG V TÍNH BỀN CỦA CÁC HỆ KEO VÀ SỰ KEO TỤ

Tính bền và tính keo tụ hoặc tính đông tụ là những tính chất cơ bản của các hệ keo. Các tính chất đó gắn liền với tính siêu vi dị thể và tính chất của bề mặt các hạt, từ mối liên hệ giữa bề mặt hạt keo với môi trường và với các yếu tố bên ngoài khác.

Cần thiết phải hiểu được yếu tố chủ yếu quyết định tính bền, nguyên tắc keo tụ, cơ chế tác dụng của các yếu tố làm bền hoặc gây động tụ... Nghiên cứu các tính chất đó giúp chúng ta điều khiển hệ để sử dụng hệ có hiệu quả.

### I. Tính bền của các hệ keo.

#### 1. Lý thuyết về tính bền.

Tính bền của hệ phân tán gắn liền với tính phân tán của hệ. Thời gian mà hạt phân bố đồng đều trong hệ càng dài thì tính bền của hệ càng cao.

Trái với tính bền là tính keo tụ hoặc đông tụ đó là tính kết dính, tính tập hợp đông vón và sa lắng. Khi xảy ra keo tụ là lúc tính bền của hệ biến mất, tính phân tán không còn. Kết quả là dung dịch keo tách thành 2 pha rõ rệt: pha keo tụ chỉ gồm các hạt của chất phân tán và pha lỏng chỉ gồm môi trường phân tán.

#### 2. Tính bền động học và tính bền nhiệt động học

Căn cứ vào tính phân tán và tính kết dính, tính bền của hệ có 2 loại là tính bền động học và tính bền nhiệt động học.

*Tính bền động học hay tính bền phân bố: là khả năng chống lại sự sa lắng của hạt.*

Các hạt keo có chuyển động nhiệt, tính chất này chống lại sự sa lắng của hạt. Ký hiệu  $\varphi$  là đại lượng đặc trưng cho tính bền phân bố, thì  $\varphi$  tỷ lệ nghịch với tốc độ sa lắng của hạt (xem công thức I.6):

$$\varphi = \frac{1}{v} = \frac{k}{r^2} = \frac{h}{t} \tag{V.1}$$

v: tốc độ sa lắng

r: bán kính hạt phân tán

h: độ cao mà hạt sa lắng được trong thời gian t

k: hằng số đối số một hệ phân tán xác định, ở nhiệt độ không đổi

Vậy:

- Tính bền động học tỷ lệ nghịch với kích thước hạt phân tán. Kích thước hạt càng lớn, tính bền động học của hạt càng nhỏ.

- Tính bền động học cho biết thời gian sa lắng ( $\varphi$ ) của hạt. Đó là thời gian để hạt sa lắng được 1cm. Thời gian sa lắng càng dài thì tính bền động học càng cao – xem bảng V.1.

Bảng V.1: Thời gian sa lắng của các hạt SiO<sub>2</sub> (khối lượng riêng 2,7gcm<sup>-3</sup>) trong nước ( $\eta=0,0115$ poa, khối lượng riêng 1g.cm<sup>-3</sup>).

Bán kính hạt r (cm)	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>
Tốc độ sa lắng (cm. s <sup>-1</sup> )	3,2. 10 <sup>-2</sup>	3,2. 10 <sup>-4</sup>	3,2. 10 <sup>-6</sup>	3,2. 10 <sup>-8</sup>	3,2. 10 <sup>-10</sup>
Thời gian sa lắng	31 giây	52 phút	86,6 giờ	360 ngày	Hàng chục năm

*Tính bền nhiệt động học hay tính bền tập hợp:* Là khả năng chống lại sự tập hợp của hạt.

Các hạt phân tán có khuynh hướng kết dính nhằm giảm năng lượng bề mặt của hệ. Do đó tính bền tập hợp gắn liền với tính chất bề mặt của hạt. Các yếu tố tăng cường khả năng chống lại sự kết dính đều có tác dụng làm tăng tính bền cho hệ.

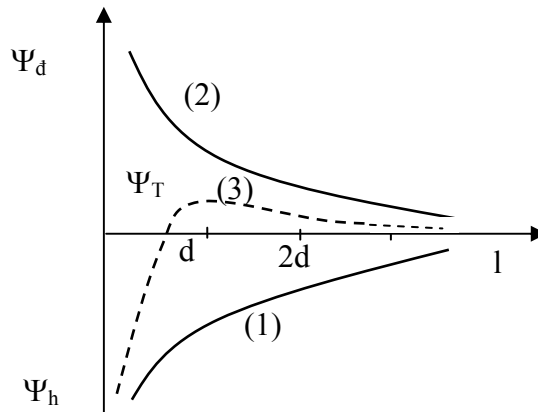
Tính bền động học và tính bền nhiệt động học mâu thuẫn với nhau: kích thước các hạt càng nhỏ thì tính bền động học càng lớn nhưng tính bền nhiệt động học của hệ càng kém.

Về mặt động học các hệ keo ghét lưu tương đối có tính bền sa lắng (hoặc tính bền động học), nhưng về mặt nhiệt động thì các hệ có tính bền tập hợp rất thấp. Các hệ keo ưa lưu có tính bền động học và tính bền nhiệt động học cao.

**3. Thế hút, thế đẩy giữa các hạt.**

Thực tế không phải chỉ có kích thước hạt là yếu tố quyết định khả năng phân tán của hạt mà trạng thái bề mặt các hạt có vai trò lớn đến tính bền của hệ. Trong đó trạng thái điện tích bề mặt, điện thế bề mặt có ý nghĩa rất lớn đến sự tương tác giữa các hạt.

Thế hút và thế đẩy giữa các hạt làm cho tính bền động học và tính bền nhiệt động học tuy mâu thuẫn nhưng có nhiều điểm thống nhất, bởi vì sớm muộn thì các hạt đều sa lắng. Tương quan giữa thế hút và thế đẩy cho phép đánh giá trạng thái của hệ.



Hình V.1: Đường cong thế hút (1), thế đẩy (2) và thế tổng hợp (3) biến đổi theo khoảng cách giữa các hạt (l)

*Thế hút.*

Một cách gần đúng người ta coi thế hút  $\Psi_h$  của 1 hạt keo là tổng lực hút của các phân tử tạo nên hạt. Do đó thế hút giữa các hạt có dấu âm, độc lập với chất điện ly của môi trường. Thế hút xuất hiện ngay từ khi các hạt còn ở xa nhau (trong 1 phạm vi xác định) tăng dần theo hàm lũy thừa của khoảng cách l giữa 2 hạt:

$$\psi_h = -\frac{A}{l^n} \tag{V.2}$$

Ở đây A là hằng số của thế hút, n là các số nguyên dương chẳng hạn khi  $l = 10^{-4}$  thì  $n = 2$ , khi l từ  $4 \cdot 10^{-4}$  đến  $5 \cdot 10^{-4}$  cm thì  $n = 3$ , khi l tăng lên nữa thì  $n = 6$ .

*Thế đẩy.*

Khi các hạt keo mang điện cùng dấu sẽ đẩy nhau có bản chất của lực Culông. Thế đẩy có dấu dương, xuất hiện khi các hạt gần nhau, đặc biệt khi có sự chòem lên nhau của 2 lớp điện kép (trong tầng khuếch tán). Thế đẩy  $\Psi_d$  phụ thuộc vào điện thế bề mặt  $\phi_0$  của hạt (trong đó

có thế điện động), vào lực ion của dung dịch và  $\Psi_d$  giảm theo hàm mũ của khoảng cách giữa các hạt:

$$\psi_d = \frac{\epsilon r}{2} \varphi_0^2 \ln(1 + e^{-\frac{l}{d}}) \quad (V.3)$$

ở đây: r là bán kính của hạt, d là bề dày lớp điện kép, l là khoảng cách tính từ tâm giữa 2 hạt.

Trạng thái phân tán hay đông tụ giữa các hạt là sự phản ánh quan hệ giữa thế  $\Psi_h$  và thế đẩy  $\Psi_d$  được diễn tả bởi thế tổng hợp  $\Psi_T$  của 2 thế nêu trên:

$$\Psi_T = \Psi_h + \Psi_d \quad (V.4)$$

Thế tổng hợp được tạo nên bằng cách lấy tổng hình học của các tung độ tại mỗi giá trị của hoành độ .

Điều quan trọng là ở khoảng cách giữa 2 hạt cỡ bề dày lớp điện kép (d) thì thế tổng hợp đạt giá trị cực đại và dương, nghĩa là tại đó  $\Psi_T$  có bước nhảy (trung tự hàng rào năng lượng của phản ứng hoá học). Nếu các hạt gần nhau hơn ( $l < d$ ) thì thế tổng hợp giảm xuống và sự keo tụ xảy ra, nhưng nếu chúng không đến gần nhau ( $l > d$ ) thì không xảy ra sự keo tụ và hệ ở trạng thái bền.

Công thức V.3 cho thấy: nếu thế bề mặt  $\varphi_0$  càng lớn thì cực đại của  $\Psi_T$  càng cao, ở đó lực đẩy chiếm ưu thế, hạt càng ít có khả năng kết dính hoặc tập hợp với nhau.

Ở một điều kiện xác định, điện thế  $\zeta$  (trong bề mặt  $\varphi_0$ ) càng lớn thì thế đẩy  $\Psi_d$  càng lớn, thế hút  $\Psi_h$  không đổi, thì thế tổng hợp càng lớn, tính tập hợp và sa lắng của hạt càng kém, tính bền của hệ keo càng tăng.

Khái niệm về lực hút phân tử và lực đẩy tĩnh điện là cơ sở lý thuyết về sự bền vững và sự keo tụ các hệ keo.

Thực tế mức độ ưa nước và trạng thái cấu trúc cơ học ở bề mặt hạt ảnh hưởng nhiều đến tính bền của hệ. Tính ưa dung môi có vai trò quyết định đối với tính bền của các dung dịch cao phân tử (hệ ưa lưu), còn tính không đồng nhất ở bề mặt có nhiều điểm gồ gề, lõm lõm... cũng dễ tạo nên cơ hội kết dính về hoá lý hoặc cơ học giữa chúng. Các yếu tố này có vai trò lớn trong sự tạo cấu thể của hệ. Bề mặt hạt mang điện (đặc trưng bằng điện thế  $\zeta$ ) có vai trò chủ yếu quyết định tính bền của hệ keo ghét lưu.

## II. Sự keo tụ

Khi các yếu tố làm bền không có hoặc bị mất đi, hệ keo bị keo tụ. Các hệ keo có thể keo tụ dưới tác dụng của nhiều yếu tố như: thời gian, thay đổi nồng độ hạt phân tán, thay đổi nhiệt độ, tác dụng cơ học, chất điện ly... Ở đây chỉ nghiên cứu sự keo tụ bằng chất điện ly, vì điều đó có ý nghĩa lý thuyết và thực tế quan trọng.

### 1. Keo tụ keo ghét lưu bằng chất điện ly.

Đối với một hệ keo xác định (kích thước hạt, khoảng cách giữa các hạt) ở nhiệt độ không đổi thì lực hút không đổi, nếu thay đổi lực ion của dung dịch sẽ làm thay đổi bề dày lớp điện kép, thay đổi thế điện động  $\zeta$ , sẽ thay đổi lực đẩy của hạt, ảnh hưởng trực tiếp đến tính bền của hệ.

#### *Nguyên tắc*

Khi tăng nồng độ hoặc hoá trị của ion trong dung dịch, sẽ làm giảm bề dày lớp điện kép, làm giảm điện thế  $\zeta$  của hạt. Khi thế điện động giảm đến cực tiểu<sup>(3)</sup> hoặc khi  $\zeta \rightarrow 0$  thì lực

<sup>(3)</sup> : Thông thường khi thế điện động khoảng 30mV thì keo đã bắt đầu đông tụ.

đầy của hạt giảm đến cực tiểu, lực hút trội trong sự keo tụ sẽ xảy ra. Các hạt sẽ sa lắng độc thân, nhưng thường kết dính, tập hợp lại và sa lắng.

Các quy tắc keo tụ bằng chất điện ly.

- Ion gây keo tụ có điện tích ngược dấu với ion keo.
- Ngưỡng keo tụ tỷ lệ nghịch với hoá trị của ion gây keo tụ.

Ngưỡng keo tụ ( $C_n$ ) của chất điện ly đối với sự keo tụ là nồng độ tối thiểu của chất điện ly cần có trong hệ keo để hiện tượng keo tụ bắt đầu xuất hiện:

$$C_n = \frac{C.V_d}{V_k + V_d} \quad (V.5)$$

C: nồng độ (mol/l, mmol/l) dung dịch điện ly

$V_k$  và  $V_d$ : các thể tích hệ keo và thể tích dung dịch điện ly

Ví dụ: để bắt đầu xảy ra keo tụ 100ml hệ keo  $As_2S_3$  cần 42,86ml dung dịch  $NaNO_3$  1M hoặc 20ml dung dịch  $MgCl_2$  0,15M. Tính ngưỡng keo tụ mỗi trường hợp?

Giải:

Áp dụng công thức V.5.

Ngưỡng keo tụ của  $NaNO_3$ :

$$C_n = \frac{1 \times 42,86}{100 + 42,86} = 0,3 \text{ mol.l}^{-1} = 300 \text{ mM.l}^{-1}$$

Ngưỡng keo tụ của  $MgCl_2$ :

$$C_n = \frac{0,15 \times 20}{100 + 20} = 0,25 \text{ mol.l}^{-1} = 25 \text{ mM.l}^{-1}$$

Quy tắc Sundze – Hacdri (Schulze – Hardy): Ngưỡng keo tụ tỷ lệ nghịch với hoá trị lũy thừa 6 của ion gây keo tụ:

$$C_n = \frac{k}{z_i^6} \quad (V.6)$$

k: hằng số

$z_i$ : hoá trị ion gây keo tụ

Nếu gọi ngưỡng keo tụ của các ion hoá trị I, II, III lần lượt là  $C_{(I)}$ ,  $C_{(II)}$ ,  $C_{(III)}$  thì quan hệ giữa chúng là:

$$\begin{aligned} C_{(I)} : C_{(II)} : C_{(III)} &= 1 : \frac{1}{2^6} : \frac{1}{3^6} = 1 : 0,016 : 0,0013 \\ &= 769 : 12 : 1 \end{aligned}$$

Nghĩa là theo quy tắc đó: tác động gây keo tụ của ion hoá trị III mạnh hơn hàng chục lần ion hoá trị II và hàng trăm lần so với ion hoá trị I.



Bảng V.2: Ngưỡng keo tụ  $C_n$  đối với keo âm  $As_2S_3$  bởi các cation và với keo dương  $Fe(OH)_3$  bởi các anion.

Chất điện ly	Đối với keo $As_2S_3$		Chất điện ly	Đối với keo $Fe(OH)_3$	
	$C_n$	$C_n$ trung bình		$C_n$	$C_n$ trung bình
LiCl NaCl KCl KNO <sub>3</sub>	58 51 49,5 50	52	NaCl KCl $\frac{1}{2}$ BaCl <sub>2</sub> KBr KI	9,25 9,00 9,65 12,50 16,00	11,3
MgCl <sub>2</sub> MgSO <sub>4</sub> CaCl <sub>2</sub> BaCl <sub>2</sub>	0,72 0,81 0,65 0,69	0,72	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> MnSO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	0,205 0,22 0,195	1,207
AlCl <sub>3</sub> Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> $\frac{1}{2}$ Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,093 0,095 0,096 0,08	0,091			

Đối với ion gây keo tụ cùng hoá trị, ion nào hydrat hoá càng mạnh (bán kính hydrat càng lớn) cường độ điện trường của nó càng nhỏ, tác dụng gây keo tụ của nó càng kém. Đối với các ion kim loại kiềm, tác dụng gây keo tụ của chúng tăng dần như sau:



do bán kính hydrat của ion giảm dần theo dãy đó.

Ví dụ: các hệ keo âm  $As_2S_3$ , AgI bị keo tụ bởi các ion  $Na^+$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Al^{3+}$ ;..., và các hệ keo dương  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  bị keo tụ bởi các ion  $Cl^-$ ;  $SO_4^{2-}$ ; ...ngưỡng keo tụ của các ion  $Na^+$ ;  $Ca^{2+}$ ;  $Al^{3+}$ ;... đối với keo âm  $As_2S_3$ , AgI và của các ion  $Cl^-$ ;  $SO_4^{2-}$ ;...đối với keo dương  $Fe(OH)_3$ ,  $Al(OH)_3$  được nêu ở bảng V.2 và bảng V.3.

Các quy tắc trên chỉ phù hợp với các ion vô cơ không phản ứng hoá học với hạt keo, còn các ion hữu cơ không thuộc các quy tắc trên. Đối với hệ keo của cùng một chất phân tán nhưng khác nhau về nồng độ, về cách điều chế thì ngưỡng keo tụ có thể khác nhau. Cần được chuẩn hoá không chỉ nồng độ, kích thước hạt, cấp hạt... mà cả cách thêm dần dung dịch điện ly gây keo tụ, tốc độ khuấy; lắc, thì giá trị  $C_n$  mới ổn định.

Bảng V.3: ngưỡng keo tụ  $C_n$  đối với keo âm AgI bởi các cation và đối với keo dương Al(OH)<sub>3</sub> bởi các anion

Chất điện ly	Đối với keo AgI		Chất điện ly	Đối với keo Al(OH) <sub>3</sub>	
	$C_n$	$C_n$ trung bình		$C_n$	$C_n$ trung bình
LiNO <sub>3</sub> Na NO <sub>3</sub> K NO <sub>3</sub>	165 140 136	147	NaCl KCl	43,5 46	45
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CaCl <sub>2</sub> Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,6 2,4 2,26	2,42	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> K <sub>2</sub> CrO <sub>4</sub>	0,3 0,63 0,69	0,51
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	0,067 0,064	0.068	K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] K <sub>4</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0,08 0,053	0,08 0,053

**2. Hiện tượng bất thường khi keo tụ bằng chất điện ly.**

Thông thường thì sự keo tụ xảy ra như sau: tăng nồng độ chất điện ly đến ngưỡng keo tụ thì sự keo tụ bắt đầu xảy ra. Tiếp tục tăng nồng độ chất điện ly thì sự keo tụ cũng tiếp tục cho tới khi keo tụ hoàn toàn. Điều đó thường xảy ra khi keo tụ bằng các ion hóa trị thấp.

Khi làm đông tụ keo bằng chất điện ly chứa ion gây keo tụ hóa trị cao (ví dụ: Al<sup>3+</sup>, Fe<sup>3+</sup>...) có thể gặp một hiện tượng khác như sau: sau khi làm keo tụ hoàn toàn, nếu tiếp tục thêm chất điện ly vào thì các hạt keo vốn đã đông tụ sẽ lại phân tán, trở thành một hệ keo mới mà hạt có điện tích ngược dấu với hạt keo ban đầu. Nếu lại tiếp tục thêm chất điện ly vào thì hệ keo mới lại đông tụ. Hiện tượng đó gọi là sự keo tụ bất thường: các vùng keo tụ xen kẽ với các vùng phân tán (trạng thái bền).

Ví dụ sự keo tụ son âm P<sub>t</sub> bằng sự tăng dần nồng độ FeCl<sub>3</sub> có thể diễn ra như sau – xem bảng V.4:

Khi thêm 0,0835mmol FeCl<sub>3</sub> vào 1 lít son âm P<sub>t</sub> thì keo tụ hoàn toàn, nhưng tăng nồng độ FeCl<sub>3</sub> đến 0,3333mmol.l<sup>-1</sup> và lớn hơn nữa thì phần keo tụ lại phân tán thành son mới với hạt keo dương P<sub>t</sub>, nghĩa là hạt keo đã đổi dấu. Điều này có thể giải thích như sau: son âm P<sub>t</sub> đã bị trung hòa điện (bởi ion gây keo tụ Fe<sup>3+</sup>) tạo ra vùng keo tụ thứ 1, sau đó hạt ấy đã hấp phụ đặc biệt đối với ion Fe<sup>3+</sup> dư thành hạt mang điện dương, điện thế ζ lại tăng, hạt keo được phân tán trở lại và ion gây keo tụ bây giờ là ion Cl<sup>-</sup>. Sự tiếp tục thêm FeCl<sub>3</sub> tới nồng độ 16,33mmol.l<sup>-1</sup> làm cho keo dương P<sub>t</sub> lại đông tụ lần thứ 2 (bởi ion Cl<sup>-</sup>).

Bảng V.4: Sự keo tụ của son âm P<sub>t</sub> bằng FeCl<sub>3</sub>.

Nồng độ FeCl <sub>3</sub> (mM.l <sup>-1</sup> )	Sự keo tụ	Dấu điện tích hạt keo
0,0208	không keo tụ	âm
0,0557	không keo tụ	âm
0,0835	keo tụ hoàn toàn	không tích điện
0,2222	keo tụ hoàn toàn	không tích điện
0,3333	không keo tụ	dương
6,667	không keo tụ	dương
16,33	keo tụ hoàn toàn	không tích điện

Các ion hóa trị thấp ít thấy có trường hợp gây nên sự keo tụ bất thường, vì khả năng bị hấp phụ đặc biệt của chúng khó xảy ra.

**3. Sự keo tụ keo ghét lưu bằng hỗn hợp chất điện ly.**

Về nguyên tắc chung, thì sự keo tụ ở đây cũng theo các quy tắc trên, nhưng hiện tượng xảy ra phức tạp hơn. Ngoài tác dụng tương hỗ giữa hạt keo và ion gây keo tụ còn có tương tác giữa các chất điện ly với nhau.

Đối với một hệ keo xác định, mỗi chất điện ly gây keo tụ có một ngưỡng keo tụ riêng biệt. Nếu dùng hỗn hợp của các chất điện ly gây keo tụ thì có 3 trường hợp khác nhau về ngưỡng keo tụ tổng hợp như sau:

*Tác dụng cộng tính của các ion gây keo tụ.*

Ở đây các ion gây keo tụ độc lập với nhau, không ảnh hưởng lẫn nhau. Đó là các ion giống nhau hoặc gần giống nhau (về điện tích, về bán kính hydrat của ion) như: Na<sup>+</sup> với K<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup> và Ca<sup>2+</sup>, Cl<sup>-</sup> và Br<sup>-</sup>... Do đó ngưỡng keo tụ tổng hợp C<sub>n</sub> bằng tổng các ngưỡng keo tụ C<sub>i</sub> của mỗi chất điện ly với tỷ lệ đã sử dụng trong tổ hợp:

$$C_n = \frac{1}{2}C_1 + \frac{1}{2}C_2 = \frac{1}{3}C_1 + \frac{2}{3}C_2 = \dots$$

C<sub>1</sub> và C<sub>2</sub>: ngưỡng tụ của chất điện ly 1 và 2 khi gây keo tụ riêng.

*Tác dụng giảm khả năng gây keo tụ của các ion.*

Ở đây sẽ gặp các ion gây keo tụ có tính chất khác nhau (về hoá trị, về bán kính hydrat), chúng làm yếu khả năng gây đông tụ keo hay chúng đối kháng nhau. Ví dụ: sự đối kháng giữa Li<sup>+</sup> và Mg<sup>2+</sup>, giữa Li<sup>+</sup> và Ba<sup>2+</sup>. Do đó ngưỡng keo tụ tổng hợp C<sub>n</sub> lớn hơn ngưỡng keo tụ C<sub>i</sub> của mỗi chất điện ly với tỷ lệ đã sử dụng trong hỗn hợp.

$$C_n > \frac{1}{2}C_1 + \frac{1}{2}C_2; \quad C_n > \frac{1}{3}C_1 + \frac{2}{3}C_2 \dots$$

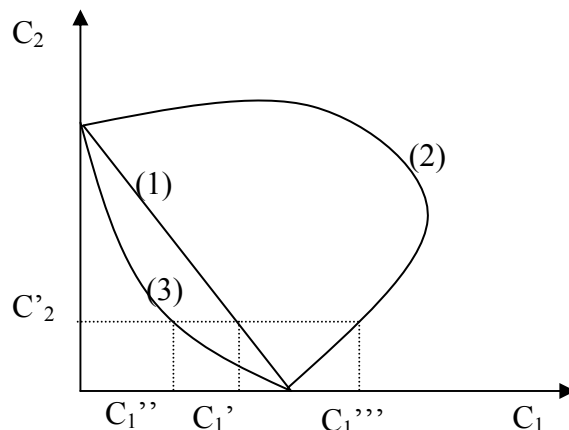
Ví dụ: Để gây keo tụ keo âm As<sub>2</sub>S<sub>3</sub> người ta đã có ngưỡng keo tụ của LiCl là C<sub>1</sub>, của BaCl<sub>2</sub> là C<sub>2</sub>, của MgCl<sub>2</sub> là C<sub>3</sub>. Nếu trộn LiCl và BaCl<sub>2</sub> cùng gây keo tụ keo âm As<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, hay trộn LiCl và MgCl<sub>2</sub> cũng làm keo tụ keo đó, thì ngưỡng keo tụ tổng hợp C<sub>n</sub> trong trường hợp thứ nhất và C'<sub>n</sub> trong trường hợp thứ 2 là:

$$C_n = \frac{1}{4}C_1 + 1,3C_2, \quad C'_n = \frac{1}{4}C_1 + 2C_3$$

*Tác dụng tăng cường khả năng gây keo tụ của các chất điện ly.*

Trường hợp này ít xảy ra giữa các ion vô cơ đơn giản, thường thấy xuất hiện với các ion phức, đặc biệt là hợp chất hữu cơ đa điện tích có mạch lớn. Có thể tính kỹ nước của gốc

hydrocacbon lớn và kém phân cực đã gây nên hiện tượng này. Chút ít hợp chất hữu cơ đã tăng cường khả năng gây keo tụ cho các ion vô cơ, bằng cách làm cho tính kỵ nước ở bề mặt hạt keo tăng lên. Do đó hạt keo dễ đông tụ. Ngưỡng keo tụ tổng hợp  $C_n$  ở đây nhỏ hơn tổng các ngưỡng keo riêng với tỷ lệ đã dùng trong tổ hợp.



Hình V.2: ngưỡng keo tụ tổng hợp  $C_n$  đối với 2 chất điện ly gây keo tụ cộng tính (1), đối kháng (2) và tăng cường (3)

$$C_n < \frac{1}{2}C_1 + \frac{1}{2}C_2 \dots$$

Có thể thấy ngưỡng keo tụ tổng hợp  $C_n$  trong sự keo tụ bằng hỗn hợp các chất điện ly ở hình V.2. Trục tung là ngưỡng keo tụ của chất điện ly 2, trục hoành là ngưỡng keo tụ của chất điện ly 1. Nếu trộn 2 chất điện ly đó để cùng gây keo tụ đối với một dung dịch keo xác định, nếu lấy một lượng  $C'_2$  cố định của chất 2 để trộn với chất 1 thì:

- Trường hợp cộng tính:  $C_n = C'_2 + C'_1$
- Trường hợp đối kháng:  $C'_n = C'_2 + C'''_1 > C_n$
- Trường hợp tăng cường:  $C'_n = C'_2 + C''_1 < C_n$

Khi ion gây keo tụ có hoá trị cao hoặc ion hoạt động bề mặt có thể gây ra sự đổi dấu điện tích bề mặt hạt keo, do đó đổi dấu điện thế  $\zeta$ , tạo nên các vùng bền, vùng đông tụ xen kẽ nhau khi tăng dần chất điện ly gây keo tụ (là sự keo tụ bất thường).

#### 4. Sự keo tụ tương hỗ.

Sự keo tụ tương hỗ ở đây bao gồm sự keo tụ một hệ keo bằng một hệ keo có điện tích trái dấu hoặc một hệ keo ưa lưu hoặc một dung dịch chất bán keo.

Hai keo trái dấu: trộn 2 hệ keo có điện tích trái dấu có thể tạo nên sự keo tụ. Chính tương tác tính điện giữa chúng làm cho 2 keo trái dấu tập hợp và sa lắng nhanh hơn.

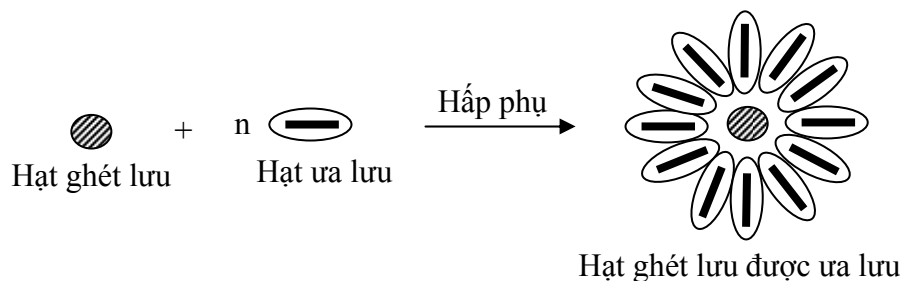
Chẳng hạn trộn keo dương  $Fe(OH)_3$  bền với keo âm  $As_2S_3$  bền với một tỷ lệ thích hợp thì sẽ keo tụ cả 2 keo. Khi lượng chứa của 1 trong 2 chất keo quá lớn có thể tạo nên sự keo tụ bất thường.

Nước phù sa (gồm các hạt keo hoặc hạt thô mang điện âm) được làm trong bởi phèn nhôm  $Al_2(SO_4)_3 \cdot K_2SO_4 \cdot 24H_2O$  (tạo ra hạt keo dương). Đó cũng là sự keo tụ tương hỗ.

*Giữa keo ưa lưu và keo ghét lưu*

Hệ keo ghét lưu kém bền. Hệ keo ưa lưu bền

Nếu cho một lượng keo ưa lưu không quá ít vào keo ghét lưu thì tính bền của keo ghét lưu được tăng cường. Ở đây các hạt keo ghét lưu hấp phụ các hạt ưa lưu bao quanh nó. Hạt ghét lưu được ưa lưu hoá, tính bền của nó tăng - xem hình V.4.

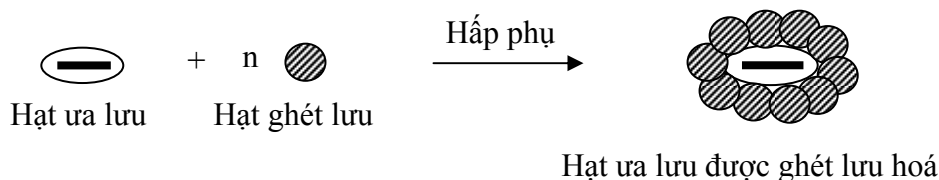


HìnhV.3: Sơ đồ về cơ chế bảo vệ keo ghét lưu bằng keo ưa lưu

Tác dụng làm tăng tính bền cho keo ghét lưu bằng keo ưa lưu được gọi là tác dụng bảo vệ của keo ưa lưu. Nhờ hiện tượng trên mà nhiều hạt vô cơ vốn rất khó phân bố trong cơ thể sinh vật (như các hợp chất  $Fe^{3+}$ ,  $PO_4^{3-}$ ...) nhờ các chất hữu cơ (thường là protit) “bảo vệ” mà chúng đã xâm nhập, phân bố được trong cơ thể sinh vật. Nhiều hạt sét, hạt keo đất... cũng được các hợp chất hữu cơ thích hợp “bảo vệ” để không bị kết tủa, mà không bị phân tán trong các môi trường lỏng.

Tác dụng bảo vệ của chất cao phân tử là ở chỗ được ưa lưu nghĩa là tạo điều kiện cho hạt sonvát hóa nhưng cũng có thể giữ cho thế điện động cao hoặc cản trở không cho các hạt lại gần nhau đến khoảng cách mà lực hút tác dụng mạnh. Cuối cùng cũng có thể vì chuyển động nhiệt của các phân tử chất cao phân tử lớn và sự đẩy nhau giữa chúng mạnh nên hạt keo khó lại gần nhau. Do đó mà hệ thêm bền vững.

Keo đã được bảo vệ có thể sấy khô và sau đó lại có thể hòa tan vào dung môi cũ thành son.



HìnhV.4: Sơ đồ về cơ chế làm keo tụ nhạy cảm

Trái lại khi lượng keo ưa lưu (cao phân tử) quá ít thì nó lại thúc đẩy quá trình keo tụ, nghĩa là làm cho keo ghét lưu dễ đông tụ hơn, đó là sự keo tụ nhạy cảm. Điều đó được giải thích là: Hạt ưa lưu hấp phụ nhiều hạt keo ghét lưu, đã thúc đẩy quá trình tập hợp cho các hạt keo ghét lưu. Ở đây các hạt ưa lưu bị ghét lưu hoá - xem hình V.4, hiện tượng đông tụ xảy ra nhanh.

Hiện tượng keo vô cơ trong đất bị đông vón hoá rắn, xuất hiện sỏi trong thận... của cơ thể sống, là do thiếu chất bảo vệ cần thiết.

Sau đây là các ví dụ về tác dụng bảo vệ và tác dụng keo tụ nhạy cảm.

Ví dụ 1: 10ml hệ keo  $Fe_2O_3$  (hạt keo có  $\bar{r} = 10^{-5} cm, \rho = 3,6g.cm^{-3}$ ) nồng độ 1% theo khối lượng, bị keo tụ bởi 1 ml dung dịch NaCl 10%. Nhưng nếu thêm vào 1,5 mg albumin ( $\bar{M} = 35.400$ ) thì keo đó bền, không đông tụ bởi 1ml mà phải hàng chục ml NaCl 10%. Hãy

giải thích? Biết rằng albumin là keo ưa nước. Coi khối lượng riêng của hệ keo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 1g.cm<sup>-3</sup>.

Giải:

- Khối lượng chất phân tán Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> là 0,1g

- Khối lượng 1 hạt keo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

$$m = \frac{4}{3} \pi (10^{-5})^3 \cdot 3,6 = 1,5 \cdot 10^{-14} \text{ g}$$

- Số lượng hạt keo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> trong 10 ml hệ keo :

$$n = \frac{0,1}{1,5 \times 10^{-4}} = 6,66 \cdot 10^{12} \text{ hạt}$$

- Số phân tử (hạt keo) albumin:

$$n' = \frac{1,5 \cdot 10^{-3} \times 6,02 \cdot 23^{23}}{35.400} = 2,55 \cdot 10^{16}$$

- Tỷ số:

$$\frac{n'}{n} = \frac{2,55 \cdot 10^{16}}{6,66 \cdot 10^{12}} = 2,6 \cdot 10^3$$

Vậy 1 hạt keo đã hấp phụ khoảng 2500 phân tử albumin, nghĩa là albumin đã bao bọc hạt Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Hạt keo được bảo vệ bên, khó bị keo tụ.

Ví dụ 2: lấy 1,5mg albumin trên pha thành 1 lít dung dịch albumin, cho 1 giọt (bằng  $\frac{1}{25}$  ml) dung dịch đó vào 10ml hệ keo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>1% (như ở ví dụ 1) thì hiện tượng keo tụ xảy ra rất nhanh bởi NaCl. Giải thích?

Giải:

- Số phân tử albumin trong 1 giọt dung dịch:

$$2,55 \cdot 10^{16} \cdot \frac{1}{1000} \times \frac{1}{25} = 1,02 \cdot 10^{12}$$

- Trong 10 ml hệ keo Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> có 6,66.10<sup>12</sup> hạt keo

- Tỷ số:

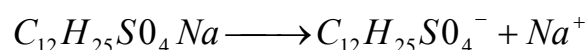
$$\frac{\text{Số hạt keo Fe}_2\text{O}_3}{\text{Số hạt albumin}} = \frac{6,66 \cdot 10^{12}}{1,02 \cdot 10^{12}} = 6,5$$

Nghĩa là albumin tạo điều kiện cho các hạt keo FeO<sub>3</sub> tập hợp, kết dính với nhau, do đó sự keo tụ xảy ra dễ dàng khi thêm NaCl vào.

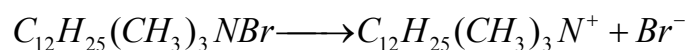
*Giữa keo ưa lưu và chất bán keo.*

Chất bán keo thuộc loại chất hoạt động bề mặt trong đó có chất hoạt động bề mặt anion như C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>SO<sub>4</sub>Na... và chất hoạt động bề mặt anion như C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>NBr...

Trong dung dịch nước chúng có khả năng điện ly ra anion hoạt động bề mặt, ví dụ:



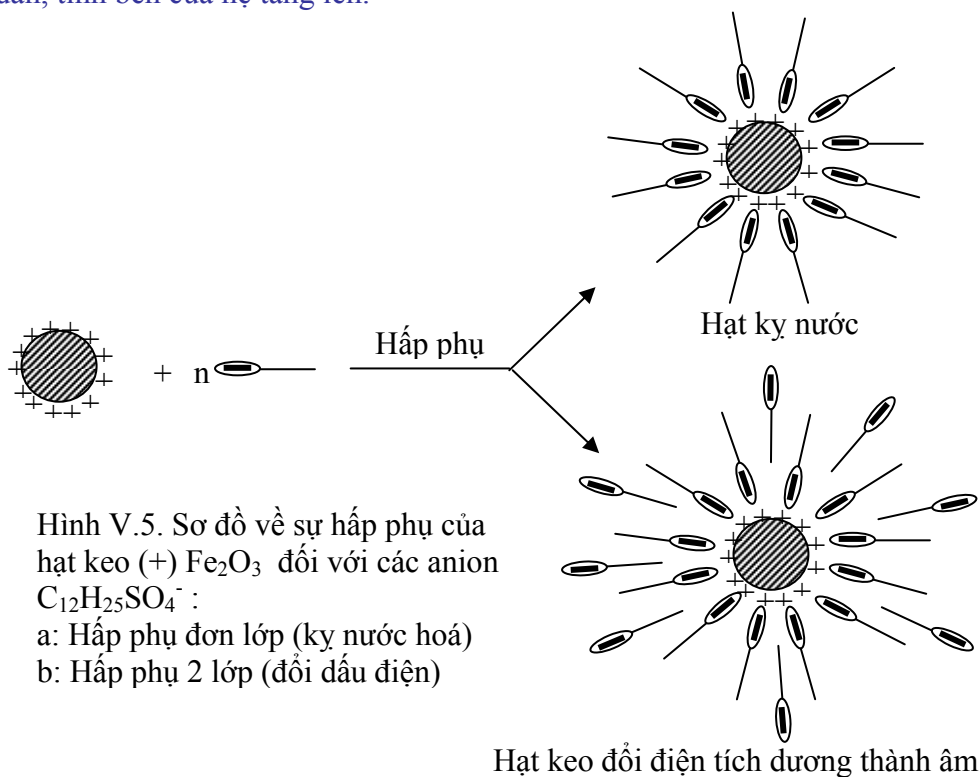
hoặc cation hoạt động bề mặt, ví dụ:



Khi thêm chất bán keo vào hệ keo ghét lưu thì hiện tượng hấp phụ chọn lọc và định hướng xảy ra, hạt ghét lưu hấp phụ các chất hoạt động bề mặt cation hoặc anion tùy theo điện tích của hạt là âm hay dương. Hình V.5 mô tả sơ đồ về sự hấp phụ của hạt keo dương đối với anion hoạt động bề mặt.

Khi nồng độ chất hoạt động bề mặt còn nhỏ, sự hấp phụ là đơn lớp, tính kỵ nước của hạt vô cơ tăng lên. Chúng dễ kết dính với nhau, sự keo tụ sẽ xuất hiện, tương tự sự keo tụ nhạy cảm của keo ghét lưu đối với chất cao phân tử (keo ưa lưu). Nếu thế điện động giảm đột ngột, thì đó là lúc độ phủ  $\theta = 100\%$ , tính kỵ nước của bề mặt hạt  $Fe_2O_3$  tăng đến cực đại, tính bền nhiệt động học của nó giảm đến cực tiểu.

Sau khi tạo lớp hấp phụ đơn phân tử hoàn toàn, nếu tiếp tục tăng nồng độ các chất hoạt động bề mặt thì lớp hấp phụ thứ hai xuất hiện và hoàn thiện (phụ thuộc vào nồng độ chất hoạt động bề mặt và điều kiện hấp phụ). Hạt đổi dấu điện tích, điện thế  $\zeta$  tăng dần, thế đẩy của hạt tăng dần, tính bền của hệ tăng lên.



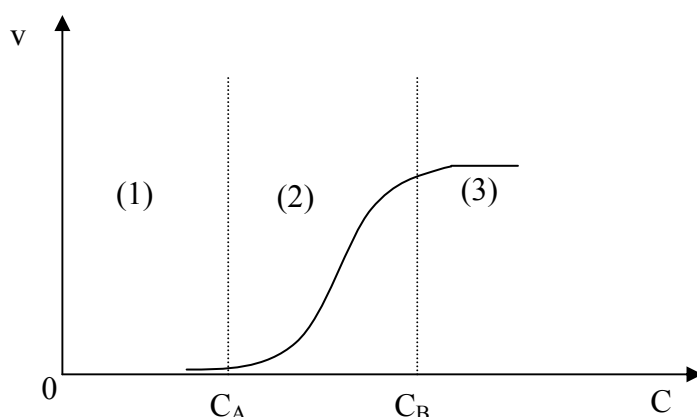
Vậy, hiện tượng keo tụ đã xảy ra, có thể bị phá vỡ, sự phân tán trở lại xuất hiện. Sự đổi dấu điện tích bề mặt ở đây về hình thức giống như sự đổi dấu điện tích bề mặt theo thuyết Stéc.

Hiện tượng tương tự cũng xảy ra giữa hạt keo âm đối với cation hoạt động bề mặt

**5. Động học của sự keo tụ bằng chất điện ly.**

Thêm dần chất điện ly làm keo tụ vào hệ keo rồi khảo sát sự biến đổi của tốc độ keo tụ ban đầu, bằng cách đếm (nhờ kính siêu hiển vi) sự thay đổi số hạt trong 1 đơn vị thể tích của hệ sau khi thêm chất điện ly.





Hình V.6: Sự biến đổi tốc độ keo tụ ( $v$ ) ban đầu theo nồng độ chất điện ly ( $C$ ):

- Vùng (1): vùng keo bền vững ( $C < C_A$ )
- Vùng (2): vùng keo tụ chậm ( $C_A < C < C_B$ )
- Vùng (3): vùng keo tụ nhanh ( $C > C_B$ )

Kết quả - xem hình V.6, cho thấy:

Với nồng độ chất điện ly còn nhỏ ( $C < C_A$ ) sự keo tụ thực tế chưa xảy ra. Đó là vùng (1).

- Nồng độ chất điện ly tăng từ  $C > C_A$ , tốc độ keo tụ ban đầu tăng dần. Ở đây các va chạm giữa các hạt keo gây kết dính tăng dần, sự keo tụ xuất hiện rõ nét dần. Đó là vùng keo tụ chậm, vùng (2).

- Tiếp tục tăng nồng độ chất điện ly đến  $C > C_B$ , thì tốc độ keo tụ ban đầu lớn và không đổi, mặc dù nồng độ tiếp tục tăng.

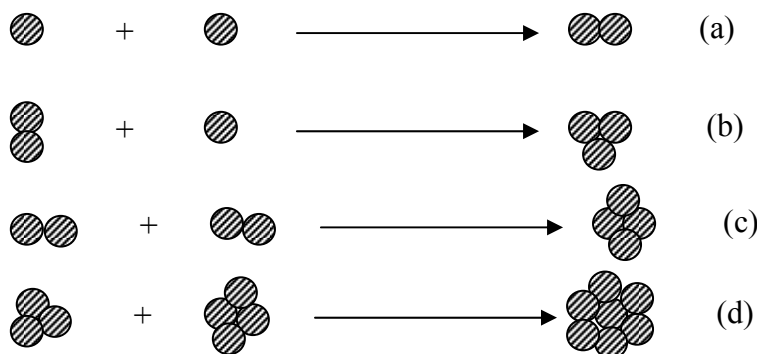
Chúng ta có vùng keo tụ nhanh, vùng (3). Ở đây mỗi va chạm là một va chạm có hiệu quả làm cho hạt dính vào nhau để đông tụ.

Nhiều tác giả đã dùng thuyết động học phân tử để nghiên cứu và mô tả quá trình trong vùng keo tụ nhanh như sau:

Quá trình keo tụ xảy ra theo cơ chế của phản ứng 2 phân tử.

Trong phản ứng hóa học, phân tử A (1 hạt) tác dụng với phân tử B (1 hạt) tạo thành phân tử mới AB (1 hạt). Đây là cơ chế động học phổ biến trong các phản ứng hoá học.

Trong sự keo tụ nhanh cũng xảy ra sự kết dính tương tự: ban đầu 2 hạt đơn va chạm nhau tạo thành hạt kép đôi, rồi các hạt kép ba, kép bốn... cũng theo cơ chế phản ứng 2 phân tử – xem hình V.7.



Hình V.7: Sơ đồ tạo hạt kép để keo tụ



Ở thời điểm  $t_0=0$ , số hạt đơn là  $n_0$ . Sau thời gian đếm số hạt đơn ( $n_1$ ), hạt kép đôi ( $n_2$ ), kép ba ( $n_3$ ), kép i ( $n_i$ )... Tổng số hạt trong hệ sau thời gian t là:

$$\sum n = n_1 + n_2 + n_3 + \dots + n_i + \dots$$

Tất nhiên là  $\sum n < n_0$

Sự keo tụ nhanh tuân theo phản ứng 2 phân tử nên có phương trình tốc độ như sau:

$$v = -\frac{d\sum n}{dt} = k(\sum n)^2 \tag{V.7}$$

k: hằng số tốc độ, đặc trưng cho xác xuất va chạm

Giải phương trình:

$$-\frac{d\sum n}{(\sum n)^2} = kdt$$

với điều kiện  $t_1 = 0$  thì tổng số hạt trong hệ bằng  $n_0$  và  $t_2=t$  thì tổng số hạt trong hệ bằng  $\sum n$ , sẽ nhận được:

$$\frac{1}{\sum n} - \frac{1}{n_0} = kt$$

hay:

$$\sum n = \frac{n_0}{1 + kn_0t} \tag{V.8}$$

Phương trình V.8 cho phép xác định: có bao nhiêu hạt các loại tồn tại trong hệ, sau các phản ứng (a,b,c,d...) xảy ra trong khoảng thời gian t.

Sử dụng thời gian  $\tau$  là thời gian bán keo tụ hoặc thời gian keo tụ một nửa, đó là khoảng thời gian để số hạt của hệ trong một đơn vị thể tích chỉ còn một nửa, nghĩa là khi:

$$\sum n = \frac{n_0}{2} \tag{V.9}$$

Thay t bằng  $\tau$  và phương trình V.9, vào phương trình V.8 thì được các phương trình:

$$\sum n = \frac{n_0}{2} = \frac{n_0}{1 + kn_0\tau} \tag{V.10}$$

$$\tau = \frac{1}{kn_0} \tag{V.11}$$

Thay  $k = \frac{1}{n_0\tau}$  vào phương trình V.8, chúng ta thấy tổng số hạt keo còn có trong hệ sau thời gian t là:

$$\sum n = \frac{n_0}{1 + \frac{t}{\tau}} \tag{V.12}$$

Theo phương trình V.12: biết  $n_0$ , biết  $\sum n$  ở các thời điểm t khảo sát, chúng ta tính được thời gian bán keo tụ  $\tau$ . Trong vùng keo tụ nhanh, đối với mỗi hệ keo,  $\tau$  là một hằng số. Điều đó rất phù hợp với lý thuyết động học phân tử. Mặt khác, nếu biết được giá trị  $\tau$  và giá trị  $n_0$  thì tính được  $\sum n$  sau thời gian t. Thực tế cho thấy, kết quả tính được theo phương trình V.12; trùng hợp với những đo đếm thực nghiệm – xem bảng V.5.

Bảng V.5: Số hạt keo vàng (Au) sau thời gian, theo lý thuyết và theo thực nghiệm.

Sau thời gian t (s)	0	270	390	450	570
Số hạt keo $\times 10^8$ trong $1 \text{ cm}^3$					
- Thực nghiệm	8438	5,3	4,1	3,5	2,6
- Tính được	8438	5,8	4,0	3,5	2,7

Thuyết động học phân tử còn cho phép tính được l là khoảng cách mà 2 trung tâm hạt phải có để chúng va chạm dính vào nhau, như sau:

Vì hằng số  $k=4\pi Dl$ , với D là hệ số khuếch tán của hệ keo và theo Anhstang thì  $D = \frac{RT}{N_0} \cdot \frac{1}{6\pi\eta r}$ , kết hợp với các phương trình V.10 và V.11, chúng ta có:

$$\tau = \frac{6N_0\eta r}{4RTl.n_0}$$

hay  $\frac{l}{r} = \frac{3}{2} \frac{N_0\eta}{RTn_0\tau}$  (V.13)

Thực nghiệm cho thấy  $\frac{l}{r} = 2,3$  hay  $l = 2,3r$ , nghĩa là khi 2 hạt đến gần nhau cỡ 2r (r là bán kính của hạt) thì ở đó các hạt dễ va chạm dính vào nhau. Điều này phù hợp với lý thuyết về lực hút giữa các hạt gây ra đông tụ keo.

Có thể vận dụng phương trình V.8 của keo tụ nhanh áp dụng cho vùng keo tụ chậm, bằng cách dùng thêm hệ số điều chỉnh  $\alpha$  chỉ hiệu quả của va chạm

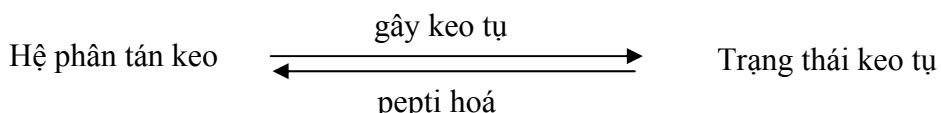
$$\sum n = \frac{n_0}{1 + \alpha kn_0 t} = \frac{n_0}{1 + \alpha \frac{t}{\tau}}$$
 (V.14)

Các quan điểm trên là các tính toán đúng với các hệ keo đơn phân tán hoặc gần đúng cho hệ đa phân tán không quá rộng trong vùng keo tụ nhanh bằng chất điện ly.

### III. Sự pepti hoá (kéo tán).

Pepti hóa là sự phá vỡ những liên kết giữa các hạt keo ở trạng thái keo tụ, chuyển keo tụ trở lại thành hệ phân tán keo hoặc thành hệ phân tán thô. Như vậy sự pepti hoá cũng được coi là 1 phương pháp điều chế keo.

Tác dụng pepti hoá ngược với tác dụng keo tụ.

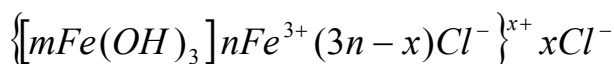


Nếu làm giảm điện thế  $\zeta$ , làm tăng tính kỵ nước .... Thúc đẩy quá trình keo tụ thì ngược lại, làm tăng điện thế  $\zeta$ , tăng tính ưa dung môi... sẽ thúc đẩy quá trình keo tán (pepti hoá).

Khuấy lắc, tăng nhiệt độ... có tác dụng phá vỡ những liên kết giữa các hạt bằng tác động cơ học, nhiệt học để làm keo tán, nhưng đó là keo tán tạm thời. Khi các yếu tố ấy không còn, keo lại đông tụ trở lại.

Các tác động hoá lý như: pha loãng (rửa bằng nước), thay đổi ion gây keo tụ, thay các ion hoá trị cao bằng các ion hoá trị thấp hơn, mức độ hydrat hoá cao hơn... có tác dụng mở rộng bề dày lớp điện kép (d) làm tăng điện thế  $\zeta$ . Liên kết các hạt trong trạng thái đông tụ yếu dần, khi thế đẩy vượt trội thế hút các hạt phân tán trở lại, hệ keo tái xuất hiện.

Keo tán bằng chất điện ly là sự thêm chất điện ly mà một trong các ion của nó có thể xây dựng mạng lưới tinh thể của pha phân tán hoặc bị hấp phụ lên bề mặt hạt. Ví dụ: kết tủa  $Fe(OH)_3$  có thể keo tán bằng  $FeCl_3$  do tạo ra keo  $Fe(OH)_3$ , công thức cấu tạo hạt keo đó như sau:



Ion  $Fe^{3+}$  là ion quyết định thế. Nguyên nhân hiện tượng như sau: sau khi bị các hạt thô  $Fe(OH)_3$  hấp phụ, các ion  $Fe^{3+}$  có tác dụng phân chia hoặc phân tán các hạt đó thành những hạt keo. Đây là một ví dụ về điều chế keo bằng phương pháp phân tán, người ta gọi  $FeCl_3$  là chất phân tán hoặc chất keo tán.

Tác dụng bảo vệ của các chất cao phân tử điện ly đối với keo ghét lưu, sự tạo lớp hấp phụ thứ 2 của ion hoạt động bề mặt trên bề mặt hạt ghét lưu... cũng được coi là yếu tố làm tăng khả năng pepti hoá.

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 5

1. Tính bền của một hệ phân tán?
2. Phân biệt tính bền động học với tính bền nhiệt động học
3. Thế hút và thế đẩy của các hạt. Các yếu tố ảnh hưởng đến thế tổng hợp và ý nghĩa của thế tổng hợp. Yếu tố quyết định chủ yếu đến tính bền của hệ keo ghét lưu?
4. Nguyên tắc sự keo tụ keo ghét lưu bằng chất điện ly? Ngưỡng keo tụ?
5. Các quy tắc keo tụ keo ghét lưu bằng chất điện ly? Quy tắc Schulze- Hardy?
6. Tác dụng tương hỗ giữa keo ghét lưu: với keo ghét lưu trái dấu, với keo ưa lưu, với chất bán keo?
7. Tác dụng bảo vệ và tác dụng keo tụ nhạy cảm của keo ưa lưu đối với keo ghét lưu?
8. Động học của sự keo tụ nhanh bằng chất điện ly? Công thức tính tốc độ quá trình keo tụ.
9. Một dung dịch keo AgI có ngưỡng keo tụ bởi một số chất điện ly như sau:
  - a/  $C_n(\text{NaCl}) = 320\text{mM.l}^{-1}$ .
  - b/  $C_n(\text{CaCl}_2) = 168\text{mM.l}^{-1}$ .
  - c/  $C_n(\text{Na}_2\text{SO}_4) = 19\text{mM.l}^{-1}$ .
  - d/  $C_n(\text{K}_3\text{PO}_4) = 1,4\text{mM.l}^{-1}$ .

Hãy:

- Cho biết dấu điện tích của hạt keo AgI?
- So sánh ngưỡng keo tụ của các chất điện ly nêu trên và nhận xét (kết quả có phù hợp với quy tắc Schulze- Hardy hay không)?

10. Chia đều 60 ml dung dịch keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  thành 3 phần:

- Phần 1 keo tụ bởi 2,1ml dung dịch KCl 1 M
- Phần 2 keo tụ bởi 12,5 ml dung dịch  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,01 M
- Phần 3 keo tụ bởi 7,4 ml dung dịch  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  0,001M

Tính ngưỡng keo tụ trong mỗi trường hợp? Cho biết dấu điện tích hạt keo và khoảng pH của dung dịch keo? Biết điểm đẳng điện của keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  là  $\text{pH}=7,1$ .

Trả lời:  $95,02\text{ mM.l}^{-1}$ ;  $3,84\text{ mM.l}^{-1}$ ;  $0,27\text{mM.l}^{-1}$

11. Thêm 1,5 mg một albumin ( $\bar{M} = 136.000$ ) vào 10ml dung dịch keo  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  1% (hạt có bán kính  $\bar{r} = 1,2 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ , khối lượng riêng  $\rho = 3,64\text{g.cm}^{-3}$ ) thì tính bền của dung dịch keo tăng lên. Hãy chứng minh? Coi khối lượng riêng của dung dịch keo bằng  $1.\text{g.cm}^{-3}$ .

12. Có dung dịch keo AgI (hạt có bán kính  $\bar{r} = 4,2 \cdot 10^{-6}\text{ cm}$ , khối lượng riêng  $\rho = 3,8\text{ g.cm}^{-3}$ ) chứa 4,56g AgI đã hấp phụ tốt chất  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{ Na}$ . Biết  $s_0$  (của  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{ Na}$ )  $= 28,2\text{Å}^2$ .

Đề keo có độ phủ  $\theta = 24,6\%$  phải thêm vào dung dịch đó bao nhiêu mol chất  $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{SO}_4\text{ Na}$ ? Có xảy ra sự keo tụ không?

Trả lời:  $1,237 \cdot 10^{-4}\text{ mol}$

## CHƯƠNG VI HỆ KEO ƯA LƯU VÀ HỆ BÁN KEO

Hệ keo ưa lưu và hệ bán keo là những hệ phân tán trong môi trường lỏng phổ biến trong thực tế, được gọi là dung dịch keo ưa lưu và dung dịch bán keo. Các dung dịch ấy ở những điều kiện nhất định sẽ bộc lộ một số tính chất của hệ keo ghét lưu. Ở những hệ đó bề mặt hạt phân tán không rõ rệt như ở hệ keo ghét lưu, tính chất hoá keo của hệ rất phụ thuộc tính chất môi trường. Trong chương này cũng đề cập đến hệ nhũ tương và hệ bọt đó là những hệ phân tán thường gặp trong sản xuất, chế biến...

Dung dịch keo ưa lưu trong thực tế là những dung dịch cao phân tử. Do đó người ta thường nghiên cứu tính chất các dung dịch cao phân tử trong giáo trình hóa keo.

### I. Khái niệm về chất cao phân tử và sự tạo thành dung dịch của nó.

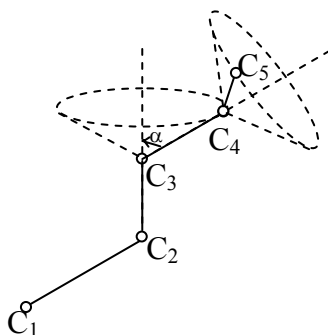
Hợp chất cao phân tử còn gọi là polyme là các chất có khối lượng phân tử lớn từ hàng chục nghìn tới hàng triệu đvC.

Tổng quát, cao phân tử có 3 loại chính về cấu trúc đó là loại cao phân tử dạng mạch sợi, loại hình cầu và loại cao phân tử mạng không gian. Ở đây chỉ tập trung khảo sát tính chất hóa keo của một số cao phân tử dạng mạch sợi (có nhánh hoặc không nhánh) gọi là cao phân tử mạch thẳng, không mang điện và đa điện tích.

#### 1. Cao phân tử mạch thẳng và mềm dẻo.

Đại đa số cao phân tử mạch thẳng có tính mềm dẻo, do tính gấp khúc của các mắt xích  $-C-C-$  và do chuyển động nhiệt làm cho vị trí tương đối của các mắt xích thay đổi.

Phân tử chất cao phân tử gồm rất nhiều mắt xích  $-C-C-$ , sự quay xung quanh mỗi liên kết đó là tự do với các góc hóa trị ổn định. Trên hình VI.1, chúng ta thấy khoảng cách giữa các nguyên tử  $C_1$  và  $C_4$  hay  $C_1$  và  $C_5$  thay đổi. Tuy nhiên có một số vị trí thuận lợi nhất về mặt năng lượng, chúng ta gọi là vị trí cân bằng.



Hình VI.1: Sự quay của các mắt xích trong mạch polyme. Góc hóa trị là  $\pi - \alpha$

Để chuyển từ vị trí cân bằng này sang một vị trí cân bằng khác, cần phải tiêu phí một năng lượng  $E_0$  đặc trưng cho hàng rào thế năng của sự quay. Giá trị  $E_0$  càng lớn thì vị trí đã cho của mắt càng bền. Xác suất thay đổi vị trí của mắt tỷ lệ với  $e^{-\frac{E_0}{kT}}$ ,  $k$  là hằng số Boltzmann và  $T$  là nhiệt độ tuyệt đối. Sự quay quanh liên kết  $-C-C$  ứng với nhiệt độ thích hợp khi mà giá trị  $kT$  gần bằng hoặc bằng  $E_0$  và từ đó tính mềm dẻo của polyme tăng lên.

Mỗi phân tử polyme mạch kéo dài nhưng gấp khúc. Dạng này ứng với thể năng thấp nhất của phân tử và do đó ở nhiệt độ rất thấp thì các phân tử đã có xu hướng hoàn thiện hình dạng này. Sự tăng nhiệt độ, làm cho tính mềm dẻo của cả phân tử tăng lên. Do sự tăng về cường độ chuyển động nhiệt của mỗi mắt xích, đồng thời có hiện tượng va chạm của các phân tử xung quanh làm cho phân tử mạch thẳng có thể vo tròn lại và tạo thành cuộn. Vậy ở nhiệt độ thích hợp các polyme mềm dẻo sẽ cuộn lại ứng với năng lượng tự do cực tiểu.

Tính mềm dẻo của mạch chỉ gồm các nhóm  $\text{CH}_2$  là cao nhất, do tương tác của các nhóm đó với nhau không đáng kể, hàng rào thế năng của sự quay tự do không lớn. Trái lại, nếu mạch polyme có chứa các nhóm phân cực như:  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{CN}$ ... thì tương tác giữa các nhóm đó rất lớn hàng rào năng lượng của sự quay tăng lên, tính mềm dẻo của phân tử bị giảm. Ngoài ra những nhóm phân cực của các phân tử xung quanh cũng làm giảm lẫn nhau tính mềm dẻo của các phân tử polyme.

## 2. Các lý thuyết về sự hình thành dung dịch polyme.

Ở điều kiện thích hợp về nhiệt độ, về tính chất của dung môi (độ phân cực, pH môi trường...) polyme có thể hòa tan thành dung dịch. Về sự tồn tại của phân tử polyme trong dung dịch có hai quan điểm hoặc hai lý thuyết: thuyết mixen và thuyết phân tử.

### *Thuyết mixen*

Lý thuyết này cho rằng trong dung dịch polyme tồn tại dưới dạng các vi hạt gọi là mixen. Mỗi mixen gồm hàng chục phân tử polyme. Mixen là vi hạt vốn có trong polyme, khi vào dung dịch thì các phân tử dung môi khuếch tán vào giữa các vi hạt gây ra sự tương giữa các mixen. Minh họa cho lý thuyết trên là các giá trị động học (áp suất thẩm thấu, hệ số khuếch tán...) của các dung dịch polyme thường rất nhỏ.

Lý thuyết mixen không bền vững, do chưa giải thích được lực nào đã duy trì các phân tử trong mixen và do có sự khác nhau lớn giữa tính toán theo lý thuyết mixen và thực nghiệm về áp suất thẩm thấu và hệ số khuếch tán của các dung dịch polyme. Hơn nữa các vi hạt (mixen) chỉ xuất hiện ở 1 điều kiện nhất định (pH môi trường, dung môi gồm nhiều chất không cùng tính chất...). Vậy trạng thái tồn tại cơ bản của polyme là những phân tử riêng lẻ trong dung dịch.

### *Thuyết phân tử*

Theo thuyết phân tử thì trong dung dịch, các phân tử polyme là những phân tử lớn ở riêng biệt không liên kết với nhau. Ở đây các phân tử mềm dẻo như sợi chỉ, có thể cuộn lại đa dạng tùy thuộc vào nhiệt độ, tính chất dung môi, môi trường ... Nói chung dạng cuộn có dạng elipsoit, khi mạch đủ dài thì nó cuộn khít hơn, dung môi ít có thể “chảy” qua. Nếu mạch không dài lắm thì cuộn không đặc khít, dung môi có thể “chảy” qua. Các phân tử polyme kém mềm dẻo sẽ ít cuộn được, ưu thế ở dạng sợi dài. Các phân tử dung môi có thể sonvat với phân tử polyme hoặc với từng đoạn mạch của nó. Mức độ sonvat phụ thuộc vào bản chất polyme và dung môi. Các phương pháp nghiên cứu hiện đại chứng tỏ rằng lớp sonvat ở phân tử polyme là lớp đơn phân tử.

Thuyết phân tử đã được chứng minh bằng nhiều tính chất khách quan của dung dịch polyme như: tính bền, sự hòa tan... Lý thuyết phân tử đã củng cố cho tính đồng thể, tính bền nhiệt động học rất cao của các dung dịch polyme. Thuyết phân tử còn đúng đắn hơn thuyết mixen ở chỗ: Sự hòa tan của polyme cũng tương tự sự hòa tan của các phân tử nhỏ. Do đó áp dụng được quy tắc pha cho các dung dịch polyme, trong lúc đó không áp dụng được quy tắc ấy cho các hệ keo ghét lưu.

Lý thuyết phân tử đúng nghiêm ngặt cho các dung dịch polyme loãng. Trái lại chỉ ở các dung dịch đậm đặc, do xác suất va chạm giữa các phân tử polyme đủ lớn thì chúng mới tập hợp với nhau tạo ra mixen. Các mixen đó cũng không cố định, không có thành phần xác

định, chúng xuất hiện và tự tan đã theo kiểu tập hợp của các phân tử nhỏ ở các chất lỏng nguyên nhất. Mặc dù các tập hợp đó có tính chất thống kê nhưng vì mạch cacbon dài và dung dịch có độ nhớt cao nên thời gian tồn tại của các mixen đó cũng lâu hơn so với những tập hợp của các phân tử nhỏ.

Trong trường hợp dung môi không thích hợp cho chất polyme phân tán, nếu chúng ta dùng các biện pháp vật lý, hóa học để phân tán cũng thu được các hệ keo. Để các hệ keo đó bền vững tập hợp thì bắt buộc phải dùng chất làm bền. Đây là biện pháp được dùng nhiều trong công nghệ điều chế cao su, sơn, cream làm thuốc ....

### 3. Nhiệt động học về sự hòa tan polyme

Trong dung môi thích hợp, sự hòa tan polyme là một quá trình tự diễn.

Phương trình nhiệt động học cho sự hòa tan như sau:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (VI.4)$$

trong sự hòa tan polyme, thể tích hệ không đổi nên có thể áp dụng phương trình:

$$\Delta F = \Delta U - T\Delta S \quad (VI.5)$$

Quá trình hòa tan dù theo cơ chế nào cũng phải theo chiều giảm năng lượng tự do đẳng nhiệt đẳng áp ( $\Delta G < 0$ ) hoặc giảm năng lượng tự do đẳng nhiệt đẳng tích ( $\Delta F < 0$ ) của hệ.

Quá trình hòa tan là quá trình tăng entropy ( $\Delta S > 0$ ) vì sự trộn lẫn luôn kèm theo sự tăng entropy. Theo tính toán thì sự hòa tan polyme vào dung môi gây ra biến đổi entropy là  $\Delta S_p$ , có giá trị nằm giữa biến đổi entropy của sự hòa tan các phân tử nhỏ ( $\Delta S$ ) và sự phân bố các hạt keo ghét lưu vào môi trường ( $\Delta S_k$ ):

$$\Delta S_k < \Delta S_p < \Delta S$$

Nghĩa là tính vô trật tự của các phân tử polyme trong dung dịch chỉ kém các phân tử trong dung dịch phân tử, nhưng lớn hơn rất nhiều so với các hạt keo ghét lưu trong các hệ keo. Điều đó cũng thấy được nhờ nhiệt động thống kê. Nếu biểu diễn xác suất trạng thái nhiệt động trước hòa tan là  $W_t$  và sau hòa tan là  $W_s$  thì chúng ta có phương trình phản ánh biến thiên entropy trong quá trình hòa tan polyme như sau:

$$\begin{aligned} \Delta S &= S_2 - S_1 = k(\ln W_s - \ln W_t) \\ \Delta S &= k \ln \frac{W_s}{W_t} > 0 \end{aligned} \quad (VI.6)$$

vì  $W_s > W_t$ , ở đây k: hằng số Boltzmann.

Trong môi trường phân cực, quá trình hòa tan polyme phân cực luôn phát nhiệt ( $\Delta H < 0$ ) (hặc  $\Delta U < 0$ ) điều đó chứng tỏ rằng nhiệt lượng thoát ra do sự sonvat hóa polyme lớn hơn năng lượng tiêu tốn để phá vỡ liên kết giữa các phân tử polyme. Vậy: polyme hòa tan (quá trình tự diễn) trong dung môi thích hợp, dung dịch polyme được tạo thành.

Các phân tử polyme mềm dẻo hòa tan tốt hơn các polyme mạch cứng. Vì trong dung dịch tính mềm dẻo có thể giúp cho phân tử sắp xếp bằng nhiều cách hơn so với những phân tử cứng. Hơn nữa các phân tử mạch cứng thường sắp xếp song song với nhau, năng lượng tương tác giữa chúng rất lớn, các phân tử khó tách rời khỏi nhau để đi vào dung dịch. Ví dụ: các phân tử xenlulo, PVC, polyamit... mạch cứng khó hòa tan và ít có dung môi hòa tan được chúng, nhưng albumin và gelatin mạch mềm dẻo dễ hòa tan hơn. Những polyme đa điện tích



khi hòa tan trong dung môi phân cực (ví dụ: H<sub>2</sub>O), số nhóm ion hóa và phân cực rất nhiều, nên sự hydrat hóa rất mạnh, nhiệt hòa tan lớn và ΔS tăng nhanh làm cho ΔG càng nhỏ, quá trình hòa tan càng dễ tiến hành.

#### 4. Sự trương của polyme.

Trương là giai đoạn đầu của sự hòa tan polyme. Đó là sự khác nhau cơ bản so với sự hòa tan những chất phân tử nhỏ.

Sự trương là quá trình polyme hấp thụ dung môi làm cho khối lượng của polyme tăng, thể tích của nó cũng tăng, tính chất cơ lý của polyme thay đổi, nhưng tính đồng thể của nó vẫn được duy trì.

Các polyme thường ở trạng thái vô định hình, sắp xếp không đặc khít, lại có chuyển động nhiệt của các mắt xích, nên giữa các mạch polyme tồn tại những khe hở mà các phân tử dung môi có thể lọt qua. Lúc đầu chỉ có sự khuếch tán của dung môi vào polyme, làm yếu lực liên kết giữa các phân tử, khi các liên kết bị đứt thì phân tử polyme sẽ khuếch tán vào môi trường tạo thành dung dịch.

Tốc độ trương không chỉ phụ thuộc khối lượng mol của polyme mà còn phụ thuộc tính mềm dẻo của các mắt xích trong phân tử. Các polyme mạch cứng ít trương, còn các polyme loại hình cầu hầu như không trương. Ví dụ: glucogen bột, M = 800.000, dạng hình cầu không trương trong nước. Do lực tương tác giữa các hạt hình cầu nhỏ nên sự hòa tan dễ dàng mà không qua giai đoạn trương.

Trong thực tế không có ranh giới rõ rệt giữa sự trương và sự hòa tan. Không phải kết thúc sự trương bao giờ cũng là sự hòa tan. Thông thường thì đến một thể tích xác định, sự trương dừng lại và hệ có hai pha: pha dung dịch bão hòa polyme và pha thạch (gần rắn) là pha bão hòa dung môi trong polyme. Đó là sự trương hạn chế. Cũng có khi sự trương hạn chế chuyển thành sự trương không hạn chế (sự hòa tan) khi thay đổi điều kiện thí nghiệm. Ví dụ: gelatin và aga, trương hạn chế ở nước lạnh nhưng trương không hạn chế ở nước nóng.

##### Độ trương

Độ trương α của polyme được tính theo phương trình

$$\alpha = \frac{m - m_0}{m_0} \quad (VI.7)$$

m<sub>0</sub>: khối lượng polyme trước khi trương (g)

m: khối lượng polyme sau khi trương (g)

Khảo sát sự biến đổi độ trương theo thời gian t chúng ta có phương trình:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(\alpha_{\max} - \alpha_t) \quad (VI.8)$$

α<sub>max</sub>: độ trương giới hạn (cực đại)

α<sub>t</sub>: độ trương ở thời điểm t

k: hằng số tốc độ trương (phụ thuộc bản chất polyme, dung môi, nhiệt độ)

Giải phương trình VI.8 sẽ được:

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{\alpha_{\max}}{\alpha_{\max} - \alpha_t} \quad (VI.9)$$

chính giá trị k cho biết tốc độ trương trong những điều kiện xác định.

Ngoài bản chất polyme thì hình dạng hạt polyme cũng ảnh hưởng lớn tới hằng số tốc độ trương.



*Áp suất trương*

Sự trương gần liền với sự tăng thể tích do đó tạo nên áp suất trương P:

$$P = P_0 C^k \tag{VI.10}$$

C: lượng polyme khô trong thạch trương thu được

k: hằng số, thường thấy  $k \neq 3$

Khi  $C = 1$  thì  $P = P_0$ , có thể chuyển phương trình VI.10 thành phương trình:

$$\ln P = \ln P_0 + k \ln C \tag{VI.11}$$

Phương trình VI.11 cho phép xác định được  $P_0$  và k nhờ đồ thị của sự phụ thuộc  $\ln P$  vào  $\ln C$  có dạng phương trình  $y = ax + b$ .

Trong quá trình trương thì thể tích polyme tăng, nhưng tổng thể tích của hệ (gồm thể tích polyme ban đầu + thể tích dung môi) lại giảm đó là kết quả của sự hấp thụ dung môi bởi polyme và sự lấp khoảng trống giữa các phân tử polyme bởi các phân tử dung môi.

**II. Hệ keo ưa lưu.**

**1. Đặc điểm chung.**

Các hệ keo ưa lưu thường gặp là các dung dịch polyme.

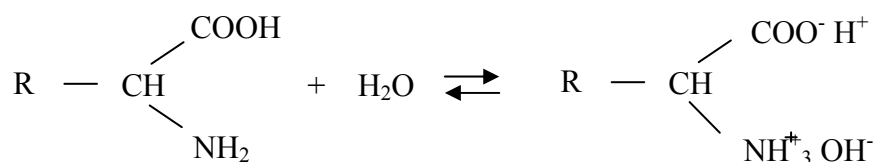
Các dung dịch polyme được hình thành từ sự hòa tan. Do đó việc điều chế các hệ keo này ngoài chất phân tán và môi trường, không cần tới chất làm bền hay để phân tán như việc điều chế các hệ ghét lưu.

Sự khác nhau cơ bản giữa hệ keo ghét lưu và hệ keo ưa lưu là ở chỗ: Hệ ghét lưu là hệ phân tán dị thể với đầy đủ các tính chất bề mặt như đã nghiên cứu ở trên. Trái lại hệ keo ưa lưu là hệ phân tán đồng thể, có mọi tính chất của dung dịch thật. Nhưng do kích thước phân tử polyme lớn hơn so với các phân tử đơn giản nên một số tính chất động học như tính khuếch tán, tính thẩm thấu, tính nhớt... của các dung dịch polyme gần với tính chất của keo ghét lưu. Trong dung dịch polyme, mỗi phân tử chất đó xử sự như 1 hạt keo.

Dung dịch polyme có nhiều loại: polyme không điện ly, polyme điện ly, polyme có tính chất sinh lý (như protit, lipit, glucit...). Sau đây chúng ta chỉ nghiên cứu các tính chất hoá keo của dung dịch cao phân tử có tính chất sinh lý. Tiêu biểu cho loại này là dung dịch protit

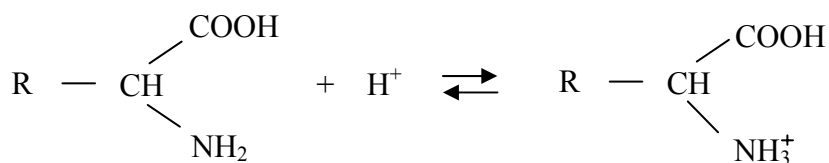
**2. Đặc tính hoá keo của dung dịch protit.**

Phân tử protit hình thành từ các aminoaxit, phân tử đó có nhiều nhóm cacboxylic – COOH và các nhóm amino – NH<sub>2</sub>. Do đó protit có tính lưỡng tính. Chúng ta biểu diễn công thức đơn giản của 1 aminoaxit đó là R-CH(NH<sub>2</sub>)-COOH, trong dung dịch nước nó tương tác với H<sub>2</sub>O và điện ly như sau:



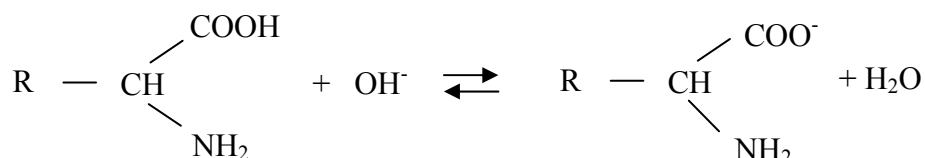
Như vậy protit gồm những nhóm mang điện tích âm và những nhóm mang điện tích dương, nó thuộc loại polyme đa điện tích. Vì vậy protit là keo ưa nước. Trong nước protit hydrat hoá rất mạnh, do sự định hướng của các phân tử H<sub>2</sub>O phân cực với điện trường của các nhóm tích điện, với các nhóm phân cực và tạo liên kết hydro.

Trong môi trường axit (chính xác: là môi trường có pH thấp hơn điểm đẳng điện) thì protit có tương tác:



lúc đó protit mang điện dương.

Trong môi trường bazơ(chính xác là môi trường có pH cao hơn điểm đẳng điện) thì protit có tương tác:



ở đây protit mang điện âm.

Mỗi protit có một đặc tính điện khác nhau. Đối với protit có nhiều nhóm – COOH thì tính axit trội, nó thường mang điện âm, protit có nhiều nhóm – NH<sub>2</sub> thì tính bazơ trội, nó thường mang điện tích dương. Tuy nhiên điện tích của nó còn phụ thuộc pH môi trường như đã thấy ở trên . Có giá trị pH môi trường mà bề mặt protit không mang điện hoặc ở trạng thái đẳng điện. Giá trị pH ứng với trạng thái đẳng điện gọi là điểm đẳng điện. Mỗi protit có một điểm đẳng điện riêng- xem bảng VI.1, ở pH thấp hơn điểm đẳng điện keo protit mang điện dương, ở pH cao hơn điểm đẳng điện keo protit mang điện âm.

Protit là keo ưa nước lưỡng tính, sự tích điện bề mặt của nó ảnh hưởng nhiều đến tính chất của dung dịch protit.

Bảng VI.1. Điểm đẳng điện của một số protit.

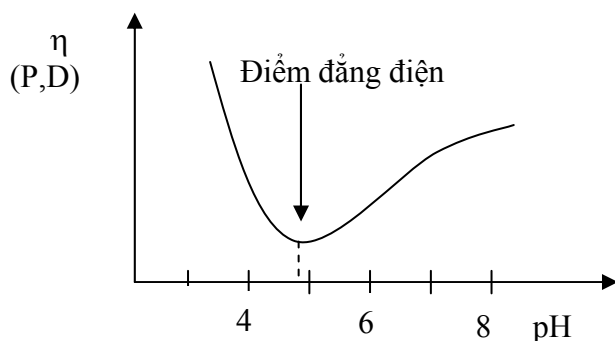
Tên protit	Điểm đẳng điện (pH)
Casein	4,6
Gelatin	4,7
Albumin(trứng)	4,8
Globulin	5,4
Zein(ngô)	6,2
Hemoglobin	6,7
Gliadin(lúa mì)	7,1

- Ở trạng thái pH khác điểm đẳng điện:

Protit mang điện, nghĩa là các mạch trong phân tử có mang điện và một loại điện tích âm hoặc dương chiếm ưu thế. Lực đẩy xuất hiện giữa các phân tử và ngay trong nội bộ 1 phân tử protit (giữa nhánh này với nhánh kia, giữa đầu mạch với cuối mạch). Kết quả là các phân tử protit không cuộn lại với nhau được dễ dàng, đa số chúng ở dạng đơn phân tử , mạch mở ra có dáng điệu mềm mại của sợi chỉ kéo dài. Các đại lượng phụ thuộc nồng độ (như áp suất thẩm thấu , độ nhớt...) của dung dịch tăng lên. Ở đây thế đẩy đã vượt thế hút, điện thế ζ tăng, do đó pH môi trường càng xa điểm đẳng điện thì tính phân tán, tính bền của hệ càng cao.

- Ở tại điểm đẳng điện:

Protit trung hoà điện, lực đẩy không còn, lực hút chiếm ưu thế. Do được cấu trúc bởi các nhánh và mạch dài, nên phân tử protit dễ uốn dẻo, có xu hướng cuộn lại. Càng gần điểm đẳng điện dạng hình cầu càng chiếm ưu thế. Việc cuộn tròn lại không chỉ xảy ra ở mỗi phân tử riêng lẻ mà có nhiều phân tử protit cùng cuộn lại thành một hạt làm cho nồng độ hạt keo giảm. Do đó ở trạng thái đẳng điện tính động học của phân tử protit giảm đến cực tiểu – xem hình VI. 1.



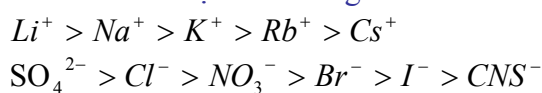
Hình VI.1: Sự biến đổi một số tính chất( độ nhớt  $\eta$ , áp suất thẩm thấu P, hệ số khuếch tán D) của dung dịch gelatin theo pH môi trường

Ở điểm đẳng điện protit sẽ đông vón. Nhờ tính chất đó người tách được protit ra khỏi hỗn hợp

Trạng thái mang điện và đẳng điện của dung dịch cao phân tử sinh lý có tác dụng lớn đến quá trình vận chuyển, trao đổi, dự trữ chất trong cơ thể.

- Ở các giá trị pH rất xa với điểm đẳng điện (hoặc pH rất nhỏ hoặc pH rất lớn): nếu có sự cuộn lại của protit thì chủ yếu không do  $H^+$  hoặc  $OH^-$  mà do hiệu ứng muối kết.

Hiệu ứng muối kết gây ra bởi nồng độ lớn của chất điện ly trong dung dịch protit. Hiện tượng này không cùng bản chất như sự keo tụ keo ghét lưu bằng chất điện ly. Ở đây lượng chất điện ly phải lớn để giảm khả năng hydrát hoá của protit tức là giảm khả năng gây hoà tan của dung môi, làm giảm độ tan của protit. Hiệu ứng muối kết (để tách protit bằng muối) của các chất điện ly tăng theo sự tăng khả năng hydrát của ion muối. Khả năng đó đối với một số catim và một số anion giảm dần theo thứ tự sau:



Điều chỉnh pH môi trường đến điểm đẳng điện và sử dụng muối kết là những phương pháp gây ra keo tụ, để tách protit ra khỏi dung dịch, tách được các protit khác nhau ra khỏi hỗn hợp.

Sự thay đổi nhiệt độ, dung môi ... cũng có thể làm cho protit đông tụ.

Tăng nhiệt độ sẽ làm giảm tính hydrát hoá của protit, giảm độ tan của nó. Chẳng hạn, sự đun nóng làm cho albumin đông vón. Thay thế dung môi phân cực (ví dụ:  $H_2O$ ) bằng dung môi kém phân cực (ví dụ:  $C_2H_5OH$ ) thì tính ghét lưu xuất hiện, cũng có thể keo tụ.

### 3. Tính bền và sự keo tụ keo ưa lưu.

Yếu tố cơ bản quyết định tính bền cao của hệ keo ưa lưu là tính ưa dung môi của nó. Các hệ keo đó rất bền về mặt động học và nhiệt động học. Một số hạt keo ưa lưu chứa nhiều nhóm phân cực hoặc ion hoá đã tăng cường cho tính ưa lưu, mặt khác nếu bề mặt hạt mang

điện ( $pH \neq$  điểm đẳng điện) làm cho hệ có tính điện đông sẽ có tác dụng tăng cường cho tính bền của hệ.

*Sự keo tụ keo ưa lưu.*

Tính bền của keo ưa lưu chủ yếu quyết định bởi tính ưa dung môi của nó. Khi bỏ lớp dung môi, thì keo sẽ đông tụ. Việc loại trừ lớp dung môi có nhiều biện pháp: tăng nhiệt độ, thay đổi dung môi, dùng chất điện ly...

Thêm chất điện ly vào hệ keo ưa lưu cũng có thể tạo nên sự keo tụ. Ở trường hợp này chất điện ly có chức năng khử lớp dung môi là chủ yếu, nên ngưỡng keo tụ ở đây rất lớn (không theo quy tắc Sundze-Hacdi). Đối với keo ưa lưu là dung dịch polyme đa điện tích (như protit) thì sự thay đổi pH môi trường đến điểm đẳng điện sẽ đông tụ keo nhanh chóng hơn.

**II. Hệ bán keo.**

Hệ phân tán chất bán keo trong môi trường lỏng được gọi là dung dịch bán keo.

Chất bán keo thường là chất hữu cơ hoạt động bề mặt, phân tử có khoảng 10 đến 22 nguyên tử cacbon.

Ví dụ: Xà phòng, các chất hoạt động bề mặt anion, các chất hoạt động bề mặt cation,... là những chất bán keo.

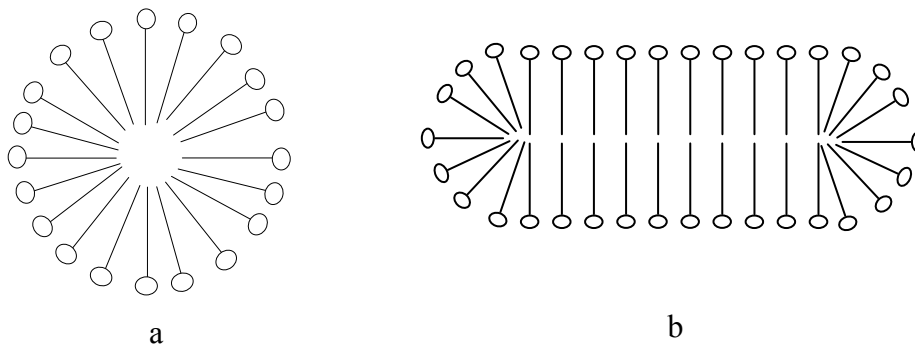
Ký hiệu phân tử chất bán keo là R-X, thì R là phần không phân cực có tính ghét nước, được cấu tạo chủ yếu bởi mạch parafin (thẳng hoặc nhánh, có thể còn có vòng benzen hoặc naphthalen..., X là nhóm phân cực ưa nước thường là các nhóm ion hoá (nhóm các boxylat – COO<sup>-</sup>, nhóm sunfat – OSO<sub>3</sub><sup>-</sup>, nhóm sunfonat – SO<sub>3</sub><sup>-</sup>...). Những chất bán keo vừa nêu được gọi là xà phòng hoặc chất tẩy rửa. Nếu X là nhóm phân cực không điện ly (nhóm chức este, nhóm chức ete, nhóm chức rượu...) thì gọi là chất bán keo hoặc xà phòng không điện ly. Nói chung chất bán keo ít tan trong nước.

Chất bán keo được sử dụng nhiều trong thực tế: làm chất tẩy rửa, chất nhũ hoá, chất tạo bọt...

**1. Tính chất cơ bản của dung dịch bán keo.**

Trong các dung dịch nước khi nồng độ còn nhỏ, chất bán keo tồn tại ở dạng các phân tử đơn giản (phân tử, ion) đó là những hệ đồng thể có mọi tính chất của dung dịch thật.

Nếu tăng dần nồng độ, đến một giá trị nào đó (thường là, tới khi dung dịch bắt đầu bão hoà), thì các phân tử chất hoạt động bề mặt tự ý xếp sắp theo quy tắc “chọn lọc, định hướng” tạo nên các hạt, gọi là mixen. Nồng độ dung dịch ở đó mixen bắt đầu xuất hiện gọi là nồng độ tới hạn mixen (C<sub>t</sub>), thường tính C<sub>t</sub> theo milimol. l<sup>-1</sup>. Bảng VI.2 dẫn ra một số chất bán keo và nồng độ tới hạn mixen của chúng.



Hình VI.2- Sơ đồ dạng các mixen bán keo trong môi trường nước (môi trường phân cực)

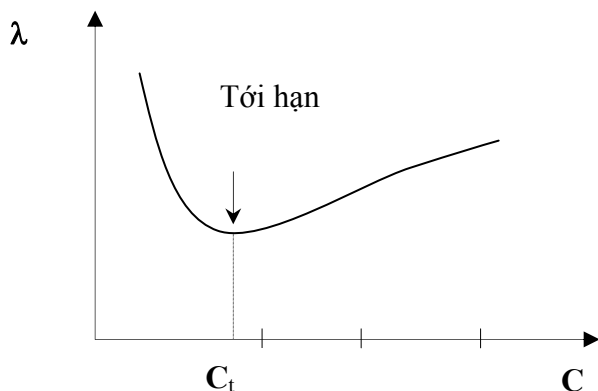
- a: Dạng cầu
- b: Dạng tấm

Các mixen ban đầu dạng hình cầu, mixen xà phòng gồm khoảng 40 đến 50 phân tử xà phòng, khối lượng trung bình của mixen từ 12000 đến 22000. Mixen loại này tương tự các hạt keo điển hình, bề mặt mixen cũng có lớp điện kép đơn giản. Ở đó có khoảng 3/4 số ion đối “dính” bởi bề mặt mixen, số còn lại ở dạng tự do. Tiếp tục tăng nồng độ chất bán keo, thì kích thước mixen tăng dần. Kết quả là dạng hình cầu chuyển dần sang dạng hình tấm – xem hình VI.2 a và b.

Nhờ việc tạo thành các mixen, nên mặc dù dung dịch bão hoà hoặc quá bão hoà, nhưng chất hoạt động bề mặt không kết tinh mà tạo thành các hạt phân bố trong hệ dưới dạng hệ phân tán keo.

Mặc dù các mixen bán keo không có cấu trúc như các hạt ghét lưu, nhưng chúng có một bề mặt tương đối rõ nét, một lớp điện kép đơn giản xuất hiện ở bề mặt mixen, làm cho mixen bán keo về mặt điện động gần với keo ghét lưu.

Ở nồng độ tới hạn, các dung dịch bán keo có sự nhảy vọt về tính chất: hệ từ đồng thể trở thành phân tán bán dị thể, do đó các đại lượng phụ thuộc vào nồng độ (độ dẫn điện, áp suất thẩm thấu, hệ số khuếch tán...) cũng có giá trị cực tiểu. Có thể thấy điều đó ở hình VI.3



Hình VI.3: Sự phụ thuộc của độ dẫn điện đương lượng của kali ôlêat vào nồng độ dung dịch

Chính nồng độ tới hạn là ranh giới phân biệt hai tính chất khác nhau cơ bản trong một hệ: khi là dung dịch thật, khi là dung dịch keo tùy thuộc vào nồng độ chất phân tán (đó cũng chính là một trong các lý do khiến ta gọi các dung dịch chất hoạt động bề mặt là dung dịch bán keo).

Nồng độ tới hạn mixen  $C_t$  phụ thuộc vào bản chất chất bán keo và điều kiện bên ngoài (nhiệt độ, nồng độ chất điện ly, khối lượng riêng của dung dịch ...). Thực tế thấy rằng :

Mạch cacbon càng lớn thì  $C_t$  càng nhỏ, do độ tan của chất bán keo giảm. Với cùng mạch cacbon nhưng hợp chất chưa no có  $C_t$  lớn hơn so với hợp chất no, hợp chất có nhóm ion hóa ở giữa mạch có  $C_t$  lớn hơn so với hợp chất có nhóm ion hóa ở đầu mạch. Trong một dãy đồng đẳng của các chất bán keo  $C_t$  giảm theo sự tăng của mạch cacbon, tương tự như quy tắc Trao bơ về sự hấp phụ dương của các axit béo trên bề mặt dung dịch.

Có thể xác định  $C_t$  của một chất bán keo bằng cách đo độ dẫn điện đương lượng ..., do tại giá trị  $C_t$  độ dẫn điện đương lượng và nhiều tính chất khác của dung dịch bán keo giảm đột ngột.

**Sự hòa tan keo:**

các chất hữu cơ không phân cực như benzen, heptan, dầu hỏa, các phẩm màu ... không tan trong nước. Tuy nhiên khi có mặt xà phòng ở nồng độ  $C > C_t$  thì các chất hữu cơ đó sẽ chui vào trong lòng mixen xà phòng. Hiện tượng đó gọi là sự hòa tan keo.

Xà phòng trong môi trường không phân cực sẽ có khả năng hòa tan nước vào dầu mỡ đó là sự hòa tan keo nghịch. Hiện tượng đó có ý nghĩa rất lớn trong công nghiệp thực phẩm.

Bảng VI.2. Nồng độ tới hạn mixen  $C_t$  (milimol. l<sup>-1</sup>) của một số hợp chất ở 25<sup>0</sup>C trong nước.

Tên chất hoạt động bề mặt	Công thức phân tử	$C_t$
<b>Các chất hoạt động bề mặt anion</b>		
Natri dodecyl sunfat	$C_{12}H_{25}SO_4Na$	8,00
Natri tetradecyl sunfat	$C_{14}H_{29}SO_4Na$	2,0
Natri hexadecyl sunfat	$C_{16}H_{33}SO_4Na$	0,6
Natri octadecyl sunfat	$C_{18}H_{37}SO_4Na$	0,18
<b>Các chất hoạt động bề mặt cation</b>		
Dodecyl trimetyl amoin bromua	$C_{12}H_{25}(CH_3)_3 NBr$	10,0
Tetradecyl trimetyl amoni bromua	$C_{14}H_{29}(CH_3)_3 NBr$	3,0
Cetyltrimetyl amoni bromua.	$C_{16}H_{33}(CH_3)_3 NBr$	1,5
Octadecyltrimetyl amoni bromua	$C_{18}H_{37}(CH_3)_3 NBr$	0,25
<b>Xà phòng no và chưa no</b>		
Kali stearat	$C_{17} H_{35}COOK$	0,45
Kali oleat	$C_{17} H_{33}COOK$	1,5

**2. Tác dụng tẩy rửa, tác dụng nhũ hoá của các dung dịch bán keo.**

Các chất hoạt động bề mặt có sức căng bề mặt rất nhỏ nên chúng dễ dàng tạo mixen, điều đó gắn liền với tác dụng tẩy rửa và nhũ hoá của chúng.

Tẩy rửa và nhũ hoá là làm cho các chất vốn khó hoà tan, hoặc không hoà tan (ví dụ dầu, mỡ, thuốc trừ sâu... rất khó hoà tan trong nước) trở thành dễ hoà tan, dễ phân bố trong một môi trường nhờ chất hoạt động bề mặt làm tăng tính thấm ướt. Chẳng hạn hạt dầu (D) không hoà tan trong nước nhưng thêm xà phòng vào, dầu dễ dàng phân bố trong nước. Điều đó có được giải thích bằng hai cơ chế:

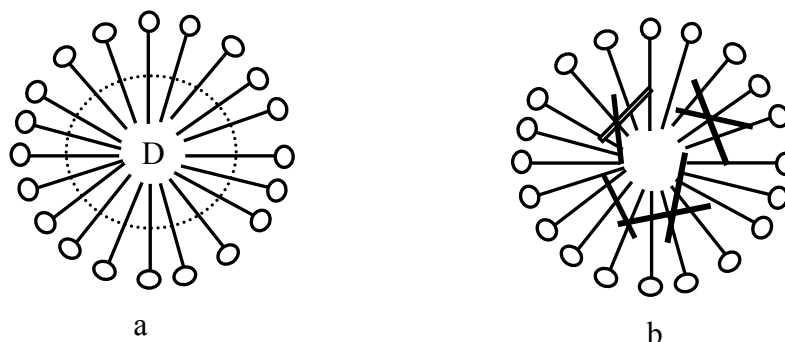
Cơ chế hấp phụ: giọt dầu hấp phụ các phân tử xà phòng, phần không phân cực của xà phòng hướng vào dầu, phần phân cực (hoặc ion hoá) hướng vào nước. Như vậy giọt dầu được phân cực hoá thấm ướt tốt khiến nó dễ bị nước lôi cuốn đi dưới dạng các hạt phân tán - xem hình VI.4a.

Cơ chế nội hòa tan: mixen bán keo xà phòng hoà tan dầu (dưới dạng từng phân tử dầu – có trường hợp là hạt dầu cực nhỏ) ngay trong lòng mixen, nhờ thế mà dầu dễ dàng phân bố trong nước - xem hình VI.4b. Cơ chế hấp phụ chiếm ưu thế khi nồng độ chất hoạt động bề mặt nhỏ ( $C < C_t$ ), cơ chế nội hoà tan chiếm ưu thế khi  $C \geq C_t$ .

Tác dụng của 2 cơ chế trên là ngang nhau, qua các hiệu ứng khác nhau như sau:

Sự hấp phụ lớp đơn phân tử xà phòng hydrat hóa có tác dụng tăng tính ưa nước cho hạt dầu, tăng tính động học cho nó để tách nó khỏi các đồ vật. Hiện tượng “nội hòa tan” hoặc nhũ hóa dầu mỡ thúc đẩy quá trình phân tán của hạt dầu. Dung dịch xà phòng có sức căng bề mặt nhỏ hơn so với nước làm tăng tính thấm ướt cho vải sợi hoặc bề mặt bị bẩn, có tác động

đẩy hạt bẩn vào dung dịch và ngăn cản sự kết dính trở lại của nó. Xà phòng còn có tác dụng là chất tạo bọt để tuyền nổi hạt bẩn, đẩy nó vào nước thải.



Hình VI.4: Cơ chế tẩy rửa của chất bán keo trong dung dịch nước:  
 a: Giọt dầu được phân cực hoá nhờ hấp phụ định hướng các phân tử xà phòng  
 b: Các phân tử hoặc vi hạt dầu ( — ) hoà tan trong lòng mixen bán keo

Nhưng cần nhớ là các quá trình trên, các hiệu ứng sẽ xảy ra khi nồng độ xà phòng lớn hơn nồng độ tới hạn mixen. Nếu nồng độ xà phòng không đủ thì sự bám chắc của chất bẩn trên bề mặt vải sợi được tăng cường (do sự hấp phụ đơn lớp mà độ phụ  $\theta < 100\%$  thì lực dính của hạt bẩn với bề mặt vải sợi sẽ tăng lên). Quá trình tẩy rửa không xảy ra.

Cần lưu ý loại xà phòng cổ truyền như  $C_{17}H_{35}COONa$ ... không thích hợp trong nước cứng, vì lúc đó xà phòng bị kết tủa dưới dạng các muối  $Ca^{2+}$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ... Trái lại, loại xà phòng natrialkylsunfat (ví dụ:  $C_{12}H_{25} - SO_4Na$ ...), natrialkylarylsunfonat (ví dụ:  $C_{12}H_{25}C_6H_4 - SO_3Na$ ...) không bị cation có hóa trị II, III làm kết tủa nghĩa là chúng tẩy rửa ngay cả trong nước cứng.

Tác dụng tẩy rửa và nhũ hoá của các chất hoạt động bề mặt và của dung dịch bán keo có ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực: tẩy rửa, nhuộm, chế tạo nhiều chất xoa bóp, thuốc bôi ngoài da, hoà tan các thuốc trừ sâu, trừ cỏ... Cơ chế hoà tan theo kiểu hấp phụ (a) và nội hòa tan (b) còn là hình thức vận chuyển, trao đổi và tích lũy chất trong một số cơ quan của sinh vật.

Hiện tượng nội hoà tan vừa nêu trên thực chất là sự hòa tan keo.

### 3. Chất bán keo không ion hoá. Chỉ số HLB.

Phân tử chất bán keo không ion hoá có nhiều nhóm phân cực. Một loại hợp chất đó có dạng  $R-(O-CH_2-CH_2)_n-OH$  (sản phẩm trùng ngưng của etylenoxyt với phenol hoặc alcol). Chỉ số HLB (Hydrophile Lyophile Balance) phản ánh mức độ ưa nước, ưa dầu của chất hoạt động bề mặt không ion hoá. Khái niệm ưa nước theo nghĩa ưa chất lỏng phân cực, và ưa dầu theo nghĩa ưa chất lỏng không phân cực.

Chỉ số HLB càng cao, tính phân cực của chất càng lớn càng dễ tan trong nước, nếu chỉ số HLB nhỏ hơn 6 thì chất bán keo không tan trong nước.



Sau đây là chỉ số HLB và ứng dụng chủ yếu của một số chất bán keo.

Chỉ số HLB của chất

bán keo không ion hóa

Lĩnh vực ứng dụng:

3 đến 6	Nhũ hoá cho hệ nhũ tương N/D
7 đến 9	Thấm ướt
8 đến 1	Nhũ hoá cho hệ nhũ tương D/N
13 đến 15	Tẩy rửa
15 đến 18	Sol hoá (tạo keo) cho chất không phân cực trong H <sub>2</sub> O.

#### 4. Tính bền và sự keo tụ các hệ bán keo.

Ở nồng độ nhỏ hơn  $C_t$ , dung dịch bán keo mang tính chất của dung dịch thật, hệ rất bền về mặt nhiệt động học và động học

Sự tồn tại của mixen keo phụ thuộc nồng độ chất bán keo và nhiều yếu tố khác (nhiệt độ, nồng độ chất điện ly, dung môi...). Nếu nồng độ nhỏ, các yếu tố khác thuận lợi cho sự tạo mixen kích thước nhỏ có dạng hình cầu thì tính bền của hệ tương đối cao. Thế điện động  $\zeta$  ở bề mặt mixen nếu lớn cũng có tác dụng duy trì tính bền của hệ.

Sự tăng nhiệt độ có thể phá vỡ mixen làm cho hệ phân lớp. Sự tăng nồng độ chất điện ly sẽ làm giảm độ tan, làm giảm thế  $\zeta$  cũng có thể dẫn tới sự phá vỡ tính bền. Chẳng hạn: thêm NaCl vào dung dịch xà phòng làm giảm  $C_t$  của xà phòng, các mixen xà phòng bị phá vỡ, tạo lên lớp xà phòng dày đặc ở bề mặt. Các phân tử trong mixen sắp xếp định hướng trong môi trường của hệ, nên việc đổi dung môi này bằng một dung môi khác có độ phân cực khác nhau cũng dẫn tới sự thay đổi tính phân tán của hệ keo.

### III. Nhũ tương và chất nhũ hoá.

#### 1. Khái niệm và phân loại nhũ tương.

Nhũ tương là hệ phân tán thô (kích thước giọt lỏng bằng hoặc lớn hơn hạt keo), gồm các hạt lỏng phân bố trong môi trường lỏng, nhưng 2 chất lỏng này không tan hoặc ít tan vào nhau.

Chất nhũ hoá là chất thứ 3 trong hệ có tác dụng làm bền nhũ tương.

Nhũ tương được chia làm 2 loại chính là nhũ tương loại một (gồm các vi hạt dầu phân tán trong nước) ký hiệu là hệ D/N và loại 2 (gồm các vi hạt nước trong dầu) ký hiệu là hệ N/D

Phân biệt 2 loại trên bằng cách đo độ dẫn điện hoặc dùng chất màu nhuộm nhũ tương tương ứng. Ví dụ: Metyl xanh hòa tan tốt trong nước sẽ phát được hệ D/N, Sudan III tan nhiều trong dầu sẽ giúp phát hiện hệ N/D.

Theo nồng độ thể tích, người ta phân chia thành nhũ tương loãng, đậm đặc, rất đậm đặc (còn gọi là gelatin hoá).

Nhũ tương loãng, nồng độ chất phân tán nhỏ hơn 0,1% thể tích của hệ, đó là hệ phân tán cao, kích thước hạt cỡ  $10^{-3}$  cm. Loại hệ này ít phải dùng chất nhũ hoá đặc biệt. Ở đây hạt mang điện do hấp phụ ion chất điện ly, do chất nhũ hoá hấp phụ các ion  $H^+$ ;  $OH^-$  trong nước do đó hệ có tính chất điện động của hệ ghét lưu, tính bền tập hợp tương đối cao.

Nhũ tương đậm đặc, nồng độ chất phân tán có thể trên 70% thể tích của hệ. Ở đây kích thước hạt thường khác nhau từ 0,1 đến  $10^{-4}$  cm hoặc lớn hơn, cũng thuộc loại hệ vi dị thể. Trong hệ cũng có chuyển động Braou, đặc biệt đối với các hạt nhỏ. Do nồng độ cao, khoảng

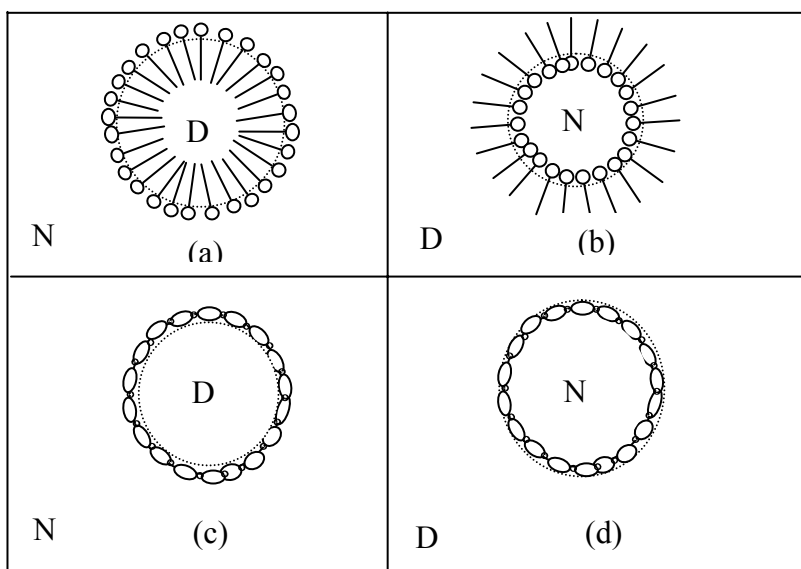


cách giữa các hạt không lớn, dễ xảy ra sự kết dính và sa lắng (nếu khối lượng riêng của chất phân tán lớn) hoặc sa nổi (khi khối lượng riêng của môi trường lớn hơn). Tính bền tập hợp của nhũ tương đậm đặc kém, phụ thuộc vào chất làm bền hay chất nhũ hoá.

Chất nhũ hoá ưa nước trôi, tan vào nước tốt hơn, nó xúc tiến cho quá trình nhũ hoá tạo nhũ tương D/N, còn chất nhũ hoá ưa dầu hơn thì xúc tiến quá trình nhũ hoá tạo nhũ tương loại N/D. Nhờ chất nhũ hoá có thể tạo nên các nhũ tương có nồng độ rất cao (trên 90% thể tích hệ là chất phân tán).

**2. Chất nhũ hoá.**

Chất nhũ hoá là chất có tác dụng làm bền nhũ tương. Trong đa số trường hợp chất nhũ hoá là các chất bán keo hoặc một số các chất khác (có thể là chất vô cơ) có trong phân tử phần ưa dầu kỵ nước và phần ưa nước kỵ dầu.



Hình VI.5: Sơ đồ các giọt nhũ dầu trong nước (D/N) và nước trong dầu (N/D) với các chất nhũ hoá:

- (a) và (b): chất bán keo (xà phòng)
- (c) và (d): cao lanh (chất vô cơ phân cực)

nh  
 VI.5. Phân tử chất nhũ hoá làm cầu nối giữa hai pha lỏng. Cơ chế này có tác dụng giảm năng lượng bề mặt hoặc tăng entropy của hệ, tính bền của nhũ tương tăng lên. Ví dụ: sức căng bề mặt giữa các pha của hệ benzen – nước là  $35 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  có thể giảm xuống đến  $2 \cdot 10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$  khi cho natri oleat vào hệ.

Cũng như các hệ ghét lưu, hệ nhũ tương kém bền vững tập hợp do có năng lượng bề mặt lớn. Tính bền tập hợp của nhũ tương rất phụ thuộc vào bản chất chất nhũ hóa (xem ở trên mục III.1) và lượng chất nhũ hoá đã dùng.

Sự tăng nhiệt độ, dùng ly tâm, lọc, điện di có thể phá vỡ nhũ. Sự thay đổi tính phân cực của dung môi, dùng hoá chất cũng có thể phá vỡ nhũ. Việc dùng ion có hoá trị cao, dùng chất nhũ hoá trái dấu điện tích, hoặc chất có khả năng hấp phụ mạnh hơn chất nhũ hoá cũng có thể làm cho hệ tách lớp.

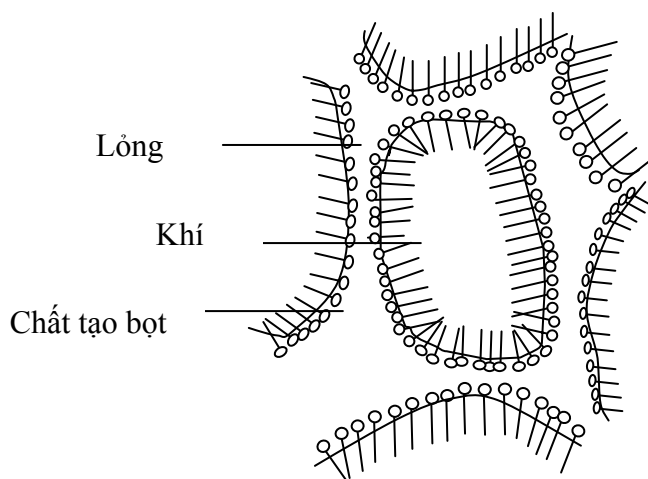
### 3. Hiện tượng đảo nhũ.

Đảo nhũ là hiện tượng chuyển nhũ tương D/N thành nhũ tương N/D biến pha phân tán thành môi trường phân tán và ngược lại. Điều đó có thể thực hiện nhờ tác động cơ học (lắc, khuấy với tốc độ cao, lâu dài), thay đổi chất nhũ hoá. Ví dụ: Nhũ D/N được nhũ hoá bằng natri oleat, nhưng nếu thêm canxi oleat vào hệ thì có thể đảo thành nhũ N/D.

Nhũ tương có sẵn trong tự nhiên hoặc được tạo ra, có nhiều ứng dụng trong thực tế. Ví dụ: Sữa là một nhũ tương, là nhũ mỡ trong nước mà chất làm bền là các prolít động vật. Trong công nghiệp, hoá dược, vật liệu xây dựng, công nghệ tơ sợi và thực phẩm..., sự nhũ hoá rất phổ biến để tạo nhũ tương đậm đặc có độ bền cao. Trong khai thác dầu mỡ thì phải phá vỡ nhũ D/N để tăng hiệu suất khai thác và chế biến dầu.

### VI. Hệ phân tán bọt.

Hệ phân tán khí(bọt khí) trong chất lỏng gọi là hệ phân tán bọt. Đó là hệ thống bọt, được tạo ra khi thổi mạnh chất khí (không khí, CO<sub>2</sub>...) vào một chất lỏng tạo bọt hoặc vào một chất lỏng có chất tạo bọt. Chất tạo bọt thường là chất hoạt động bề mặt như axit béo, xà phòng, protein, saponin... (Đó cũng thường là chất tạo nên tính bền cho nhũ tương D/N)



Hình VI.6: Sơ đồ cấu tạo bọt

Chất tạo bọt hấp phụ trên 2 màng của lớp chất lỏng – xem hình VI.6.

Ở đây chúng ta chỉ đề cập đến hệ thống bọt (có ý nghĩa trong ngành sản xuất và đời sống) Bọt bao gồm các tế bào khí đa dạng tạo nên cấu trúc xốp tổ ong. Hệ thống bọt tuy có diện tích bề mặt lớn, nhưng năng lượng bề mặt là cực tiểu để bọt tồn tại được. Thỏa mãn quy tắc đó thì trên 1 cạnh lỏng của bọt luôn luôn có 3 màng tạo nên với nhau một góc 120<sup>0</sup> và ở một điểm chỉ có thể tạo 4 cạnh đi qua. Các bọt khí sắp xếp sát nhau làm cho bọt có tính bền vững cơ học nào đó.

Bọt sau khi hình thành sẽ bị phá huỷ. Hệ có chất tạo bọt có sức căng bề mặt nhỏ, nhưng khi tạo thành, hệ đã nhận năng lượng (để tăng số lượng hạt bọt). Do đó sẽ có quá trình tự diễn theo chiều giảm năng lượng, theo cách màng chất lỏng không ngừng chảy dồn theo chiều sức hút của trọng lực. Vì thế màng mỏng dần. Cho đến khi độ dày của màng bọt nhỏ hơn 10<sup>-5</sup> cm thì màu sắc (do sự khúc tán ánh sáng) của màng thay đổi hẳn. Từ đa sắc chuyển thành không sắc (không còn tính khúc tán ánh sáng) và sau đó bọt vỡ

Vậy hệ thống bọt không có tính bền động học, còn tính bền tập hợp rất phụ thuộc bản chất và nồng độ chất tạo bọt. Các chất tạo bọt có khả năng tạo thành các màng bề mặt bão hòa và tạo dung dịch có độ nhớt cao sẽ tăng tính bền cơ học cho bọt.

Công nghệ tạo bọt được sử dụng nhiều trong kỹ thuật: tạo màng xốp, tuyền nổi, chế tạo bia và nước giải khát, tạo chế phẩm cứu hoả... Tuy nhiên sự tạo bọt cũng gây nên nhiều trở ngại cho hệ như: ngăn cản sự bay hơi trong nồi chưng, tạo ra hệ dị thể... Trường hợp ấy cần thêm vào chất chống tạo bọt. Ví dụ: rượu (như rượu amylic, octylic được dùng nhiều) và ete thông thường.

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 6

1. Thuyết mixen và thuyết phân tử về sự tạo thành dung dịch polyme?
2. Nhiệt động học về sự hòa tan polyme trong dung môi thích hợp?
3. Sự trương của polyme? Phân biệt sự trương hạn chế với sự trương không hạn chế?
4. Keo ưa lưu? Ví dụ. Sự khác nhau cơ bản giữa các hệ keo ưa lưu và hệ keo ghét lưu.
5. Đặc tính hóa keo của dung dịch protit? Trạng thái đẳng điện và điểm đẳng điện? Tính chất dung dịch protit ở điểm đẳng điện?
6. Hiệu ứng muối kết và các biện pháp keo tụ protit?
7. Tính bền của hệ keo ưa lưu và các biện pháp keo tụ?
8. Đặc điểm của dung dịch bán keo? Nồng độ tới hạn mixen? Mô hình mixen xà phòng trong môi trường nước?
9. Tác dụng tẩy rửa, tác dụng nhũ hóa của dung dịch bán keo? Chất bán keo không ion hóa và chỉ số HLB?
10. Phân loại nhũ tương? Chất nhũ hóa và cơ chế làm bền nhũ tương của nó? Hiện tượng đảo nhũ?
11. Cấu tạo bột? Tính bền động học và tính bền tập hợp của hệ bột?
12. Thêm 1g casein ( $M=108.000$ ) vào 1 lít dung dịch A tạo bởi 800ml dung dịch  $\text{NaCH}_3\text{COO}$  0,12M và 200ml dung dịch  $\text{CH}_3\text{COOH}$  0,08M được hệ A.
  - a/ Tính khối lượng trung bình (theo gam) của 1 hạt casein trong hệ A?
  - b/ Cho biết dấu điện tích ưu thế và hình dạng hạt casein (dạng hình cầu, dạng hình sợi mờ) trong hệ A? Biết  $pK_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 4,75$  và điểm đẳng điện của casein là  $\text{pH} = 6,7$ .  
 Trả lời:  $1,428 \cdot 10^{-9}\text{g}$ .
13. Hòa tan 2,5g gelatin ( $M=86000$ ) vào 500ml dung dịch  $\text{NaHSO}_4$  0.004M.
  - a/ Tính khối lượng trung bình (theo gam) của 1 hạt gelatin trong dung dịch thu được?
  - b/ Cho biết dấu điện tích ưu thế và hình dạng gelatin trong dung dịch trên? Biết điểm đẳng điện của gelatin là  $\text{pH} = 4,7$ .  
 Trả lời:  $1,79 \cdot 10^{-19}\text{g}$ .

## CHƯƠNG VII SỰ TẠO CẤU THỂ. HỆ PHÂN TÁN MÔI TRƯỜNG KHÍ

Cấu thể là một trạng thái của hệ keo phổ biến trong tự nhiên đó là trạng thái rắn hoặc gần rắn của 1 hệ phân tán, cần thiết cho sự tạo hình của đất, của việc chế biến thực phẩm...

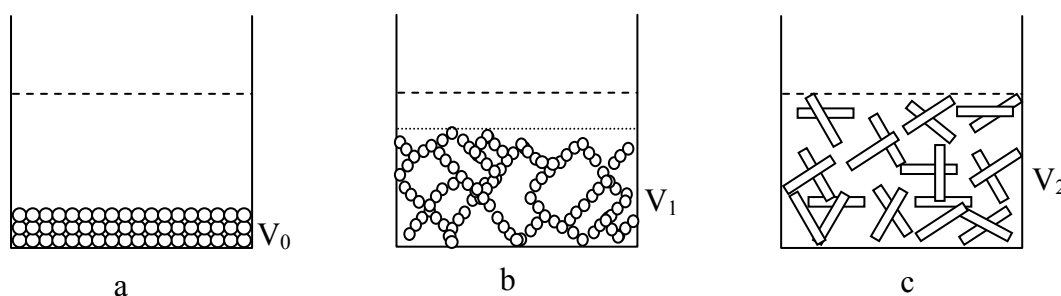
Trong chương này cũng đề cập đến hệ phân tán trong môi trường khí (aerosol và bột) đó là loại hệ phân tán vi dị thể đa dạng và đa phân tán thường gặp trong thực tế.

### I. Sự tạo cấu thể.

#### 1. Phân biệt keo tụ với cấu thể.

Sự keo tụ là trạng thái có tính bền rất kém của hệ, tính phân tán không còn, hệ keo bị phân chia thành 2 pha: pha keo tụ gồm các hạt keo sắp xếp xít nhau và pha kia là môi trường của hệ, như một hệ cụ thể rắn – lỏng, rắn – khí... Sự keo tụ kết thúc như sự kết tủa trong dung dịch, thể tích pha keo tụ thường chiếm tỷ lệ nhỏ so với thể tích của hệ keo ban đầu. Ở pha này các hạt bên nhau, không có tính cấu trúc vì lực dính giữa các hạt còn nhỏ.

Tuy nhiên ở một số hệ keo, khi làm giảm thể đẩy thì thể hút chiếm ưu thế, thể tổng hợp tăng, các hạt keo dính vào nhau tạo ra một khung cấu trúc xốp có tính bền cơ học và môi trường được nạp đầy trong khung đó. Đó là sự tạo cấu thể, hệ keo đang ở trạng thái phân tán lỏng chuyển sang trạng thái rắn hoặc gần rắn, chiếm phần lớn hoặc toàn bộ thể tích của hệ.



Hình III.1: Trạng thái keo tụ và cấu thể:

a: keo tụ, thể tích pha keo tụ là  $V_0$

b và c: cấu thể, thể tích cấu thể là  $V_1$  và  $V_2$

Hình VII.1 cho thấy: Thể tích pha keo tụ là  $V_0$  rất nhỏ so với thể tích của hệ, cấu thể của keo ghét lưu từ các hạt hình cầu có thể tích  $V_1$  lớn hơn thể tích pha keo tụ, nhưng nhỏ hơn thể tích cấu thể  $V_2$  của keo ghét lưu từ các hạt dạng hình tấm.

Hệ keo ghét lưu tạo cấu thể gọi là gel, ví dụ: gel axit silicic (silicagel).

Hệ keo ưa lưu và hệ bán keo tạo cấu thể thì thường gọi là thạch, ví dụ: thạch aga, thạch geletin....

Gel có độ bền cơ học cao và rắn (ví dụ: sự hoá rắn xi măng khi xây dựng chính là sự tạo gel), thạch có độ bền cơ học thấp, nhưng dẻo và đàn hồi đó là đặc điểm cần thiết cho sự tạo hình trong quá trình chế biến thực phẩm.

Sau khi bị sấy khô cả gel và thạch chỉ còn lại bộ khung cấu thể. Gel khô xốp nhưng giòn, bề mặt riêng lớn được dùng nhiều làm chất hút ẩm, chất xúc tác, vật liệu xây dựng... Thạch khô rất xốp và đàn hồi cao được ứng dụng trong nghiên cứu sinh học.

**2. Lý thuyết tổng quát về sự tạo cấu thể.**

Khi thể hút trội, thể đẩy nhỏ thì thể tổng hợp giữa các hạt keo lớn thông thường dẫn hệ tới keo tụ. Nhưng nếu yếu tố kết dính giữa các hạt đạt tới một giá trị xác định thì các hạt đó sẽ dính vào nhau, khi đó va chạm để tạo thành cấu thể giữa các hạt có xác suất rất cao. Lực dính  $\phi$  có giá trị như sau:

$$\phi = \psi_T(1 + \alpha) \tag{VII.1}$$

$\alpha$ : hệ số dính của các hạt, có giá trị dương

Giá trị  $\alpha = 0$  ứng với hạt hình cầu, tính đồng nhất về năng lượng ở mọi điểm là cực đại, khi đó lực dính đúng bằng thể tổng hợp  $\psi_T$ . Hệ keo ở trạng thái cân bằng giữa phân tán và keo tụ.

Chỉ khi  $\alpha > 1$  nghĩa là khi lực dính lớn hơn hẳn so với thể tổng hợp thì các hạt mới dính vào nhau, tạo cấu thể. Giá trị  $\alpha$  phụ thuộc vào hình dạng của hạt. Hệ số dính  $\alpha$  đồng biến với tính không đồng nhất của các điểm trên bề mặt hạt. Ở một  $\psi_T$  xác định, nếu  $\alpha$  càng lớn thì lực dính  $\phi$  càng lớn.

Lực dính ở các hạt hình tấm, hình kim, hình đa dạng lớn hơn so với dạng hình cầu rất nhiều. Ví dụ: sol  $Fe_2O_3$  dạng hạt bất kỳ thì nồng độ của hệ keo có thể tạo gel là 1%, đối với keo  $V_2O_5$  hạt dạng hình tấm, hình kim thì nồng độ tạo gel tương ứng là 0,1% và 0,05%.

Bề mặt hạt keo không đồng nhất thì lực dính ở các điểm khác nhau là khác nhau. Tại các đỉnh nhọn, góc sắc... thì năng lượng cao nhưng mức độ hydrat hoá nhỏ (lớp dung môi rất mỏng) thì lực dính rất lớn. Trong môi trường nước (phân cực) điểm càng kỵ nước thì lực dính càng lớn và ngược lại. Thế điện động tại điểm nào đó càng nhỏ thì ở đó lực dính càng lớn.

Khi các hạt va chạm nhau thì tại những điểm có lực dính lớn các hạt sẽ dính vào nhau, liên kết với nhau rất mạnh, tạo nên cái khung của cấu thể. Mỗi nguyên tố của khung cấu thể là một tế bào cấu thể, lực liên kết của khung lớn, trong lòng khung chứa đầy các phân tử dung môi không còn tính chảy như môi trường phân tán keo. Phần chất lỏng ở bề mặt khung bị hấp phụ bởi lực hấp phụ, phần còn lại lấp đầy các tế bào và bị giữ cơ học ở đó bởi lực phân tử. Cấu thể có đặc tính của chất rắn hoặc gần với chất rắn.

Lực dính giữa các hạt càng lớn, nồng độ keo tối thiểu để có thể tạo khung cấu thể càng nhỏ thì cấu thể càng xốp, nghĩa là tế bào khung càng rộng.

**3. Độ nạp không gian và số phối trí của khung cấu thể.**

*Độ nạp không gian* ( $\delta$ ) của khung cấu thể là phần không gian của khung cấu thể (ở dạng khô) chiếm trong tổng thể tích của cấu thể tạo thành.

$$\delta = \frac{V_0}{V} \tag{VII.2}$$

$V_0$  ( $cm^3$ ): thể tích khung

$V$  ( $cm^3$ ): thể tích gel hoặc thạch

Như vậy:  $\delta < 1$ ,  $\delta$  càng nhỏ thì độ nạp không gian của cấu thể càng nhỏ. Nghĩa là với một lượng nhỏ chất phân tán đã tạo được một thể tích gel hoặc thạch rất lớn.

Ví dụ: Hệ keo  $Fe_2O_3$  1% ở điều kiện xác định thì nó tạo gel, 100g hệ đó tạo được  $100cm^3$  gel  $Fe_2O_3$ , khối lượng riêng của  $Fe_2O_3$  là  $3,6g.cm^{-3}$ , thì độ nạp được tính như sau:

$$V_0 = \frac{1}{3,6} = 0,278cm^3$$

$$\delta = \frac{0,278}{100} = 0,00278 \text{ hoặc } 0,278\%$$

nghĩa là trong gel, cái khung chỉ chiếm nhỏ hơn 0,3%, còn lại là nước chiếm ở các tế bào khung. Đó là đặc điểm quan trọng của trạng thái cấu thể.

Khi  $\delta$  càng nhỏ thì  $\varphi$  càng lớn, lực liên kết trong khung cấu thể càng mạnh, điều đó cũng có nghĩa là hệ càng đa dạng, tính chất dị biệt trên bề mặt tại các điểm là rất khác nhau. Chẳng hạn 2 loại hạt keo  $V_2O_5$  (khối lượng riêng  $\rho=3,82g.cm^{-3}$ ) dạng hình tấm và dạng hình kim đều tạo cấu thể thì độ nập của 2 loại hạt đó khác nhau. Ở dạng tấm nồng độ tạo gel là 0,1%,  $\delta=0,026\%$ . Ở dạng kim, nồng độ tạo gel là 0,05%,  $\delta=0,013\%$ .

Như vậy có thể qua giá trị độ nập không gian của cấu thể, suy ra các đặc tính về hình dạng, trạng thái bề mặt của các hạt.

*Số phối trí của khung cấu thể.*

Tế bào khung bắt đầu từ một hạt rồi phát triển theo 3 chiều không gian. Số phối trí của một khung cấu thể được tính bằng số hạt dính trực tiếp với 1 hạt làm tâm “kết tinh”. Số phối trí là K có giá trị từ 2 đến 12 (tương tự số phối trí kết tinh). Số phối trí càng lớn thì khung càng dày đặc, độ nập càng lớn thì độ xốp của khung càng nhỏ. Khi K bằng 2 và 3 thì độ nập nhỏ nhất, độ xốp là lớn nhất, đối với một chất phân tán keo. Chẳng hạn số phối trí K = 12 thì  $\delta = 74\%$ , còn K = 3 thì  $\delta < 5\%$ .

#### 4. Các yếu tố ảnh hưởng tới sự tạo cấu thể.

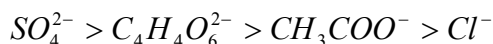
Nồng độ của hệ keo, hình dạng hạt, kích thước hạt, nồng độ chất điện ly, pH môi trường, nhiệt độ... đều ảnh hưởng đến tốc độ tạo cấu thể.

Nồng độ keo tăng thì sẽ tăng độ va chạm giữa các hạt, tốc độ tạo cấu thể sẽ tăng và độ bền của khung tăng lên. Khi nồng độ keo không đổi thì tính đa phân tán và tính đa dạng của hệ càng tăng thì tốc độ tạo gel hoặc thạch càng lớn.

Trong một khoảng nhiệt độ, tăng nhiệt độ sẽ làm tăng chuyển động Brao của hạt, xúc tiến quá trình tạo cấu thể. Trái lại sự khuấy lắc thường cản trở sự tạo cấu thể. Sự tăng nhiệt độ quá mức sẽ phá vỡ cấu thể.

Ví dụ: Làm lạnh dung dịch chứa 2% gelatin hoà tan trong nước nóng sẽ được khối rắn trong suốt gọi là thạch gelatin hoặc gel gelatin. Điều chế gel axit silicic bằng cách trộn dung dịch natri silicat với dung dịch axit HCl nồng độ khoảng 5 đến 10%. Để hỗn hợp đứng yên một thời gian sẽ được gel rắn trong suốt, thời gian cần thiết để kết thúc sự hoá gel phụ thuộc vào nồng độ các dung dịch muối và axit. (Sau khi sấy gel axit silicic sẽ thu được silicagen xốp, bề mặt riêng khoảng 400 đến 500m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup> được sử dụng phổ biến làm chất hút ẩm, chất hấp phụ...).

Trong dung dịch điện ly, các anion có tác dụng tạo thạch của keo ưa lưu (protit, tinh bột, aga...), trong nhiều trường hợp thứ tự tác dụng đó là:



Trong nhiều trường hợp sự tạo cấu thể gel và thạch trước khi có sự keo tụ. Ví dụ: ở pH gần điểm đẳng điện protit dễ hoá thạch vì lúc đó mức độ ưa nước của plyme rất thấp, điều đó thuận lợi cho sự tạo liên kết hydro giữa các nhóm phân cực, cho lực tương tác phân tử giữa những đoạn mạch kỵ nước, cho lực hút tĩnh điện giữa các nhóm tích điện ngược dấu nhau... nghĩa là tăng lực dính giữa các hạt keo và thúc đẩy sự tạo thạch.



## 5. Một số tính chất của cấu thể

### *Hiện tượng sol – gel thuận nghịch*

Một tính chất đặc biệt của trạng thái cấu thể là tính sol – gel thuận nghịch. Đó là khả năng của hệ khi cấu thể đã bị phá vỡ bởi một lực cơ học nào đó, lại có thể tự ý phục hồi cấu thể trong một thời gian, nghĩa là có trạng thái cân bằng:



khi lực thôi tác động, trong những điều kiện xác định (nhiệt độ, pH...).

Tính chất sol – gel thuận nghịch là khái niệm chung chỉ sự biến đổi thuận nghịch của keo – gel và keo – thạch. Đó là vì liên kết giữa các hạt khi tạo cấu thể thuộc loại liên kết yếu (ví dụ: lực tương tác phân tử, lực do liên kết hydro).

Hiện tượng sol – gel thuận nghịch thường gặp trong tự nhiên, trong công nghệ, trong cơ thể sống. Một số loại đất sét có tính sol – gel thuận nghịch, điều đó có lợi trước những tác động của hiện tượng động đất, sự khoan rung, sự hạ cọc rung... Trong kỹ thuật khoan giếng, khi muốn hút bỏ đất đá người ta biến gen thành son, nhưng khi muốn định hình thành giếng thì phải hoá rắn thành giếng bằng cách chuyển son vào; nhưng phải nhanh tạo thành gen. Khi pha son là lúc tạo son nhưng khi son lên bề mặt thì phải tạo gen để son không bị chảy trôi. Sự đông vón xà phòng bằng dung dịch NaCl nồng độ cao có thể làm cho xà phòng gelatin hoá tức là tạo thạch để đổ khuôn hoặc đóng bánh.

### *Hiện tượng teo và trương*

Hiện tượng teo đó là khả năng tự ý giảm kích thước gel (nhưng vẫn giữ nguyên dạng ban đầu của nó) làm thoát môi trường phân tán ra khỏi các nguyên tố cấu thể. Nguyên nhân là do lúc đầu trong sự tạo cấu thể, giữa các nguyên tố cấu thể số điểm tiếp xúc còn khá ít. Dần dần do sự sắp xếp lại các hạt (nhờ chuyển động nhiệt) số điểm tiếp xúc tăng lên, cấu thể bị nén lại, đẩy một phần môi trường ra ngoài.

Ngược với hiện tượng teo là hiện tượng trương: Cấu thể đã teo lại hút môi trường phân tán.

Các cấu thể có thể tính teo và tính trương

## II. Hệ phân tán môi trường khí.

### 1. Đặc điểm.

Hệ phân tán keo và thô trong môi trường khí gọi là sol khí hoặc aerosol.

Aerosol là hệ rất loãng, độ phân tán thấp, độ đa phân tán cao, môi trường có độ nhớt rất nhỏ. Tương tác giữa hạt phân tán và môi trường không đáng kể nên lớp điện kép ở bề mặt hạt không hình thành. Trong hệ chuyển động Brao rất mạnh, sự sa lắng rất nhanh so với hệ phân tán trong môi trường lỏng.

Aerosol gồm sương mù, khói, bụi và loại hỗn hợp giữa chúng với nhau. Sương mù là hệ gồm các giọt lỏng phân tán trong môi trường khí. Khói là hệ các hạt rắn phân tán trong môi trường khí. Bụi thuộc loại khói nhưng hạt rắn ở đây lớn hơn so với hạt rắn trong khói. Nếu khói là khí thải công nghiệp thì đó là hệ phân tán phức tạp gồm các hạt rắn, hạt lỏng, bụi và khí thải.

Trong aerosol người ta chấp nhận kích thước các hạt như sau: khói gồm các hạt kích thước khoảng  $10^{-7}$  đến  $10^{-3}$  cm. Bụi gồm các hạt khoảng  $10^{-3}$ . Sương mù gồm các hạt có kích thước khoảng  $10^{-5}$  đến  $10^{-3}$  cm.



Sau đây là kích thước các loại hạt thường gặp trong tự nhiên và sản xuất:

Sương mù	Kích thước hạt (cm):	$5 \cdot 10^{-5}$
Mây tầng		$10^{-4} \div 10^{-3}$
Mây mưa		$10^{-3} \div 10^{-2}$
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (mù)		$10^{-4} \div 10^{-3}$
ZnO		$5 \cdot 10^{-6}$
Khói thuốc lá		$10^{-5} \div 10^{-4}$
Khói lò		$10^{-5} \div 10^{-2}$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (khói)		$5 \cdot 10^{-4} \div 10^{-4}$

Kích thước các hạt rất khác nhau phụ thuộc vào nguồn gốc và điều kiện tạo ra chúng. Các hạt lỏng thì dạng hình cầu, các hạt rắn thì đa dạng chúng có thể kết dính vào nhau tạo những hạt có kích thước lớn hơn.

Trong aerosol các hạt không có lớp điện kép nhưng có thể tích điện (không lớn) do hạt hấp thụ năng lượng bức xạ hoặc hấp phụ ion trong không khí. Trong chế tạo điện tích aerosol do điều kiện sản xuất tạo cho nó. Các aerosol kim loại hoặc oxit kim loại thường tích điện âm, còn phi kim và oxit của chúng tích điện dương. Ví dụ:

Aerosol	Dấu điện tích	Aerosol	Dấu điện tích
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	SiO <sub>2</sub>	+
MgO	-	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+
Zn	-	NaCl	+
ZnO	-	Than	+
Bột mỳ	-	Tinh bột	+

## 2. Một số tính chất hoá keo của hệ.

Hệ aerosol có tính quang học tương tự hệ keo môi trường lỏng. Ở aerosol sự khuếch tán ánh sáng rõ rệt hơn do chiết suất giữa chất phân tán và môi trường rất chênh lệch nhau. Hệ aerosol có một số hiện tượng khác với hệ lyosol. Đó là hiện tượng nhiệt di, nhiệt sa lắng, quang di.

Nhiệt di là hiện tượng các hạt aerosol xa rời vật nóng. Nhiệt sa lắng là sức sa lắng của các hạt lên những phần lạnh hơn của bề mặt vật được đốt nóng không đều (ví dụ: bụi thường tập trung ở trên vách, trên trần của lò, hoặc mặt sau của các máy phát ánh sáng, bóng đèn...)

Nhiệt di và nhiệt sa lắng có quan hệ với kích thước (r) của hạt và bước sóng (λ) của bức xạ.

Nếu  $\lambda \gg r$  thì các phân tử khí bay với tốc độ lớn hơn ở phía hạt nóng hơn, điều đó có tác dụng cho các hạt xung quanh theo chiều giảm nhiệt độ. Còn nếu  $\lambda \ll r$  thì trong trường gradient nhiệt độ, chuyển động của hạt cũng xảy ra theo chiều giảm nhiệt độ. Hai hiện tượng trên có ý nghĩa lớn trong sự vận chuyển các aerosol trong khí quyển. Nhiệt di làm cho aerosol từ miền nóng vào miền lạnh, còn nhiệt sa lắng làm cho aerosol sa lắng ở phần lạnh hơn, tạo điều kiện cho sự ngưng tụ hoặc keo tụ thành hạt lớn hơn và rơi xuống (thành mưa).

Quang di là sự di chuyển các hạt aerosol khi hạt được chiếu sáng ở một phía, đó là trường hợp riêng của nhiệt di. Các hạt không trong suốt chuyển động theo hướng đi của tia sáng, đó là quang di dương. Đối với hạt trong suốt thì có hiện tượng quang di âm nghĩa là hạt

chuyển dịch về phía nguồn sáng, do lúc này phía sau hạt được hâm nóng bởi các tia khúc xạ trong hạt mạnh hơn so với phía trước hạt.

Nhiệt di, nhiệt sa lắng, quang di là những hiện tượng liên quan đến tính động học phân tử chỉ đặc trưng cho hệ aerosol.

Các hạt có chuyển động Brao rất mạnh, nhưng độ nhớt của môi trường rất nhỏ và kích thước hạt lại thô, nên hệ aerosol không bền vững, dễ sa lắng. Hạt có kích thước lớn thì tốc độ sa lắng lớn, các hạt nhỏ thì chuyển động rất mạnh nên dễ va chạm vào nhau và liên kết lại thành những hạt lớn hơn. Vì thế ở hệ aerosol có nồng độ cao thời gian keo tụ một nửa rất nhỏ, ở các hệ aerosol loãng thì thời gian keo tụ một nửa rất lớn.

Vậy aerosol loãng là hệ rất bền. Các hạt có kích thước hạt  $10^{-5}$  đến  $10^{-4}$  cm có nồng độ cao nhất ở độ cao 18km trong khí quyển, chúng lơ lửng ở đó từ 3 đến 22 ngày làm tăng rất mạnh tính đục của khí quyển.

Có thể phá vỡ aerosol bằng cách thay đổi tốc độ và chiều của dòng aerosol bằng cách lọc, bằng tác dụng sóng siêu âm. thêm mầm ngưng tụ, tác dụng của điện trường...

Aerosol tự nhiên có ý nghĩa lớn trong thiên văn, trong nông nghiệp. Chúng là một yếu tố quyết định đến chế độ mưa, khí hậu, thời tiết. Các hiện tượng mưa tuyết, phóng điện khi giông tố, cầu vồng... là do hệ aerosol trong khí quyển. Hệ aerosol sinh ra do khí thải công nghiệp gây ô nhiễm môi trường nên cần phải được khắc phục.

### III. Bột và tính chất của nó.

Bột là hệ phân tán thô trong môi trường khí, gắn với tinh thể của aerosol. Do kích thước hạt lớn nên hệ không có tính bền động học. Do mật độ hạt lớn nên khối lượng riêng của bột rất lớn hơn so với aerosol.

Kích thước hạt bột rất khác nhau phụ thuộc vào phương pháp điều chế và mục đích sử dụng. Sau đây là kích thước hạt một số bột dùng trong công nghệ thực phẩm.

Tên loại bột	Đường kính hạt $\times 10^4$ cm
Các oxyt kim loại	0,1 đến 1,0
BaSO <sub>4</sub> (tạo thành do kết tủa)	1 đến 5
BaSO <sub>4</sub> (tạo thành do nghiền)	5 đến 20
Cao lanh	2 đến 20
Tinh bột gạo	6 đến 10
Tinh bột ngô	15 đến 25
Tinh bột khoai tây	100 đến 150
Bột mì loại tốt	50 đến 200
Bột mì loại trung bình	200 đến 800
Kakao	100 đến 200

#### *Sự hóa bụi của bột.*

Khi có gió, các hạt tách khỏi bột và trở thành bụi lơ lửng trong không khí gọi là sự hóa bụi của bột.

Đầu tiên là sự trượt của các hạt, khi tốc độ gió tới một giá trị nào đó thì hạt nhảy múa và tách khỏi bề mặt (rất mạnh ở những điểm nhô cao của bột). Sự trượt, sự nhảy múa làm cho các hạt va đập vào nhau theo kiểu dây chuyền, có hạt rơi xuống, có hạt bay lên và tạo bụi trong môi trường khí.

Sự hóa bụi phụ thuộc vào tốc độ gió, kích thước, dạng hạt, độ dính của bột, nhiệt độ...

Tốc độ gió càng lớn, kích thước hạt càng nhỏ, hạt dạng hình cầu, bề mặt đồng nhất, độ nhớt và độ dính thấp thì tốc độ hóa bụi càng lớn.

Ví dụ: với tốc độ gió  $10.m.s^{-1}$  thì chỉ các hạt cát kích thước nhỏ hơn 0,1mm nhảy múa, còn các hạt lớn hơn chỉ có chuyển động lăn trượt trên bề mặt cát.

Khi độ ẩm của hạt tăng thì tốc độ hóa bụi giảm. Độ ẩm làm tăng độ dính hạt, bởi sức căng bề mặt của nước lớn. Đồng thời độ ẩm còn tạo điều kiện cho các hạt tích điện hoặc trung hòa điện. Nói chung độ ẩm làm cho các hạt bột tích điện, làm tăng độ dính giữa các hạt, làm cản trở sự hóa bụi của chúng.

#### *Sự tạo cấu thể.*

Lượng nước thêm vào bột tăng sẽ chuyển bột khô thành bột nhão và thành hệ cấu thể (gel hoặc thạch) có độ xốp khác nhau, tính lưu đàn khác nhau phụ thuộc vào bản chất của bột. Cấu thể tạo thành trong điều kiện tĩnh đẳng nhiệt. Nếu có ngoại lực tác động thì cấu thể không hình thành, dòng chảy trong hệ chuyển hệ thành lyosol. Ở dạng bột nhão hay cấu thể thì độ nhớt của hệ rất cao, nhưng khi trở thành hệ phân tán trong môi trường lỏng thì hệ có những tính chất của hệ phân tán thô.

#### *Tác dụng tạo viên khô cho bột*

Đây là tác dụng ngược với sự hóa bụi và sự tạo sol của bột. Ở mỗi loại bột xác định, với độ dính thích hợp, khi được ly tâm thì các hạt bột kết dính vào nhau, tạo nên dạng hình cầu rất dễ hình thành. Nếu tốc độ ly tâm quá lớn hoặc quá nhỏ thì sự tạo viên rất kém.

Sự nghiền chất phân tán thành bột và sự tạo viên bột được dùng nhiều trong sản xuất và đời sống.

## CÂU HỎI VÀ BÀI TẬP CHƯƠNG 7

1. Phân biệt keo tụ và cấu thể, gel và thạch
2. Lý thuyết về sự hình thành cấu thể.
3. Trạng thái cân bằng sol-gel ?
4. Các yếu tố ảnh hưởng đến sự tạo cấu thể
5. Độ nẹp không gian và số phối trí của khung cấu thể? Ý nghĩa
6. Đặc điểm của aerosol
7. Đặc điểm của trạng thái bột
8. Tính tốc độ sa lắng của các giọt nước có bán kính  $10^{-4}$ cm và  $10^{-6}$ cm, trong không khí tĩnh? Giả sử khối lượng riêng của nước là  $1\text{g.cm}^{-3}$ , khối lượng riêng của không khí bằng 0, độ nhớt của không khí bằng  $1,8.10^{-4}$ poa.

Trả lời:  $1,2.10^{-2}\text{cms}^{-1}$ ,  $1,2.10^{-6}\text{cms}^{-1}$

## PHỤ LỤC

Các hằng số trong những phương trình hoặc công thức toán học

Tên gọi	Ký hiệu	Giá trị
Gia tốc trọng trường	g	9,8m.s <sup>-2</sup>
Hằng số khí	R	8,314J.mol <sup>-1</sup> .độ <sup>-1</sup>
Nhiệt độ tuyệt đối	T	0,0.82.l.atm.mol <sup>-1</sup> .độ <sup>-1</sup> t <sup>0</sup> (C) + 273
Số Avogadro	N <sub>0</sub>	6,02.10 <sup>23</sup>
Số pi	π	3,1416

## MỤC LỤC

Lời nói đầu	
Chương I: Khái niệm về các hệ keo .....	2
I. Cách phân loại các hệ phân tán .....	2
1. Theo kích thước hạt phân tán .....	2
2. Theo trạng thái tập hợp pha của hệ.....	3
3. Theo cường độ tương tác giữ hạt phân tán và môi trường của hệ.....	3
II. Những đặc điểm của hệ phân tán keo.....	4
1. Bề mặt dị thể.....	4
2. Bề mặt riêng và độ phân tán .....	4
III. Khái niệm về hệ đa phân tán .....	6
1. Cấp hạt.....	6
2. Mức độ đa phân tán .....	8
IV. Điều chế và tinh chế các hệ keo .....	10
1. Điều chế.....	10
2. Tinh chế keo .....	10
Câu hỏi và bài tập:.....	12
Chương II: Tính chất động học phân tử và sự khuếch tán ánh sáng của các hệ keo.....	13
I. Tính động học phân tử .....	13
1. Chuyển động Brao (Brown) .....	13
2. Sự khuếch tán .....	14
3. Áp suất thẩm thấu.....	15
4. Cân bằng màng Đônnan (Donnan) .....	16
5. Độ nhớt.....	18
II. Sự khuếch tán ánh sáng của hệ keo.....	21
Câu hỏi và bài tập.....	25
Chương III: Năng lượng bề mặt. Sự hấp phụ .....	26
I. Năng lượng bề mặt và sức căng bề mặt.....	26
II. Khuynh hướng giảm diện tích bề mặt của hệ.....	27
III. Sự hấp phụ.....	28
1. Một số khái niệm cơ bản .....	28
2. Độ hấp phụ và độ phủ.....	28
3. Sự hấp phụ trên bề mặt rắn.....	30
4. Sự hấp phụ trên bề mặt lỏng.....	33
IV. Sự thẩm ướt và sự ngưng tụ mao quản.....	35
1. Sự thẩm ướt.....	35

2. Sự ngưng tụ mao quản.....	35
Câu hỏi và bài tập.....	38
Chương IV: Tính chất điện của các hệ keo .....	39
I. Hiện tượng điện động.....	39
II. Cấu tạo hạt keo ghét lưu. ....	39
III. Lớp điện kép và điện thế bề mặt của hạt keo. ....	41
1. Cấu tạo lớp điện kép.....	41
2. Điện thế bề mặt của hạt keo.....	45
3. Xác định thế điện động.....	47
IV. Hấp phụ trao đổi ion.....	48
1. Khái niệm. ....	48
2. Nhựa trao đổi.....	49
3. Nhiệt động học về hấp phụ trao đổi ion.....	49
Câu hỏi và bài tập.....	51
Chương V: Tính bền của các hệ keo và sự keo tụ .....	52
I. Tính bền của các hệ keo. ....	52
1. Lý thuyết về tính bền.....	52
2. Tính bền động học và tính bền nhiệt động học.....	52
3. Thế hút, thế đẩy giữa các hạt.....	53
II. Sự keo tụ .....	54
1. Keo tụ keo ghét lưu bằng chất điện ly.....	54
2. Hiện tượng bất thường khi keo tụ bằng chất điện ly. ....	57
3. Sự keo tụ keo ghét lưu bằng hỗn hợp chất điện ly. ....	58
4. Sự keo tụ tương hỗ. ....	59
5. Động học của sự keo tụ bằng chất điện ly.....	62
III. Sự keo pepti hoá (kéo tán).....	65
Câu hỏi và bài tập.....	67
Chương VI: Hệ keo ưa lưu và hệ bán keo .....	68
I. Khái niệm về chất cao phân tử và sự tạo thành dung dịch của nó. ....	68
1. Cao phân tử mạch thẳng và mềm dẻo.....	68
2. Các lý thuyết về sự hình thành dung dịch polyme. ....	69
3. Nhiệt động học về sự hòa tan polyme .....	70
4. Sự trương của polyme. ....	71
II. Hệ keo ưa lưu.....	72
1. Đặc điểm chung.....	72
2. Đặc tính hoá keo của dung dịch protit.....	72
3. Tính bền và sự keo tụ keo ưa lưu. ....	74

II. Hệ bán keo. ....	75
1. Tính chất cơ bản của dung dịch bán keo. ....	75
2. Tác dụng tẩy rửa, tác dụng nhũ hoá của các dung dịch bán keo. ....	77
3. Chất bán keo không ion hoá. Chỉ số HLB. ....	78
4. Tính bền và sự keo tụ các hệ bán keo. ....	79
III. Nhũ tương và chất nhũ hoá. ....	79
1. Khái niệm và phân loại nhũ tương. ....	79
2. Chất nhũ hoá. ....	80
3. Hiện tượng đảo nhũ. ....	81
VI. Hệ phân tán bọt. ....	81
Câu hỏi và bài tập. ....	83
Chương VII: Sự tạo cấu thể. Hệ phân tán môi trường khí. ....	84
I. Sự tạo cấu thể. ....	84
1. Phân biệt keo tụ với cấu thể. ....	84
2. Lý thuyết tổng quát về sự tạo cấu thể. ....	85
3. Độ nạp không gian và số phối trí của khung cấu thể. ....	85
4. Các yếu tố ảnh hưởng tới sự tạo cấu thể. ....	86
5. Một số tính chất của cấu thể. ....	87
II. Hệ phân tán môi trường khí. ....	87
1. Đặc điểm. ....	87
2. Một số tính chất hoá keo của hệ. ....	88
III. Bọt và tính chất của nó. ....	89
Câu hỏi và bài tập. ....	91



## TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Bộ môn Hóa lý: Giáo trình Hóa học chất keo, Khoa Hóa Đại học Tổng hợp Hà Nội, năm 1972.
2. Bộ môn Hóa học: Giáo trình Hóa lý thuyết, toàn tập, Trường Đại học Nông nghiệp I – Hà Nội, năm 1977.
3. E. Wolfram : Koloidika , tom I; II; III, Budapest, 1976
4. F. Damels, R. Alberty: Hóa lý (tiếng Việt dịch từ bản tiếng Nga), tập II, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội, năm 1972.
5. J. Shaw: Introduction to Colloid and Surface Chemistry, Butterworth, London-Boston, 1980.
6. K. Shinoda, T. Nakagawa, B. Tamushi, T. Isemura: Koloidal surfactants, Academic Press New York and London, 1963
7. Phan Xuân Vận: Hoá cơ sở lý thuyết, tập II, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội, năm 1988.
8. R. Sandor: Koloidika, Budapest, 1981
9. S. Voiuscki ; Giáo trình hóa keo (tiếng Nga), Moskva, 1964
10. Trần Văn Nhân; Nguyễn Thạc Sửu; Nguyễn Văn Tuế: Hóa lý, tập II, Nhà xuất bản Đại học và Trung học chuyên nghiệp Hà Nội, năm 1985.
11. Trần Văn Nhân: Giáo trình Hóa học chất keo, Khoa Hóa học trường Đại học khoa học tự nhiên Hà Nội, năm 2001.