

.....oOo.....

## CHƯƠNG 7: CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT



# Chương 7: **CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT**

**I. Năng lượng bề mặt**

**II. Sự hấp phụ trên ranh giới dung dịch lỏng – khí**

**III. Sự hấp phụ khí và hơi trên chất hấp phụ rắn**

**IV. Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn**



# I. NĂNG LƯỢNG BỀ MẶT

## 1. Sức căng bề mặt:

Định nghĩa : là lực tác dụng trên một đơn vị độ dài trên bề mặt, tiếp tuyến với bề mặt, có khuynh hướng làm giảm diện tích bề mặt.

*Kí hiệu:*  $\sigma$  (dyn/cm).

*Đổi đơn vị:*  $1 \text{ dyn/cm} = 10^{-3} \text{ N/m}$ .



**Công để tăng diện tích bề mặt**  
**= độ tăng của năng lượng tự do bề mặt  $dE_s$**   
**= sự chênh lệch về thế năng giữa các phân tử trong pha thể tích và trong lớp bề mặt.**

**Năng lượng tự do bề mặt trên một đơn vị diện tích:**

$$dE_s = \sigma \cdot dS$$

$$(1 \text{ erg} = 1 \text{ dyn} \cdot 1 \text{ cm}; 1 \text{ erg/cm}^2 = 1 \text{ dyn/cm})$$

Suy ra:

$$\sigma = \frac{E_s}{S}$$

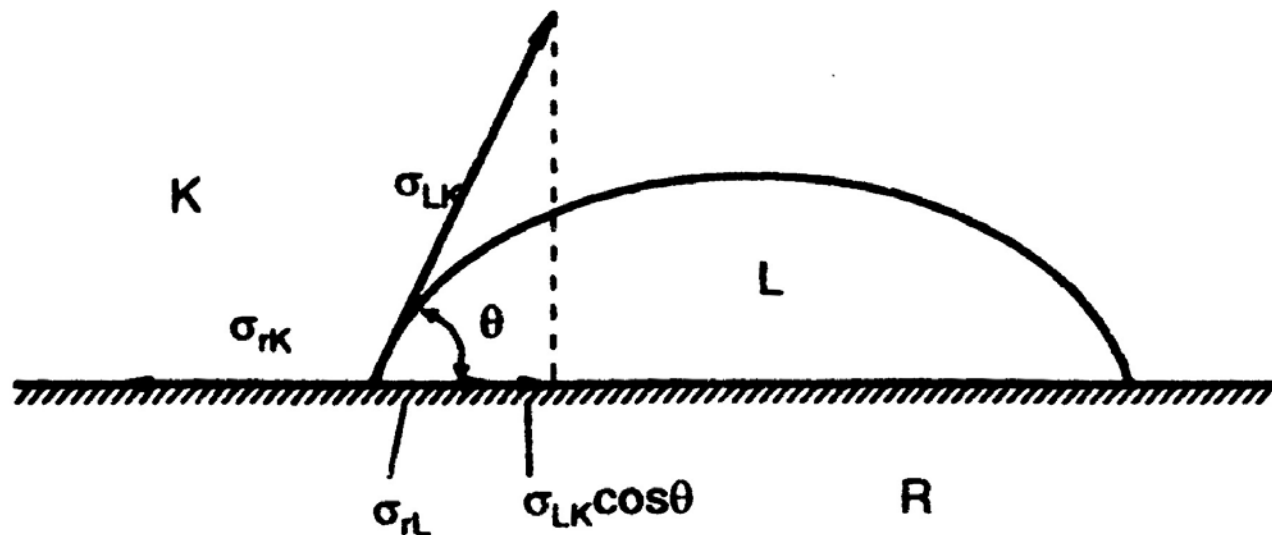
**Sức căng bề mặt chính là năng lượng tự do trên một đơn vị diện tích bề mặt, cũng là công tạo nên  $1 \text{ cm}^2$  bề mặt.**

## 2. Hiện tượng dính ướt

Là sự phân bố bề mặt giữa 3 pha R – L – K sao cho năng lượng toàn phần bề mặt  $E_s$  là nhỏ nhất.

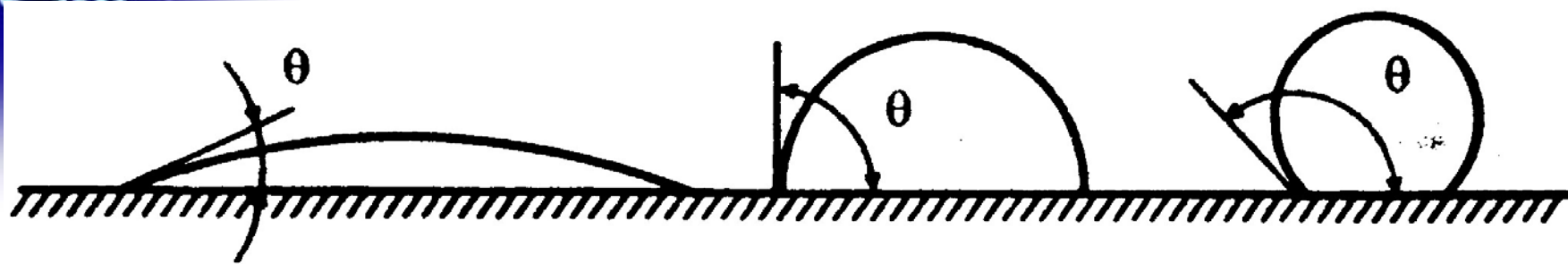
Các đại lượng đặc trưng: - Góc dính ướt:  $\theta$

- Độ dính ướt:  $\cos\theta$



**Định luật Young**

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{rk} - \sigma_{rl}}{\sigma_{lk}}$$



a

b

c

**Dính ướt**

**Không dính ướt**

$$\sigma_{rk} > \sigma_{rl}$$

$$\cos\theta > 0$$

$$\theta < 90^\circ$$

$$\sigma_{rk} = \sigma_{rl}$$

$$\cos\theta = 0$$

$$\theta = 90^\circ$$

$$\sigma_{rk} < \sigma_{rl}$$

$$\cos\theta < 0$$

$$\theta > 90^\circ$$

**Dính ướt toàn phần:**

$$\sigma_{rk} > \sigma_{rl} + \sigma_{kl}$$

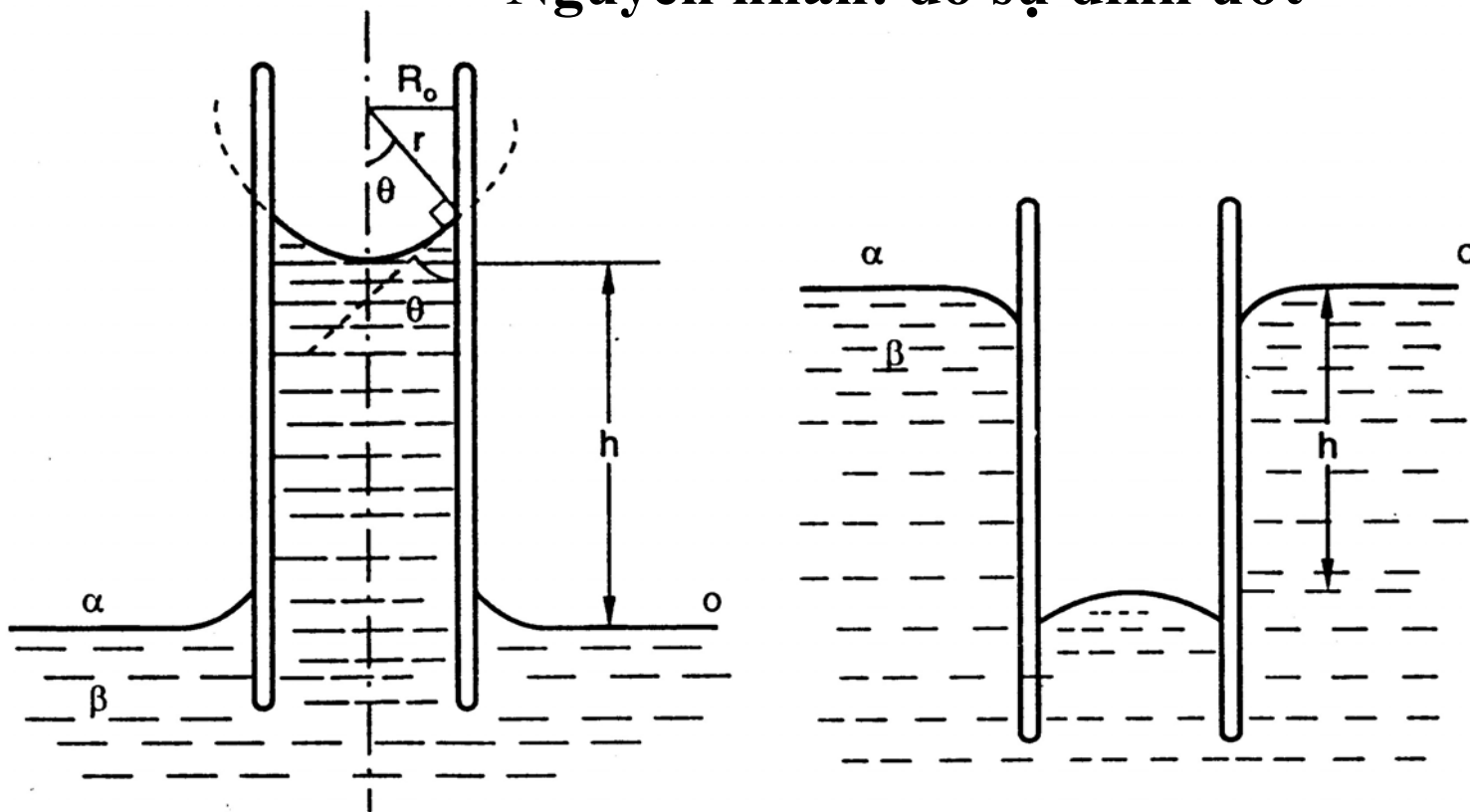
**Không dính ướt toàn phần:**

$$\sigma_{rl} > \sigma_{rk} + \sigma_{kl}$$

### 3. Hiện tượng mao dẫn

Là hiện tượng dâng lên hay tụt xuống của chất lỏng trong ống mao quản

Nguyên nhân: do sự dính ướt





## Phương trình Young – Laplace:

Đối với mặt elip:  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta = \sigma \cdot \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right)$

Đối với mặt cầu:  $\Delta P = P^\alpha - P^\beta = \frac{2 \cdot \sigma}{r}$

### Quy ước:

- Mặt cong lồi :  $r > 0 \Rightarrow \Delta P > 0 \Rightarrow P_L > P_K$
- Mặt cong lõm :  $r < 0 \Rightarrow \Delta P < 0 \Rightarrow P_L < P_K$
- Mặt phẳng :  $r = \infty \Rightarrow \Delta P = 0$





## Phương trình Thompson - Kelvin :

Đối với giọt chất lỏng trong pha khí:

$$R.T . \ln \frac{P^r}{P^o} = \frac{2\sigma.\bar{V}}{r}$$

Đối với giọt chất lỏng trong pha lỏng:

$$R.T . \ln \frac{C^r}{C^o} = \frac{2\sigma.\bar{V}}{r'}$$

Quy ước:

- Mặt cong lồi :  $r > 0 \Rightarrow P^r > P^o$
- Mặt cong lõm :  $r < 0 \Rightarrow P^r < P^o$
- $r_1 < r_2 \Rightarrow P^{r1} > P^{r2}$

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{R_o \cdot g \cdot h \cdot (d^\beta - d^\alpha)}{\cos \theta}$$

## 4. Các phương pháp xác định sức căng bề mặt

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

$$\sigma = \frac{1}{2} \cdot \frac{R_o \cdot g \cdot h \cdot (d^\beta - d^\alpha)}{\cos \theta}$$

2. Phương pháp cân giọt chất lỏng:

$$\sigma = \frac{V \cdot d \cdot g}{2 \cdot \pi \cdot R_o \cdot f^*}$$

**V** : thể tích giọt.

**R<sub>0</sub>**: bán kính mao quản.

**f\***: hệ số hiệu chỉnh. Số tay.

# SỰ HẤP PHỤ

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

**Chất bị hấp phụ**: là chất bị hút lên bề mặt phân chia pha

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

**Độ hấp phụ**: là lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt một đơn vị chất hấp phụ.

-  $x$  (mol/g)

-  $\Gamma$  (mol/m<sup>2</sup>)

$$\Gamma_i = \frac{n_i^S}{S}$$

## II. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT LỎNG - KHÍ

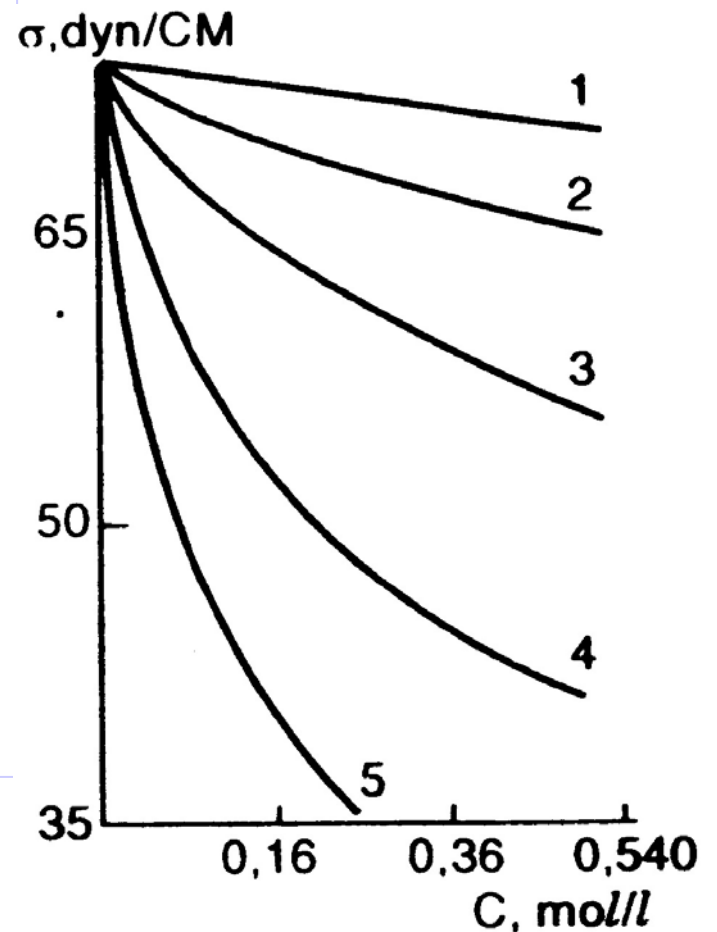
### 1. Chất hoạt động bề mặt:

Có thể xảy ra 2 trường hợp khi có chất tan trong dd

- **C tăng  $\rightarrow$   $\sigma$  tăng :**

chất không hoạt động bề mặt

- **C tăng  $\rightarrow$   $\sigma$  giảm :** chất HĐBM






## 2. Phương trình hấp phụ Gibbs

Xác định mối quan hệ giữa lượng chất bị hấp phụ trên bề mặt với nồng độ trong dd và sức căng bề mặt

$$d\sigma = -\sum_i \frac{n_i^S}{S} d\mu_i = -\sum_i \Gamma_i \cdot d\mu_i$$

- Với:
- $\mu_i$  : thế hóa học của cấu tử i
  - $\Gamma_i$  : độ hấp phụ bề mặt của cấu tử



\* Nếu hấp phụ hơi của cấu tử chất tan (2) trên dung môi (1), trong đó không có sự tan lẫn  
(VD: hydrocarbon/H<sub>2</sub>O)

$$\Gamma = -\frac{P}{R.T} \cdot \left( \frac{\partial \sigma}{\partial P} \right)_T$$

**P** : áp suất hơi bão hòa của hơi/khí

\* Nếu hấp phụ chất hòa tan trong dd lên bề mặt pha lỏng:

$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \cdot \left( \frac{d\sigma}{da} \right)_T$$

**a**: hoạt độ

Nếu dd loãng, thay a bằng

**C**

## Độ hoạt động bề mặt

$$-\frac{d\sigma}{dC}, -\frac{d\sigma}{da}, -\frac{d\sigma}{dP} = G^* = \text{Độ hoạt động bề mặt} \\ = \text{Đại lượng Gibbs}$$

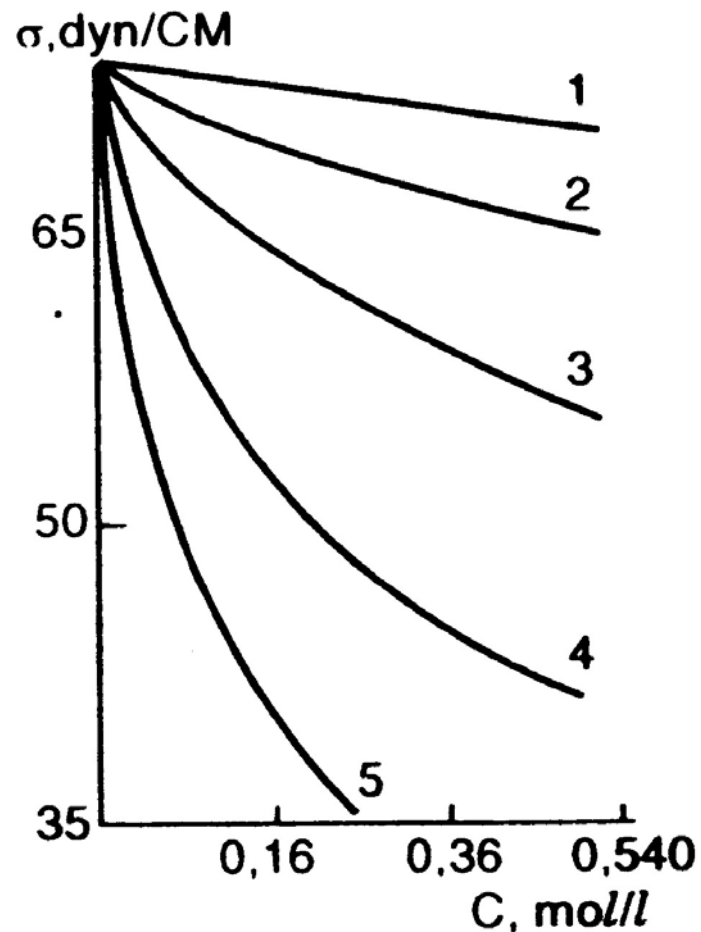
$$\Rightarrow \Gamma = \frac{a}{RT} \cdot G^*$$

\*  $\frac{d\sigma}{dC} > 0$  ( $G^* < 0$ )  $\Rightarrow \Gamma < 0$  : Hấp phụ âm  
Chất không HĐBM

\*  $\frac{d\sigma}{dC} < 0$  ( $G^* > 0$ )  $\Rightarrow \Gamma > 0$  : Hấp phụ dương  
Chất HĐBM

## Quy tắc Traube:

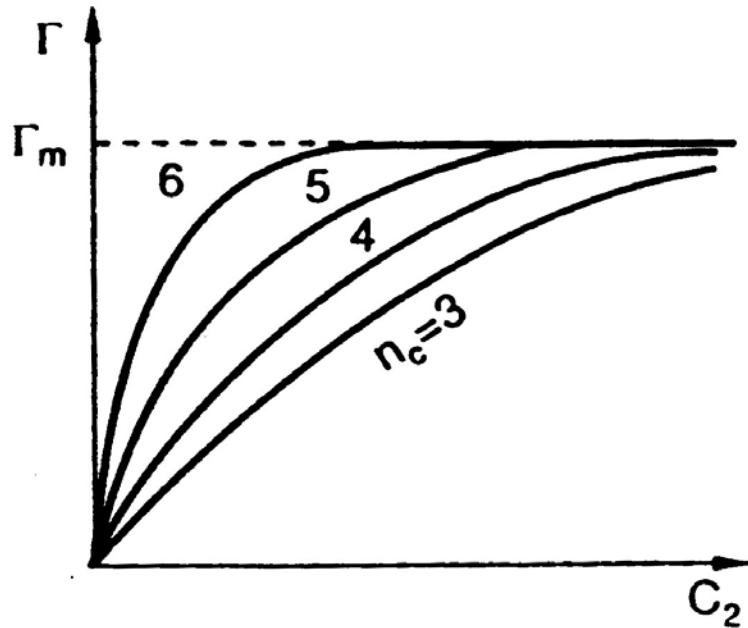
Độ hoạt động bề mặt tăng lên 3 - 3,5 lần khi tăng chiều dài mạch cacbon lên thêm một nhóm methylene  $\text{CH}_2$ .



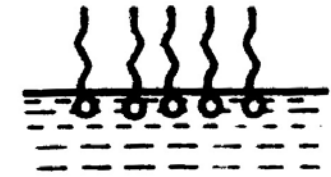
Đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt của dãy đồng đẳng chất HDBM – axit hữu cơ

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





a)



b)

- Trong quá trình HP,  $\Gamma$  sẽ tăng đến 1 giá trị giới hạn  $\Gamma_m$ .
- Các phân tử chất HDBM phân bố thành 1 lớp đơn phân tử, tạo thành màng hay bọt.



### 3. Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

\* Phương trình Sitkopski:  $\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = k.C$  (C nhỏ)

$$\sigma_0 - \sigma = \sigma_0 . B . \ln\left(\frac{C}{A} + 1\right) \quad (C \text{ lớn})$$

**1/A: hằng số mao quản riêng  $\rightarrow$  phụ thuộc chất HĐBM**

**B = 0,2 ở 20°C, ít phụ thuộc chất HĐBM.**

**\* Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir:**

$$\Gamma = -\frac{C}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dC} = \frac{C}{RT} \cdot B \cdot \sigma_0 \cdot \frac{1}{A+C} = \frac{B \cdot \sigma_0}{RT} \cdot \frac{\frac{1}{A} C}{1 + \frac{1}{A} C} = \frac{k_2 k_1 C}{1 + k_1 C}$$

\*  $k_1 C \ll 1$  ( $C \ll A$ ) :  $\Gamma = k_2 k_1 C$

\*  $k_1 C \gg 1$  ( $C \gg A$ ) :  $\Gamma_m = k_2 = \frac{B \sigma_0}{RT}$

$$\Rightarrow \Gamma = \Gamma_m \frac{k_1 C}{1 + k_1 C}$$

**Phương pháp xác định  $\Gamma_m$  và  $k_1$ :**  
**→ Vẽ đồ thị**

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



### **III. SỰ HẤP PHỤ KHÍ VÀ HƠI TRÊN BỀ MẶT RẮN**

## HẤP PHỤ VẬT LÝ

## HẤP PHỤ HÓA HỌC

+ Lực hấp phụ là lực vật lý: lực Van Der Waals, lực liên kết hydro → tương tác yếu.

+ Lực hấp phụ là lực hóa học: tạo liên kết hóa học.

+ Tạo đa lớp hấp phụ

+ Tạo đơn lớp hấp phụ

+ Khử hấp phụ thuận nghịch

+ Khó khử hấp phụ

+ Không có tính chọn lọc

+ Có tính chọn lọc

+ Nhiệt hấp phụ thường nhỏ: 2 – 6 kcal/mol.

+ Nhiệt hấp phụ tương đối lớn, cỡ nhiệt phản ứng hóa học: > 20 – 22 kcal/mol.

+ Năng lượng hoạt hóa thấp, kéo theo nhiệt độ quá trình thấp.

+ Năng lượng hoạt hóa cao, kéo theo nhiệt độ của quá trình cao.



## Các đường biểu diễn hấp phụ:

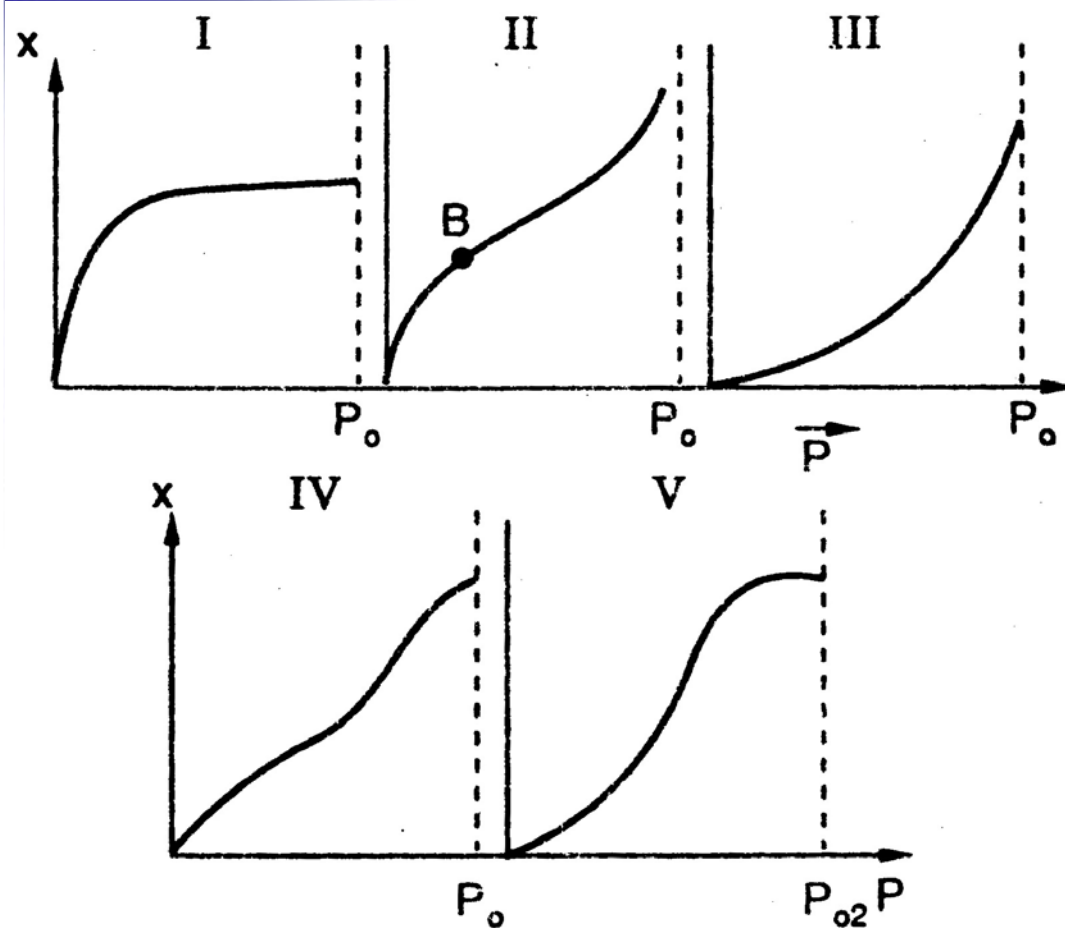
**$T = \text{const}$ :  $\Gamma = f(C)$ : đường đẳng nhiệt hấp phụ.**

**$P = \text{const}$ :  $\Gamma = f(T)$ : đường đẳng áp hấp phụ.**

**$C = \text{const}$ :  $\Gamma = f(T)$ : đường đẳng lượng hấp phụ.**

## 2. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt:

Có các dạng đường đẳng nhiệt hấp phụ sau:



I: hấp phụ đơn lớp, tuân theo phương trình Langmuir.

II: Hấp phụ vật lý có tạo thành nhiều lớp phân tử trên bề mặt. Trước điểm B là đơn lớp, qua B là đa lớp.

III: hấp phụ có nhiệt hấp phụ nhỏ hơn hay bằng nhiệt ngưng tụ.

IV, V: tương ứng dạng II & III trong trường hợp có ngưng tụ mao quản, đặc trưng cho hấp phụ trên vật liệu xốp.

*a. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt FREUNDLICH:*

$$x = bP^{1/n}$$

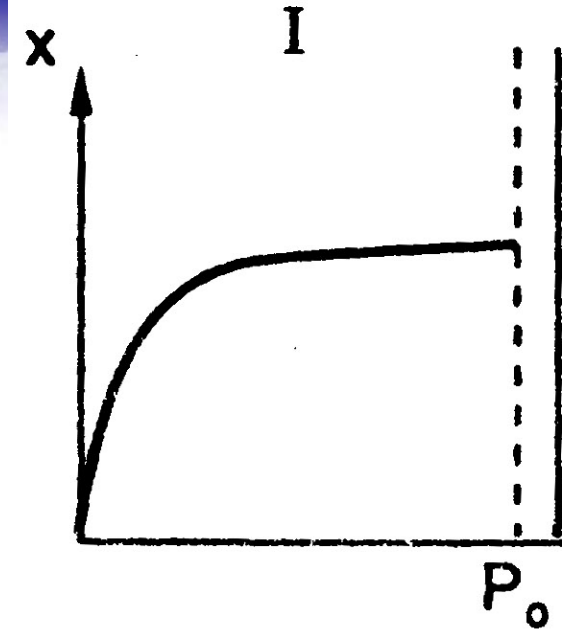
**b** và **n** là các hằng số.

Với **x**: độ hấp phụ (mol/g).

**P**: áp suất chất bị hấp phụ sau khi đã đạt cân bằng hấp phụ.

**Phạm vi ứng dụng:**

- Áp suất trung bình
- Đ/v hấp phụ K/R : sử dụng ở áp suất trung bình  
 $1/n = 0,2 - 1$
- Đ/v hấp phụ L/R : (thay P bằng C)  $1/n = 0,1 - 0,2$



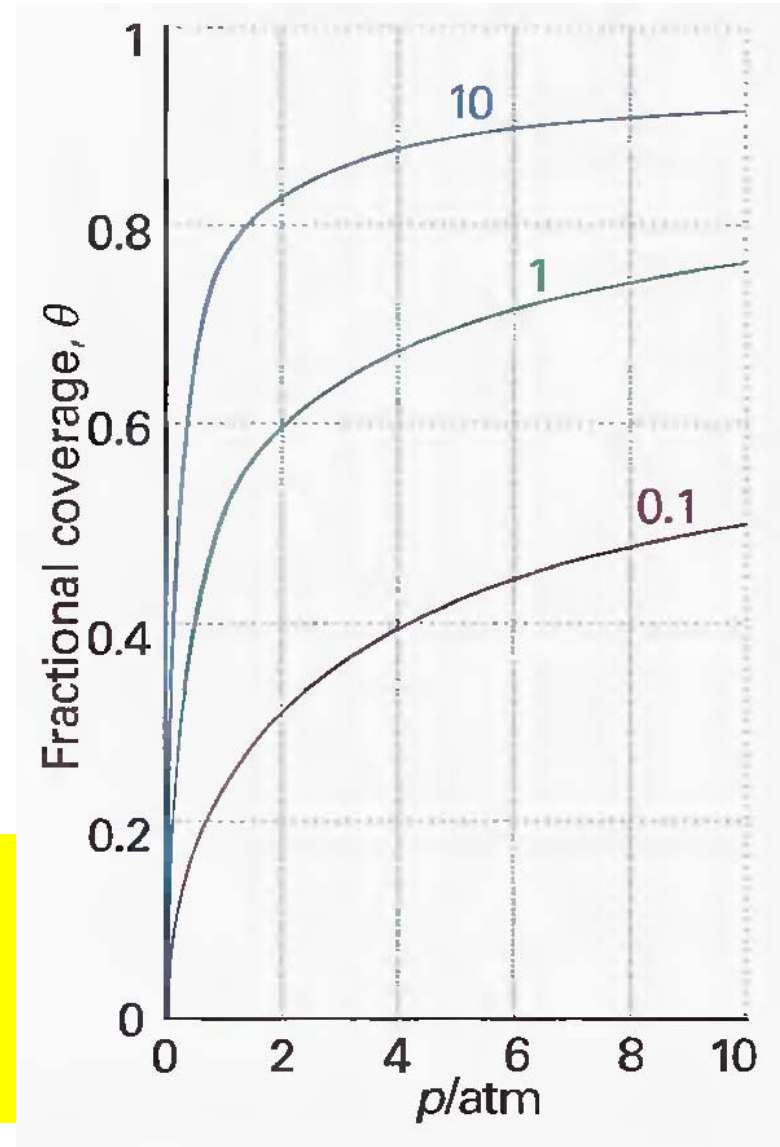


## *b. Phương trình hấp phụ đơn lớp LANGMUIR:*

### Giả thiết

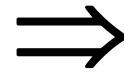
- HP là đơn lớp
- $E_{HP}$  đồng nhất (nhiệt HP ở mọi điểm như nhau)
- HP là quá trình thuận nghịch
- Các chất bị HP không tương tác với nhau

**Có hạn chế: sai biệt khoảng 30%**  
**Phù hợp với 1 số trường hợp**  
**Là cơ sở cho các thuyết khác**



***b. Phương trình hấp phụ đơn lớp LANGMUIR:***

$$\theta = \frac{x}{x_m} = \frac{v}{v_m} = \frac{Kp}{1 + Kp}$$



$$x = x_m \cdot \frac{Kp}{1 + Kp}$$
$$v = v_m \cdot \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Với  $x_m, v_m$  (cm<sup>3</sup>/g): **độ HP tối đa** sao cho HP đơn lớp.

**K = const = f(T)**, không phụ thuộc mức độ che phủ.

*Nhận xét:*

p nhỏ ( $Kp \ll 1$ )  $\rightarrow x = x_m Kp$

p lớn ( $Kp \gg 1$ )  $\rightarrow x = x_m$

p trung bình  $\rightarrow x$  có dạng như pt Freundlich



## Xác định bề mặt riêng của chất hấp phụ :

$$S_o = \frac{v_m NA_o}{22400} = x_m NA_o \quad (\text{m}^2/\text{g})$$

Với  $A_o$ : diện tích bề mặt chiếm chỗ của phân tử chất bị hấp phụ.

$N$  : số Avogadro.

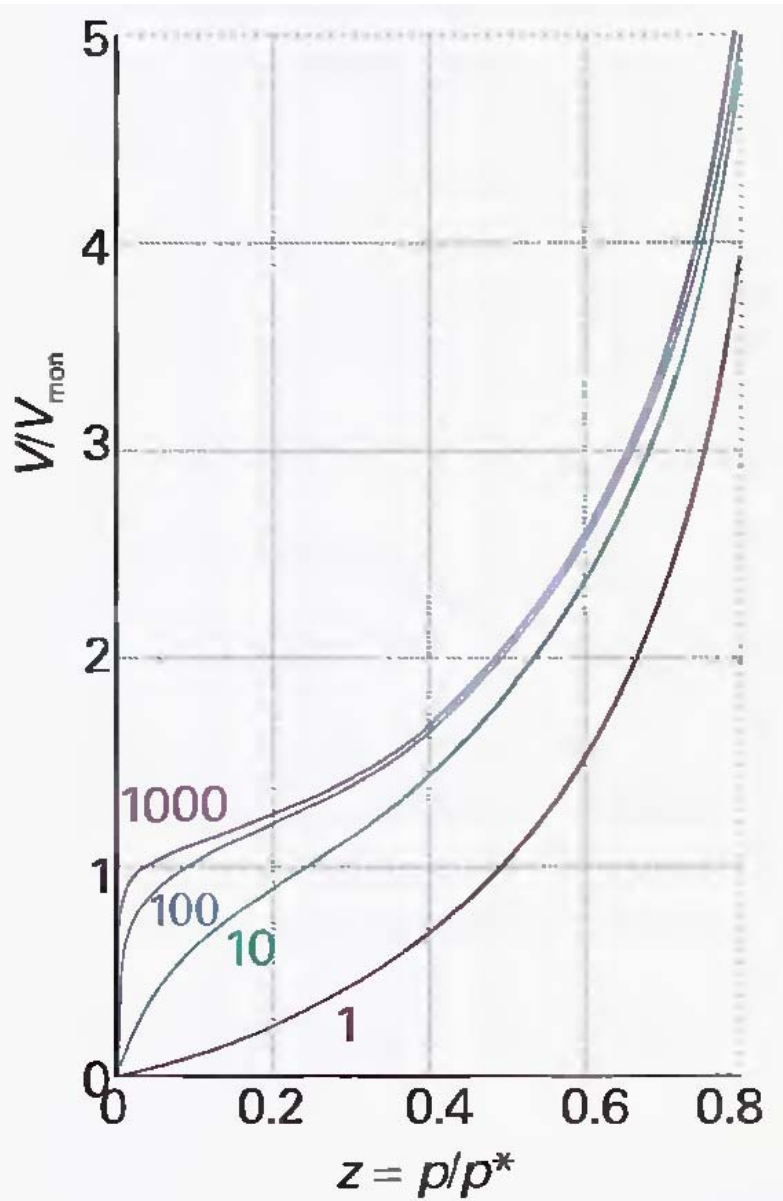


***b. Phương trình hấp phụ đa lớp BET:***

***Brunauer, Emmett, Teller, 1938.***

**Giả thiết**

- HP là đa lớp
- Lực HP chủ yếu là lực Van der Waals
- $E_{HP} \approx E_{\text{ngưng tụ}}$
- Các chất bị HP chỉ tương tác với các phân tử trước và sau nó (không tương tác với phân tử bên cạnh)



**Dạng tuyến tính:**

$$v = \frac{v_m c \frac{P}{P_0}}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + c \frac{P}{P_0} - \frac{P}{P_0}\right)}$$

$$v = v_m \frac{cx}{(1-x)[1+(c-1)x]}$$

với  $x = \frac{P}{P_0}$  là áp suất tương đối.

$$\frac{P}{v} \cdot \frac{P_0}{P_0 - P} = \frac{P_0}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \cdot P$$



**Với :**

**$P_0$ :** áp suất hơi bão hòa của khí bị HP.

**$v$ :** thể tích khí bị hấp phụ ở áp suất  $P$ .

**$v_m$ :** thể tích khí bị HP ở áp suất  $P$  trong lớp đơn phân tử.

**$c$ :** thừa số năng lượng.

$$c = f(T, q_1, q_n) = e^{\frac{-(q_n - q_1)}{RT}}$$

**$q_1$ :** nhiệt hấp phụ của lớp đơn phân tử đầu tiên.

**$q_n$ :** nhiệt ngưng tụ lớp  $n$  = nhiệt hóa lỏng khí bị HP

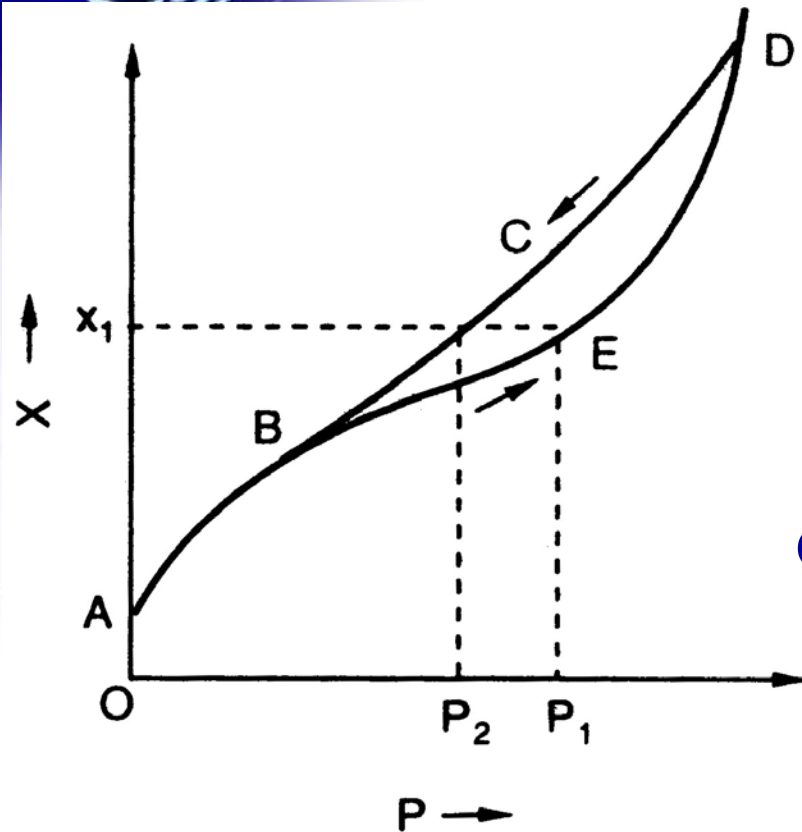


Xác định bề mặt riêng của chất hấp phụ :

$$S_0 = \frac{v_m}{22400} NA_0 \beta$$

**$\beta$ :** hệ số đặc trưng cho yếu tố hình học (sắp xếp của các phân tử.  
Nếu sắp xếp khít nhau thì  $\beta = 1$ .

# SỰ NGỪNG TỤ MAO QUẢN



D Là sự ngưng tụ hơi của chất bị HP trong các mao quản của chất HP xảy ra sau sự HP

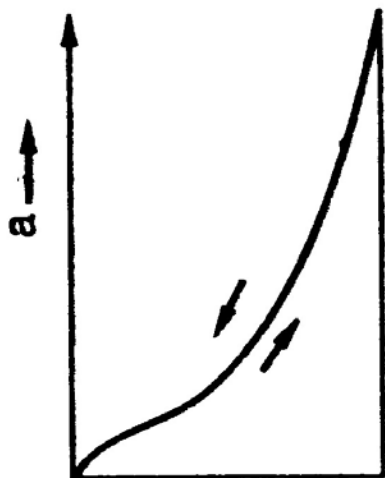
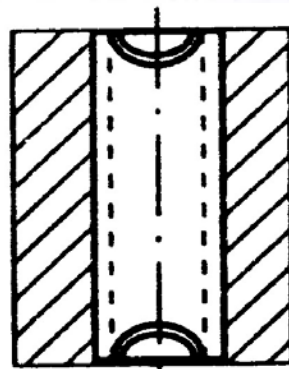
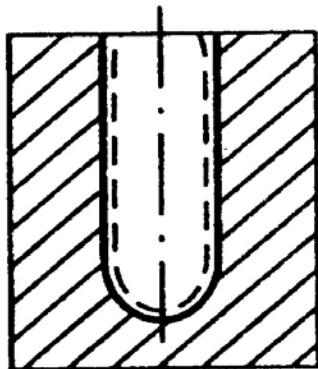
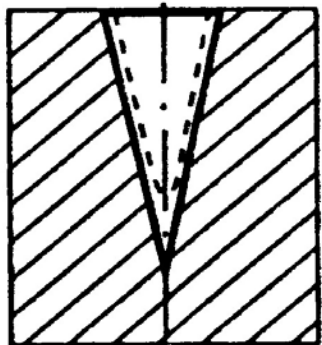
## Hiện tượng:

có vòng trề trên đường HP và giải HP

Xảy ra với vật liệu mao quản trung bình

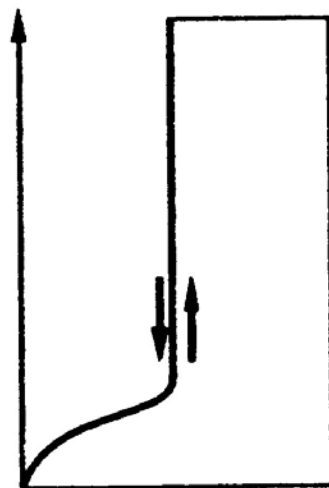
**Nguyên nhân:** lớp chất bị HP bị dính ướt tạo mặt cong lõm trong mao quản





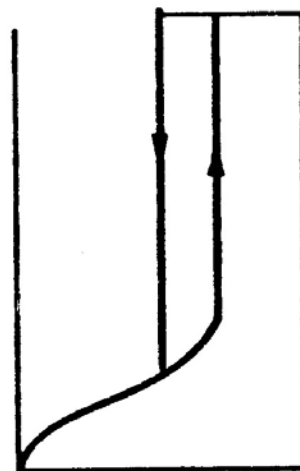
$P/P_0$  →

a)



$P/P_0$  →

b)



$P/P_0$  →

c)



## IV. SỰ HẤP PHỤ TRÊN RANH GIỚI LỎNG - RẮN

Hấp phụ LỎNG - RẮN có nhiều điểm giống hấp phụ KHÍ - RẮN.

Điểm khác : Dung môi tương tác với chất bị hấp phụ.  
Dung môi có thể bị hấp phụ



# 1. Hấp phụ các chất không điện ly (HP phân tử)

**Độ hấp phụ:**  $x_1$  (dung môi) ;  $x_2$  (chất tan)

$$x_2 = \frac{(c_2^o - c_2) \cdot V^o}{m}$$

$V^o$ : thể tích chung của dd (L)

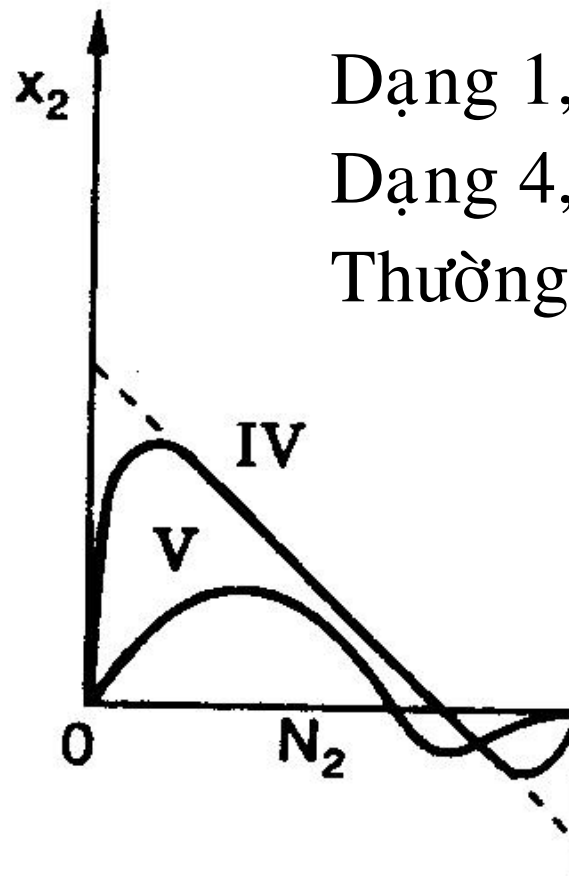
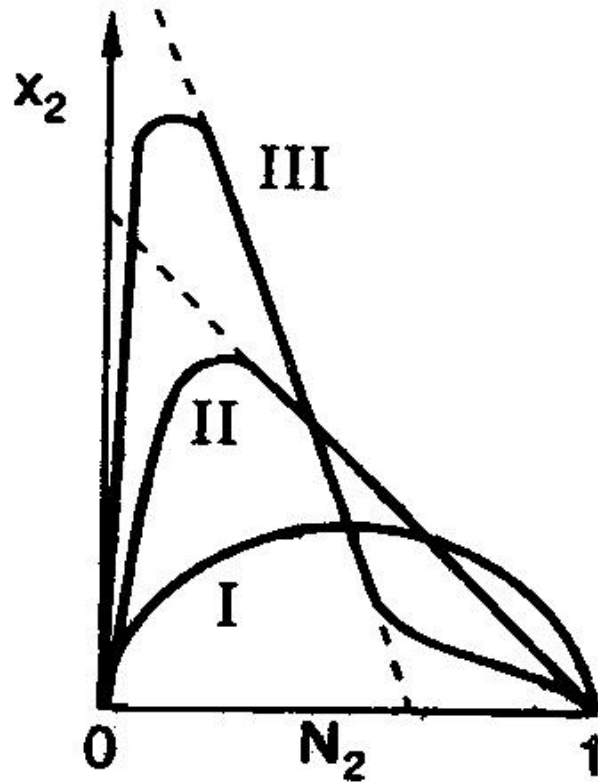
$m$ : lượng chất hấp phụ (g)

$c_2^o$  ;  $c_2$  : nồng độ chất tan trong  
dd trước & sau HP (mol/L)

**Lưu ý:**  $x_i$  có thể dương hay âm

## Đường đẳng nhiệt hấp phụ:

biểu diễn  $x_2$  theo phần mol  $N_2$  của chất tan trong dd



Dạng 1, 2, 3:  $x_2$  dương.

Dạng 4, 5:  $x_2$  đổi dấu

Thường gặp: dạng 1.

# Quy luật cơ bản của sự hấp phụ:

Tương tác giữa các phân tử trong pha lỏng có ý nghĩa khá quyết định đ/v khả năng HP

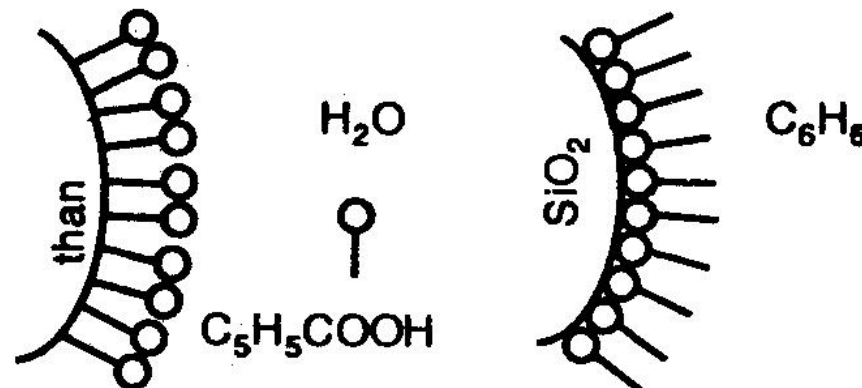
## a. Quy tắc phân tử lượng:

Mạch cacbon được kéo dài --> sự HP tăng.

Ngoại lệ: có sự cản trở về không gian (chất HP có lỗ xấp nhỏ) : sự HP giảm khi mạch C tăng

b. Quy tắc phân cực Rebinder: Quá trình HP diễn ra theo chiều hướng làm san bằng sự phân cực giữa các pha.

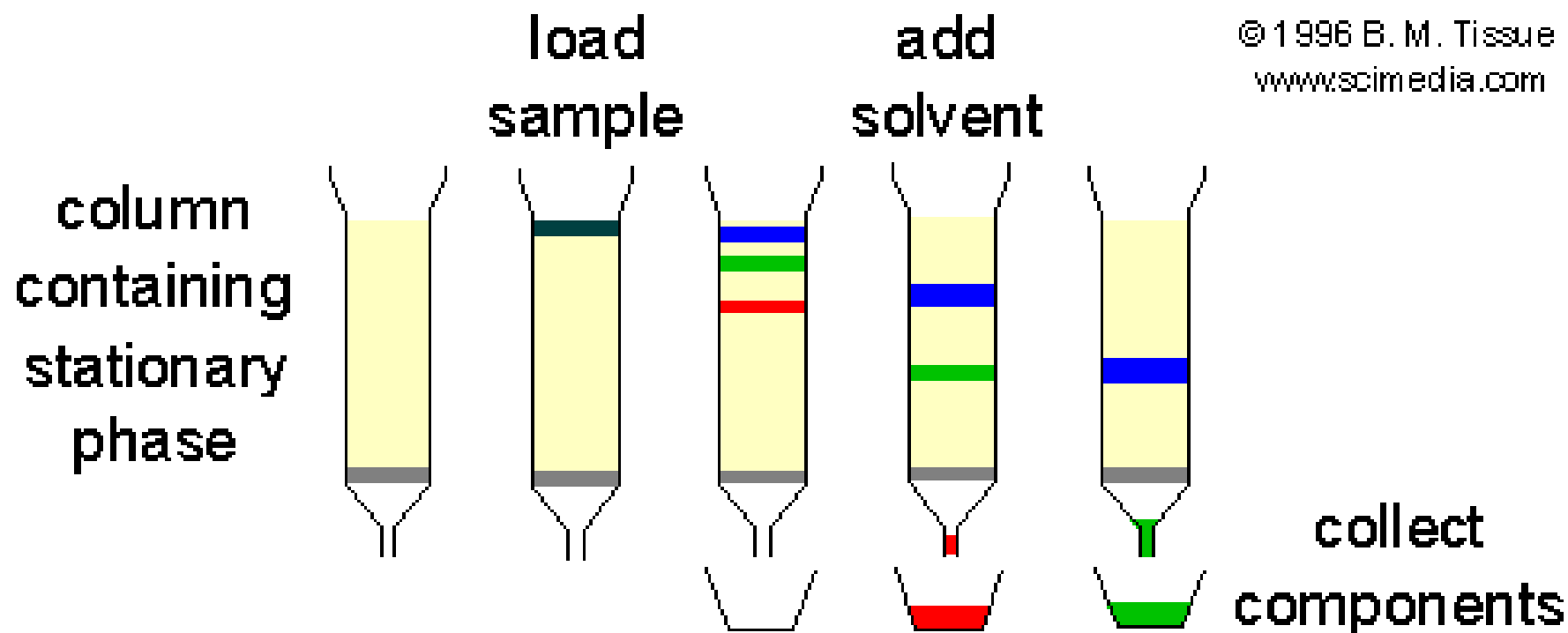
Khác biệt lớn về độ phân cực --> sự HP càng mạnh.



# Ứng dụng của HP phân tử

- làm sạch chất lỏng, thu hồi chất quý,
- phân tích hệ nhiều cấu tử

## Phương pháp sắc ký





## 2. Sự hấp phụ các chất điện ly:

Sự HP là sự **phân bố lại điện tích** nhờ động lực là điện trường trên lớp bề mặt.

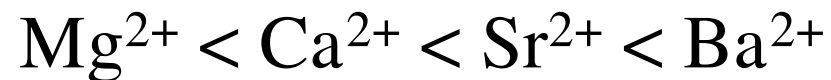
### a/ Sự hấp phụ các chất điện ly:

- Chỉ HP ion trái dấu.

- **Điện tích lớn thì dễ bị HP**



- Đối với các ion cùng điện tích: **bán kính lớn thì dễ bị HP**



**HP ưu tiên:** ion bị HP có trong mạng tinh thể, hoặc giống ion trong mạng TT.



## *b/ Sự trao đổi ion: (HP trao đổi)*

**Chất HP:** - HP một lượng ion từ dd  
- đẩy ra 1 lượng tương đương về điện.

### Đặc điểm:

- Có độ chọn lọc cao.
- Quá trình có thể không thuận nghịch.
- Sự trao đổi ion diễn ra chậm.
- Có thể làm thay đổi pH của dd (khi trao đổi  $H^+$  hoặc  $OH^-$  )