



GIÁO TRÌNH

CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT - SỰ HẤP PHỤ

Chương XI

CÁC HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT. SỰ HẤP PHỤ

§58. TƯƠNG TÁC GIỮA CHẤT BỊ HẤP PHỤ VÀ BỀ MẶT. NĂNG LƯỢNG HẤP PHỤ

1. Một số khái niệm

Hấp phụ là sự tích lũy chất trên bề mặt phân cách các pha (khí – rắn, lỏng – rắn, khí – lỏng, lỏng – lỏng). Chất có bề mặt, trên đó xảy ra sự hấp phụ được gọi là *chất hấp phụ*, còn chất được tích lũy trên bề mặt gọi là *chất bị hấp phụ*. Trong một số trường hợp, chất bị hấp phụ có thể xuyên qua lớp bề mặt và đi vào thể tích của chất hấp phụ. Hiện tượng đó được gọi là *sự hấp thụ*. Khí hydro hoà tan trong kim loại paladi là một ví dụ về sự hấp thụ. Ngược với sự hấp phụ, quá trình đi ra của chất bị hấp phụ khỏi lớp bề mặt được gọi là *sự giải hấp*. Khi sự hấp phụ đạt tới trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp.

Lượng chất bị hấp phụ có thể đặc trưng bằng một số đại lượng sau đây :

1. Đại lượng a chỉ lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ, thường được biểu diễn bằng đơn vị mol/g .

2. Đại lượng α chỉ lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị bề mặt của chất hấp phụ, thường được biểu diễn bằng đơn vị mol/m^2 hoặc mmol/cm^2 .

3. Đại lượng Γ do Gibbs đưa ra chỉ lượng dư của chất bị hấp phụ trong lớp hấp phụ có bề dày h cm và diện tích 1cm^2 , so với lượng của chất đó trong cùng thể tích (tức $h\text{cm}^3$) ở trong pha thể tích, thường biểu diễn bằng mol/cm^2 . Nếu nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha thể tích là bé thì có thể chấp nhận $\Gamma = \alpha$. Nếu vì một lí do nào đó mà nồng độ của chất bị hấp phụ ở trên bề mặt lại thấp hơn ở pha thể tích $\Gamma < 0$, ta gọi đó là *sự hấp phụ âm*.

Đối với một hệ xác định, đại lượng hấp phụ là một hàm của nhiệt độ và áp suất hoặc nồng độ của chất bị hấp phụ trong pha thể tích :

$$a = a(T, P).$$

Đường biểu diễn $a = a(T)$ ở áp suất không đổi, $P = \text{const}$, được gọi là đường *hấp phụ đẳng áp*. Đường biểu diễn $a = a(p)$ hoặc $a = a(C)$ ở nhiệt độ không đổi, $T = \text{const}$, được gọi là đường *hấp phụ đẳng nhiệt*; Đường biểu diễn $P = P(T)$ hoặc $C = C(T)$ ứng với đại lượng hấp phụ cố định, $a = \text{const}$, được gọi là đường *hấp phụ đẳng lượng*. Đường hấp phụ đẳng nhiệt thường được sử dụng rộng rãi nhất để nghiên cứu về hấp phụ.

2. Bản chất lực hấp phụ. Hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học

Tuỳ theo bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ, người ta phân biệt hấp phụ vật lí và hấp phụ hoá học. Hấp phụ vật lí gây ra bởi lực Van der Waals (tương tác yếu) còn hấp phụ hoá học gây ra bởi lực liên kết hoá học (tương tác mạnh).

a) *Hấp phụ vật lí*. Trong hấp phụ vật lí, trường hợp đơn giản nhất là sự hấp phụ của phân tử không phân cực trên bề mặt không phân cực. Trong trường hợp này, thế năng của phân tử tương tác với một nguyên tử của bề mặt có thể biểu diễn bằng phương trình Lennard – Jones :

$$\varphi = -Cr^{-6} + Br^{-12} \quad (58.1)$$

Ở đây r là khoảng cách giữa trung tâm của hai tiểu phân tương tác, số hạng đầu ứng với tương tác hút tạo ra bởi lực khuếch tán, số hạng sau ứng với tương tác đẩy, C và B là các hằng số.

Hằng số C có thể tính theo công thức Kirkwood – Muller như sau :

$$C = -6mc^2 \frac{\alpha_1 \alpha_2}{\alpha_1 / x_1 + \alpha_2 / x_2} \quad (58.2)$$

Trong đó $m = 9,1 \cdot 10^{-28} \text{g}$ là khối lượng electron, $C = 3 \cdot 10^{10} \text{ cm/s}$ là vận tốc ánh sáng, α_1 và α_2 là độ phân cực, còn x_1 và x_2 là độ từ thẩm của 2 tiểu phân tương tác.

Hằng số B khó đánh giá về mặt lí thuyết, tuy vậy B có thể biểu diễn qua khoảng cách cân bằng r_0 từ điều kiện cực tiểu của φ khi $r = r_0$, nghĩa là :

$$\left(\frac{\partial \varphi}{\partial r} \right)_{r=r_0} = 6Cr_0^{-5} - 12Br_0^{-11} = 0.$$

$$B = \frac{6}{12} Cr_0^6 \quad (58.3)$$

trong đó r_0 có thể đánh giá từ kích thước của các tiểu phân tương tác.

Một đặc điểm của sự hấp phụ vật lí là phân tử bị hấp phụ tương tác không phải chỉ với một nguyên tử, mà với nhiều nguyên tử trên bề mặt. Ở đây tương tác tổng cộng của phân tử bị hấp phụ với toàn bộ bề mặt gây ra bởi lực khuếch tán bao giờ cũng lớn hơn tương tác của phân tử với một nguyên tử của bề mặt. Đây là điểm khác biệt so với tương tác tĩnh điện, trong đó tương tác tổng cộng có thể bé hơn tương tác của phân tử với một nguyên tử trên bề mặt, vì trong trường hợp này phân tử tương tác với các ion ngược dấu nhau xen kẽ trên bề mặt.

Thế hấp phụ tổng cộng của phân tử với bề mặt có thể tính theo biểu thức :

$$\Phi = \sum_i \varphi_i = -C \sum_i r_i^{-6} + B r_i^{-12} \quad (58.4)$$

Ở đây r_i là khoảng cách giữa phân tử bị hấp phụ và nguyên tử i của bề mặt.

Vì năng lượng tương tác giảm nhanh theo khoảng cách, cho nên trong thực tế chỉ cần lấy tổng từ 100 – 200 nguyên tử gần nhất. Công thức trên dùng để tính thế hấp phụ của những phân tử đơn giản không phân cực. Nếu phân tử không phân cực có cấu trúc phức tạp, thì thế hấp phụ có thể tính bằng tổng các thế năng tương tác của các nhóm nguyên tử trong phân tử với bề mặt. Ví dụ thế hấp phụ của phân tử n – ankan C_nH_{2n+2} trên graphit, khi phân tử nằm song song với bề mặt có thể tính theo biểu thức :

$$\Phi = [2\Phi_{CH_3} + (n-2)\Phi_{CH_2}] = 2(\Phi_{CH_3} - \Phi_{CH_2}) + n\Phi_{CH_2} = a + bn \quad (58.5)$$

Việc tính Φ_{CH_3} và Φ_{CH_2} tiến hành theo công thức (58.4). Như vậy trong trường hợp này, thế hấp phụ tỉ lệ với số nguyên tử cacbon trong phân tử.

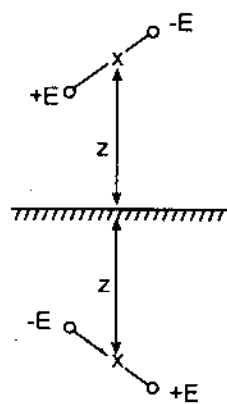
Nếu phân tử không phân cực hấp phụ trên bề mặt phân cực (tinh thể ion), thì bên cạnh lực hút khuếch tán, còn xuất hiện lực hút cảm ứng giữa lưỡng cực cảm ứng của phân tử có momen αE , với trường tĩnh điện E của bề mặt (α là độ phân cực của phân tử bị hấp phụ). Thế hấp phụ gây ra bởi tương tác cảm ứng có giá trị :

$$\Phi_I = -\frac{1}{2} \alpha E^2 \quad (58.6)$$

Lực cảm ứng trong tương tác hấp phụ thường rất nhỏ, chỉ vào khoảng 4% lực khuếch tán.

Nếu phân tử phân cực hấp phụ trên bề mặt không phân cực thì cũng xuất hiện lực cảm ứng, trong trường hợp này momen lưỡng cực vĩnh cửu của phân tử gây ra momen lưỡng cực cảm ứng của các nguyên tử bề mặt. Trường hợp giới hạn là sự hấp phụ phân tử phân cực trên bề mặt kim loại. Nếu xem bề mặt kim loại như một gương phản chiếu, thì khi hấp phụ lưỡng cực $e^+ e^-$ lên bề mặt, trong kim loại sẽ xuất hiện một lưỡng cực cảm ứng $e^+ e^-$ như được mô tả trên hình 58.1. Thế tương tác giữa lưỡng cực và hình chiếu gương của nó có thể tính theo định luật Coulomb :

$$\Phi_\mu = -\frac{\mu^2}{2Z^3} (1 + \cos^2 \theta) \quad (58.7)$$



Hình 58.1. Lưỡng cực và ảnh của nó qua bề mặt kim loại

Ở đây μ là momen lưỡng cực của phân tử, Z là khoảng cách cân bằng giữa trung tâm của lưỡng cực với bề mặt của kim loại, θ là góc giữa trục của lưỡng cực và phương Z

Cuối cùng là trường hợp hấp phụ phân tử phân cực trên bề mặt phân cực, ví dụ, nước, amoniac, rượu, hấp phụ trên các tinh thể ion điển hình như kali clorua, natri

iodua, magie oxit. Trong trường hợp này xuất hiện thêm lực culong định hướng mà phần đóng góp của nó vào thế hấp phụ được tính theo công thức :

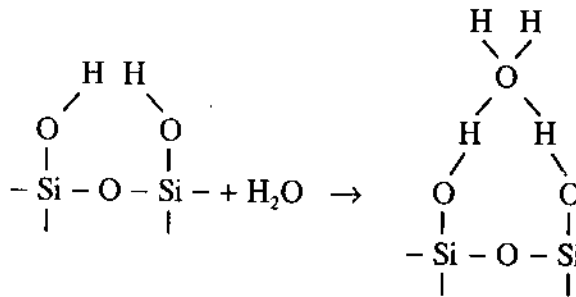
$$\Phi_c = -\mu E \cos \theta \quad (58.8)$$

Trong đó μ là mômen lưỡng cực của phân tử, E là cường độ điện trường của bề mặt, θ là góc giữa trục lưỡng cực với phương của trường.

Vì điện trường E không lớn và giảm nhanh theo khoảng cách, cho nên Φ_c chỉ có giá trị đáng kể khi lưỡng cực của phân tử có thể đến gần bề mặt (trường hợp hấp phụ nước, amoniac, rượu, amin trên các muối và oxit vô cơ). Nếu lưỡng cực không nằm ở phía ngoài của phân tử (trường hợp xeton, ete) thì Φ_c sẽ không đáng kể và lực khuếch tán sẽ chiếm ưu thế, do đó các phân tử có khuynh hướng nằm bẹp trên bề mặt (có lợi về năng lượng) và chỉ chuyển sang hướng thẳng góc khi lớp đơn phân tử đã được lấp đầy.

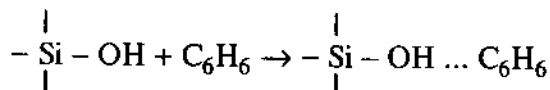
Ngoài ra, trong một số trường hợp, giữa phân tử bị hấp phụ và bề mặt có thể hình thành liên kết hidro, như trong trường hợp hấp phụ nước, rượu, amoniac, amin trên bề mặt silicagen, alumogen đã bị hidroxy hoá.

Ví dụ sự hình thành liên kết hidro khi hấp phụ nước trên bề mặt silicagen đã bị hidroxy hoá có thể mô tả bằng sơ đồ sau :



Khi hình thành liên kết hidro, năng lượng tương tác giữa chất hấp phụ và bị hấp phụ là tương đối lớn, làm cho nhiệt hấp phụ tăng lên đáng kể. Đối với chất hấp phụ ion có lớp cation nhô ra phía ngoài (ví dụ zeolit) thì các cation đó có thể tương tác với cặp electron không phân chia của nguyên tử oxi trong phân tử bị hấp phụ (ví dụ ete), làm cho liên kết được hình thành trong trường hợp này có bản chất gắn với liên kết hidro.

Các nhóm hidroxy hoặc các cation nhô ra của bề mặt cũng có thể tương tác với electron π của phân tử bị hấp phụ có liên kết π (ví dụ etilen, benzen). Bản chất tương tác trong trường hợp này cũng gắn với liên kết hidro và có thể mô tả bằng sơ đồ sau :



Tóm tắt những điều trình bày trên đây có thể nói rằng trong sự hấp phụ vật lí lực khuếch tán là luôn luôn có mặt và cùng với lực tĩnh điện (cảm ứng và định hướng), lực liên kết hidro, liên kết π , v.v... trong từng trường hợp riêng biệt hợp lại thành lực hấp phụ. Nếu phân tử không có mômen lưỡng cực mạnh, hoặc nếu không có các tương tác đặc thù khác thì lực khuếch tán chiếm ưu thế. Lực khuếch tán giảm nhanh theo

khoảng cách, cho nên lớp hấp phụ thứ nhất được giữ chặt trên bề mặt, lớp thứ hai được giữ yếu hơn, do đó nhiệt hấp phụ chỉ hơi lớn hơn nhiệt thăng hoa hoặc bay hơi.

Điều đặc biệt là nếu sự hấp phụ gây ra bởi lực khuếch tán là chủ yếu thì năng lượng hấp phụ trong các mao quản nhỏ của chất hấp phụ sẽ lớn hơn trên bề mặt phẳng, vì ở trong mao quản nhỏ phân tử nằm gần nhiều nguyên tử bề mặt hơn. Vì vậy sự hấp phụ chủ yếu xảy ra trong các mao quản nhỏ.

Tuy nhiên, nếu lực tĩnh điện là chủ yếu (phân tử phân cực mạnh, chất hấp phụ ion) thì ngược lại, sự hấp phụ sẽ xảy ra ở những phần lồi của bề mặt là chủ yếu, còn khuynh hướng chọn mao quản nhỏ bị hạn chế, vì trong mao quản nhỏ, các ion ngược dấu triệt tiêu điện tích của nhau ở mức độ cao hơn, làm cho điện trường ở đó trở nên yếu hơn (trừ trường hợp các chất hấp phụ như zeolit, khi các cation nhỏ ra 1 lớp phía ngoài làm cho điện trường trong mao quản nhỏ càng trở nên mạnh hơn).

b) *Hấp phụ hoá học*. Khác với hấp phụ vật lý gây ra bởi lực Van der Waals sự hấp phụ hoá học gây ra bởi lực liên kết hoá học. Vì thế lớp hấp phụ hoá học không thể vượt quá một lớp đơn phân tử.

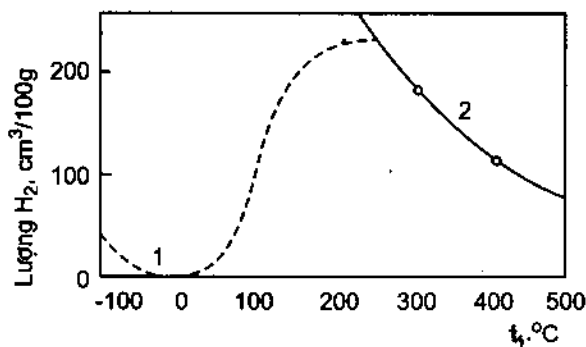
Trong thực tế sự phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học chỉ là tương đối, vì ranh giới giữa chúng không thật rõ rệt, trong một số trường hợp rất khó phân biệt sự xê dịch mật độ electron trong hấp phụ vật lý và sự dùng chung electron trong hấp phụ hoá học.

Để phân biệt hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học thông thường người ta dựa vào một số tiêu chuẩn sau đây :

Nhiệt hấp phụ. Lượng nhiệt toả ra khi hấp phụ vật lý thường vào khoảng 2 – 6 kcal/mol, ví dụ nhiệt hấp phụ của khí argon trên muối graphit là 2,70 kcal/mol, còn nhiệt hấp phụ hoá học ít khi thấp hơn 22 kcal/mol.

Tốc độ hấp phụ. Cũng giống như quá trình ngưng tụ, sự hấp phụ vật lý không đòi hỏi sự hoạt hoá phân tử, do đó xảy ra nhanh, còn sự hấp phụ hoá học nói chung đòi hỏi sự hoạt hoá phân tử (vượt qua hàng rào năng lượng) do đó xảy ra chậm, vì vậy hấp phụ hoá học đôi khi còn được gọi là *hấp phụ hoạt hoá*.

Nhiệt độ hấp phụ. Sự hấp phụ vật lý thường xảy ra ở nhiệt độ thấp (gần nhiệt độ sôi của chất bị hấp phụ), còn sự hấp phụ hoá học thường xảy ra ở nhiệt độ cao hơn đáng kể nhiệt độ sôi. Để minh hoạ, trên hình 58.2 trình bày đường hấp phụ đẳng áp của hydro trên chất xúc tác $MnO_2 + Cr_2O_3$.



Hình 58.2. Đường hấp phụ đẳng áp của hydro trên chất xúc tác.

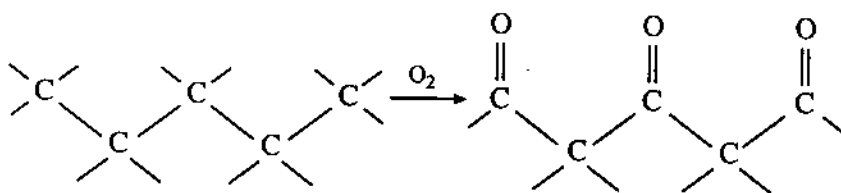
$MnO_2 + Cr_2O_3$. 1. Hấp phụ vật lý; 2. Hấp phụ hoá học.

Tính đặc thù. Do bản chất của hiện tượng, sự hấp phụ vật lý ít phụ thuộc vào bản chất hoá học của bề mặt, còn sự hấp phụ hoá học đòi hỏi phải có ái lực hoá học giữa bề mặt và chất bị hấp phụ, do đó hấp phụ hoá học mang tính đặc thù rõ rệt.

Ngoài ra để phân biệt hấp phụ vật lí và hoá học, có thể dựa vào sự thay đổi một số tính chất vật lí của bề mặt. Ví dụ, nếu có sự thay đổi đáng kể của độ cảm từ do kết quả hấp phụ, thì điều đó chứng tỏ quá trình có bản chất hoá học.

Mỗi tiêu chuẩn trên đây khi xét riêng biệt có thể chưa chính xác, tuy nhiên tập hợp của chúng cho phép phân biệt tương đối rõ sự hấp phụ vật lí và hoá học.

Ví dụ điển hình về hấp phụ hoá học là sự hấp phụ oxi trên than xảy ra do sự liên kết của oxi với các nguyên tử cacbon mang hoá trị tự do trên bề mặt, quá trình có thể mô tả bằng sơ đồ sau :

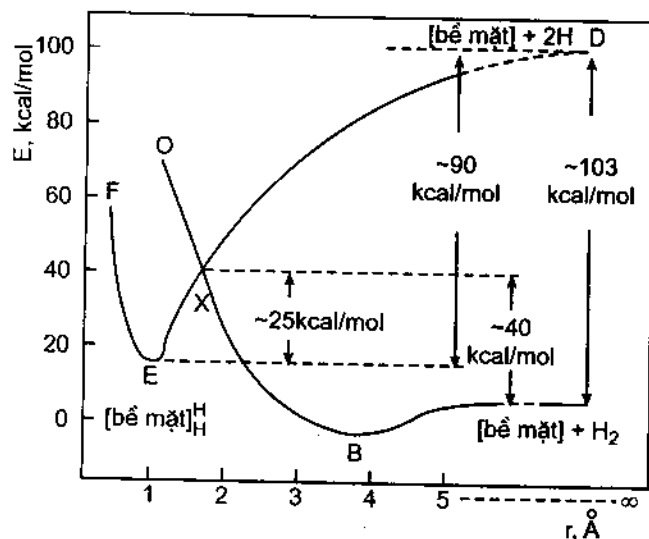


Khi tăng nhiệt độ để thực hiện sự giải hấp người ta thu được không phải oxi mà là cacbon oxit, vì liên kết $C = O$ bền hơn liên kết $C - C$. Điều này cũng chứng minh rằng, khác với hấp phụ vật lí có tính chất thuận nghịch, hấp phụ hoá học là không thuận nghịch.

Qua ví dụ trên ta thấy, do kết quả hấp phụ hoá học, các hợp chất bề mặt được hình thành. Tuy nhiên không nên coi đó là những chất mới hoặc pha mới vì khi liên kết với phân tử bị hấp phụ, các nguyên tử của bề mặt vẫn giữ liên kết với các nguyên tử khác của chất hấp phụ, liên kết mới không đủ mạnh để cắt đứt các nguyên tử trên bề mặt chất hấp phụ khỏi mạng lưới tinh thể. Sự cắt đứt này xảy ra khi nâng cao nhiệt độ, khi phản ứng bề mặt chuyển thành phản ứng dị thể thông thường và chỉ khi đó mới hình thành pha mới.

3. Nhiệt hấp phụ

a) *Hấp phụ phát nhiệt và thu nhiệt.* Hấp phụ là quá trình tự diễn biến, kèm theo sự giảm năng lượng tự do, nghĩa là :



Hình 58.3. Sự hấp phụ hydro trên thủy tinh

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S < 0 \quad (58.9)$$

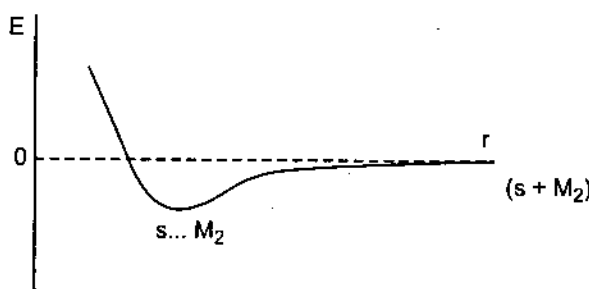
trong đó ΔG - biến thiên năng lượng tự do, ΔH - nhiệt hấp phụ, ΔS - entropi hấp phụ.

Thông thường do kết quả hấp phụ $\Delta S < 0$, vì một số bậc tự do của phân tử mất đi khi nó hấp phụ lên bề mặt, vì vậy theo hệ thức (58.9) $\Delta H < 0$, nghĩa là sự hấp phụ kèm theo sự phát nhiệt. Điều này xảy ra đối với các quá trình hấp phụ vật lí. Đối với sự hấp phụ hoá học, bên cạnh sự phát nhiệt có

thể có sự thu nhiệt. Sự thu nhiệt có thể xảy ra nếu phân tử khí hấp phụ bị phân li. Chẳng hạn phân tử H_2 trong pha khí có 3 bậc tự do, khi hấp phụ lên thuỷ tinh phân li thành 2 nguyên tử, mỗi nguyên tử có thể di động theo 2 chiều trên bề mặt, nên tổng số bậc tự do là 4, như vậy 1 bậc tự do được tăng lên dẫn đến sự tăng entropi, $\Delta S > 0$. Trong trường hợp này, theo biểu thức (58.9) ΔH có thể dương, nghĩa là sự hấp phụ có thể thu nhiệt. Sơ đồ năng lượng hấp phụ hydro trên thuỷ tinh được biểu diễn trên hình 58.3. Quá trình thu nhiệt được mô tả bằng đường ABXEF trên hình vẽ. Nhiệt hấp phụ bằng $25 - 40 = -15 \text{ kcal/mol}$.

Sự hấp phụ hydro trên thuỷ tinh là một ví dụ hấp phụ hoá học đặc trưng bằng năng lượng hoạt hoá $\approx 40 \text{ kcal/mol}$, vì vậy hấp phụ hoá học còn gọi là hấp phụ hoạt hoá. Năng lượng hấp phụ hoá học có thể tính được dựa vào năng lượng liên kết.

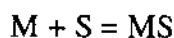
Đối với sự hấp phụ vật lí, đường biểu diễn thế năng phụ thuộc vào khoảng cách chỉ có một cực tiểu, ứng với khoảng cách cân bằng giữa phân tử bị hấp phụ và bề mặt (hình 58.4)



Hình 58.4. Sự hấp phụ vật lí phân tử M_2 trên bề mặt S, E - thế năng, r - khoảng cách.

Sự phụ thuộc thế năng vào khoảng cách trong trường hợp này được mô tả bằng phương trình Lennard - Jones (58.1)

b) Hệ số hấp phụ và giải hấp. Xét cân bằng hấp phụ giữa các phân tử M và bề mặt S.



Hằng số cân bằng hay hệ số hấp phụ b được biểu diễn bởi hệ thức :

$$b = \frac{[MS]}{[M][S]} = \frac{[MS]}{p \cdot [S]} \quad (58.10)$$

trong đó [M] và [MS] - nồng độ M trong pha khí và trên bề mặt [S] - nồng độ các trung tâm hấp phụ trên bề mặt tự do, p - áp suất khí ứng với nồng độ [M].

Gọi $p_{1/2}$ là áp suất mà tại đó bề mặt bị che phủ 50%, nghĩa là khi $[MS] = [S]$, thì từ hệ thức (58.10) ta nhận được :

$$b = \frac{1}{p_{1/2}} \quad (58.11)$$

Như vậy hệ số hấp phụ bằng nghịch đảo của áp suất ứng với độ che phủ 50% bề mặt.

Hệ số hấp phụ b (hằng số cân bằng) có thể biểu diễn qua biến thiên năng lượng tự do ΔG bởi hệ thức :

$$-RT \ln b = \Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (58.12)$$

$$\text{do đó :} \quad b = e^{\Delta S/R} e^{-\Delta H/RT} \quad (58.13)$$

hoặc :

$$b = b_0 e^{Q/RT} \quad (58.14)$$

trong đó :

$$b_0 = e^{\Delta S/R} \text{ và } Q = -\Delta H$$

Đối với sự hấp phụ phát nhiệt $Q > 0$, vì vậy theo hệ thức (58.14) khi tăng nhiệt độ hệ số hấp phụ giảm và đại lượng hấp phụ cũng giảm.

Lấy nghịch đảo hệ thức (58.11) ta được :

$$a = \frac{1}{b} = q_0 e^{-Q/RT} \quad (58.15)$$

trong đó $a_0 = e^{-\Delta S/R}$, a được gọi là hệ số giải hấp.

Lấy đạo hàm của $\ln a$ theo T ta được :

$$\frac{d \ln a}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (58.16)$$

phương trình này có dạng giống phương trình Claypeyron – Clausius, trong đó a đóng vai trò áp suất hơi, vì vậy hệ số giải hấp a đôi khi còn được gọi là áp suất giải hấp.

c) *Thời gian hấp phụ.* Thời gian trung bình mà phân tử nằm trên bề mặt, ở trạng thái cân bằng trước khi giải hấp được gọi là thời gian hấp phụ, nó liên hệ với nhiệt hấp phụ Q qua hệ thức :

$$\tau = \tau_0 e^{Q/RT} \quad (58.17)$$

Ở đây $\tau_0 \approx 10^{-13} s$ là hệ số tỉ lệ.

Trong thời gian hấp phụ, tiểu phân bị hấp phụ có thể di động trên bề mặt. Thời gian mà tiểu phân dừng lại ở một trung tâm nào đó được gọi là thời gian đứng yên, nó liên hệ với năng lượng hoạt hoá rời chỗ E_m bởi hệ thức :

$$\tau' = \tau_0' e^{E_m/RT} \quad (58.18)$$

Ở đây đại lượng τ_0' cùng cỡ với τ_0 .

Nếu $E_m \gg RT$ tiểu phân ít di động, nếu $E_m \ll RT$ tiểu phân di động tự do trên bề mặt. Tỉ số τ/τ' cho ta số bước nhảy mà tiểu phân bị hấp phụ thực hiện trong thời gian lưu lại trên bề mặt.

d) *Các biểu thức của nhiệt hấp phụ.* *Nhiệt hấp phụ tích phân.* Nếu có N phân tử hấp phụ trên 1 gam chất hấp phụ, và nếu gọi ϵ_k và ϵ_h là năng lượng trung bình của 1 phân tử trong pha khí và ở trạng thái hấp phụ, thì đại lượng :

$$Q_1 = N(\epsilon_k - \epsilon_h) \quad (58.19)$$

được gọi là nhiệt hấp phụ tích phân, thường có thứ nguyên *cal/g* (chất hấp phụ).

Nhiệt hấp phụ vi phân. Nếu bề mặt là đồng nhất thì ϵ_h trong chương trình (58.19) không phụ thuộc vào N hoặc độ che phủ bề mặt. Trong thực tế bề mặt thường không

đồng nhất, nên ϵ_h phụ thuộc vào N . Nếu lấy đạo hàm của Q_t theo N ở $T = \text{const}$ thì từ phương trình trên ta được :

$$Q_v = \left(\frac{dQ_t}{dN} \right)_T = \epsilon_k - \epsilon_h - N \left(\frac{d\epsilon_h}{dN} \right)_T \quad (58.20)$$

Đại lượng Q_v ở đây được gọi là nhiệt hấp phụ vi phân thường có thứ nguyên *cal/mol* (chất bị hấp phụ).

Nhiệt hấp phụ đẳng lượng. Nhiệt hấp phụ vi phân Q_v có thể xem như lượng nhiệt toả ra do sự hấp phụ 1 mol chất lên bề mặt ở độ che phủ xác định, khi giả thiết lượng chất hấp phụ là vô cùng lớn. Nhưng khi chuyển một mol chất từ trạng thái khí sang trạng thái hấp phụ thì đồng thời cũng giải phóng ra một lượng nhiệt bằng RT giống như trong quá trình ngưng tụ. Vì vậy lượng nhiệt giải phóng ra khi hấp phụ 1 mol chất lên bề mặt sẽ là :

$$Q_d = Q_v + RT \quad (58.21)$$

Brunauer gọi Q_d là nhiệt hấp phụ đẳng lượng, nghĩa là nó ứng với một độ che phủ bề mặt xác định (lượng hấp phụ xác định).

Vì RT rất bé, thường chỉ bằng 5 – 10% Q_v hoặc Q_d , do đó có thể coi $Q_v \approx Q_d$, nghĩa là nhiệt hấp phụ đẳng lượng bằng nhiệt hấp phụ vi phân.

Cách xác định nhiệt hấp phụ đẳng lượng. Trong biểu thức (58.16) nếu thay $a = 1/b = p_{0,5}$ (xem 58.11), thì ta có :

$$\frac{d \ln p_{0,5}}{dT} = \frac{Q_{0,5}}{RT^2}$$

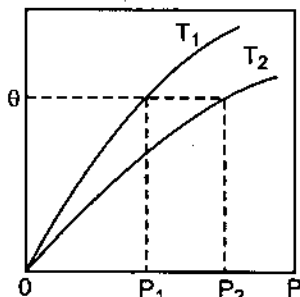
Ở đây $p_{0,5}$ và $Q_{0,5}$ tương ứng là áp suất và nhiệt hấp phụ ứng với độ che phủ 50% bề mặt.

Tổng quát hơn ta có thể viết :

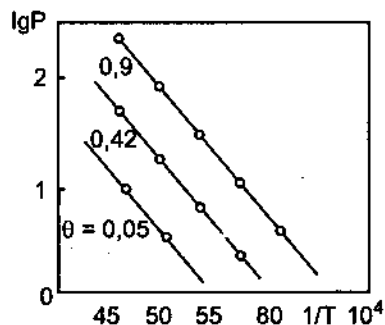
$$\left(\frac{d \ln p}{dT} \right)_\theta = \frac{Q_d}{RT^2} \quad (58.22)$$

trong đó Q_d là nhiệt hấp phụ đẳng lượng ứng với độ che phủ bề mặt xác định ($\theta = \text{const}$). Lấy tích phân biểu thức (58.22) ta được :

$$(\ln p)_\theta = -\frac{Q_d}{RT} + \text{const} \quad (58.23)$$



Hình 58.5. Phương pháp đồ thị xác định áp suất ứng với độ che phủ $\theta = \text{const}$ từ các đường đẳng nhiệt.



Hình 58.6. Các đường đẳng lượng hấp phụ etan trên muội graphit ở các độ che phủ θ khác nhau.

Các áp suất cân bằng p_i ứng với các nhiệt độ T_i ở độ che phủ θ có thể xác định bằng cách cắt các đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác nhau bằng một đường thẳng có $\theta = \text{const}$ song song với trục hoành (hình 58.5). Sau đó dựng đồ thị $\lg P$ phụ thuộc $1/T$, ta thu được đường thẳng có độ dốc $\text{tg}\alpha = -Q_d/2,303R$, từ đó xác định được Q_d ứng với độ che phủ θ cho sẵn (hình 58.6).

§59. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT RẮN - KHÍ. CÁC PHƯƠNG TRÌNH HẤP PHỤ ĐẲNG NHIỆT

Một số phương trình hấp phụ đẳng nhiệt thông dụng nhất được nêu ở bảng 59.1

Bảng 59.1. Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

Tên phương trình	Phương trình	Bản chất sự hấp phụ	Số thứ tự
Langmuir	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{bp}{1+bp}$	Vật lí và hoá học	(59.1)
Henry	$v = kp$	Vật lí hoá học	(59.2)
Freundlich	$v = k'p^{1/n}, (n > 1)$	Vật lí và hoá học	(59.3)
Shlygin – Frumkin – Temkin	$\frac{v}{v_m} = \theta = \frac{1}{a} \ln c_o p$	Hoá học	(59.4)
Brunauer – Emmett – Teller (BET)	$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \frac{p}{p_o}$	Vật lí, nhiều lớp	(59.5)

Trong các phương trình trên, v là thể tích chất bị hấp phụ, đặc trưng cho đại lượng hấp phụ, thường biểu diễn bằng cm^3 ở điều kiện tiêu chuẩn, v_m – đại lượng hấp phụ cực đại ứng với sự hấp phụ một lớp đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt, p – áp suất chất bị hấp phụ ở pha khí, p_o – áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng tinh khiết ở cùng nhiệt độ. Các kí hiệu khác là các hằng số.

Sau đây ta lần lượt khảo sát từng phương trình.

1. Sự hấp phụ trên bề mặt đồng nhất. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Khi thiết lập phương trình hấp phụ Langmuir đã xuất phát từ các giả thiết sau đây :
 1) Tiểu phân bị hấp phụ liên kết với bề mặt tại những trung tâm xác định ;
 2) Mỗi trung tâm chỉ hấp phụ một tiểu phân ;
 3) Bề mặt chất hấp phụ là đồng nhất, nghĩa là năng lượng hấp phụ trên các trung tâm là như nhau và không phụ thuộc vào sự có mặt của các tiểu phân hấp phụ trên các trung tâm bên cạnh.

Gọi p là áp suất chất bị hấp phụ trong pha khí, θ là phần bề mặt bị che phủ bởi chất bị hấp phụ, $(1 - \theta)$ là phần bề mặt tự do. Vì tốc độ hấp phụ tỉ lệ với áp suất và phần bề mặt tự do, còn tốc độ giải hấp tỉ lệ với phần bề mặt bị che phủ, do đó ở trạng thái cân bằng động, tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp, ta có :

$$kp(1 - \theta) = k'\theta \quad (59.6)$$

Ở đây k và k' tương ứng là hằng số tốc độ hấp phụ và giải hấp.

Như vậy :

$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k}{k'} P = bP \quad (59.7)$$

suy ra :

$$\theta = \frac{bp}{1 + bp} \quad (59.8)$$

Đó chính là phương trình (59.1)

Phương trình Langmuir cũng có thể thiết lập theo một cách khác.

Quá trình hấp phụ khi cân bằng có thể xem như một phản ứng thuận nghịch, trong đó tốc độ phản ứng thuận (hấp phụ) là :

$$W = \frac{\sigma p}{(2\pi mkT)^{1/2}} (1 - \theta) e^{-E/RT} \quad (59.9)$$

Ở đây đại lượng $P/(2\pi mkT)^{1/2}$ (xem 51.46) biểu diễn số va chạm của các phân tử có khối lượng m với một đơn vị diện tích bề mặt trong đơn vị thời gian, E – năng lượng hoạt hoá hấp phụ. σ – hệ số ngưng tụ, chỉ xác suất mà các tiểu phân sau khi vượt qua hàng rào năng lượng E có thể hấp phụ lên bề mặt.

Tốc độ phản ứng nghịch (giải hấp) là :

$$W' = k'\theta e^{-E'/RT} \quad (59.10)$$

Ở đây E' – năng lượng hoạt hoá giải hấp.

Khi sự hấp phụ đạt cân bằng, ta có $W = W'$, do đó :

$$p = (2\pi mkT)^{1/2} \frac{k'}{\sigma} e^{-Q/RT} \cdot \frac{\theta}{1 - \theta} \quad (59.11)$$

trong đó $Q = E' - E$ là nhiệt hấp phụ (bằng hiệu của năng lượng hoạt hoá giải hấp và hấp phụ).

So sánh 2 phương trình (59.7) và (59.11) ta rút ra :

$$b = \frac{\sigma}{k'(2\pi mkT)^{1/2}} e^{Q/RT} \quad (59.12)$$

Hệ thức (59.12) nêu lên ý nghĩa của hệ số hấp phụ b trong phương trình (59.7)

Nếu phân tử bị hấp phụ phân li thành 2 tiểu phân, mỗi tiểu phân hấp phụ trên 1 trung tâm (hiện tượng này thường gặp trong hấp phụ hoá học) thì phương trình Langmuir có dạng :

$$\theta = \frac{(bp)^{1/2}}{1 + (bp)^{1/2}} \quad (59.13)$$

Trong trường hợp phân tử phân li thành n tiểu phân, mỗi tiểu phân hấp phụ trên 1 trung tâm thì phương trình có dạng :

$$\theta = \frac{(bp)^{1/n}}{1 + (bp)^{1/n}} \quad (59.14)$$

Đối với sự hấp phụ của hỗn hợp 2 chất A và B ứng với áp suất riêng p_A và p_B và hệ số hấp phụ b_A và b_B thì phương trình có dạng :

$$\theta_A = \frac{b_A p_A}{1 + b_A p_A + b_B p_B}$$

và :

$$\theta_B = \frac{b_B p_B}{1 + b_A p_A + b_B p_B} \quad (59.15)$$

Trong trường hợp có sự hấp phụ đồng thời của nhiều chất ta có :

$$\theta_i = \frac{b_i p_i}{1 + \sum b_j p_j} \quad (59.16)$$

trong đó tổng $\sum b_j p_j$ lấy theo mọi cấu tử bị hấp phụ, kể cả i ,

Nếu thay $\theta = v/v_m$ (v – thể tích chất bị hấp phụ, v_m – thể tích đó ứng với sự hấp phụ cực đại khi $\theta = 1$) thì phương trình (59.8) có dạng :

$$v = \frac{v_m bp}{1 + bp} \quad (59.17)$$

Ở áp suất thấp ($bp \ll 1$) ta có :

$$v = v_m pb = kp \quad (59.18)$$

đó là phương trình Henry (59.2), biểu thị đại lượng hấp phụ tỉ lệ với áp suất ở vùng áp suất thấp.

Ở áp suất lớn ($bp \gg 1$) ta có :

$$v = v_m \quad (59.19)$$

lượng hấp phụ đạt giá trị cực đại (bão hoà).

Để xác định các hằng số trong phương trình Langmuir ta có thể viết phương trình này ở dạng :

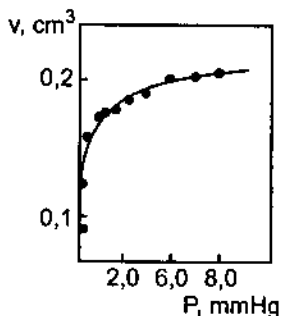
$$\frac{p}{v} = \frac{1}{bv_m} + \frac{p}{v_m} \quad (59.20)$$

đường biểu diễn p/v phụ thuộc p là đường thẳng có độ dốc $1/v_m$ và cắt trục tung tại $1/bv_m$; Ví dụ đường đẳng nhiệt hấp phụ của krypton trên màng than ở -183°C được

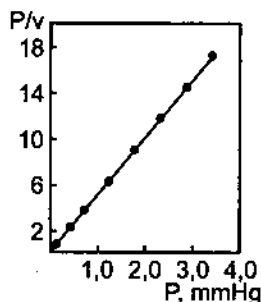
trình bày trên hình (59.1). Đường biểu diễn được uốn thẳng khi chuyển sang tọa độ $p/v - p$ (hình 59.2), phương trình (59.20)), điều đó chứng tỏ sự hấp phụ trong trường hợp này tuân theo phương trình Langmuir.

2. Sự hấp phụ trên bề mặt không đồng nhất. Phương trình Freundlich và phương trình Silyn – Frumkin – Temkin

Thực nghiệm cho biết nhiệt hấp phụ thường giảm khi tăng độ che phủ bề mặt (hình 59.3).



Hình 59.1. Đường hấp phụ đẳng nhiệt krypton trên màng than ở -183°C



Hình 59.2. Đường biểu diễn trên hình 59.1 được uốn thẳng trong tọa độ $p/v - p$

Kết quả này có thể giải thích theo 2 cách khác nhau : 1) Do tương tác đẩy giữa các phân tử, phân tử hấp phụ sau bị đẩy bởi các phân tử hấp phụ trước, do đó nhiệt hấp phụ giảm khi tăng độ che phủ bề mặt ; 2) Do bề mặt không đồng nhất, các phân tử hấp phụ trước chiếm các trung tâm hấp phụ mạnh có nhiệt hấp phụ lớn, về sau chỉ còn lại những trung tâm hấp phụ yếu có nhiệt hấp phụ thấp hơn.

Nếu bề mặt là không đồng nhất, ta có thể tương tượng chia bề mặt S thành những phần đồng nhất S_i đặc trưng bằng nhiệt hấp phụ Q_i .

Trong trường hợp đó phương trình Langmuir viết cho phân bề mặt đồng nhất S_i có dạng :

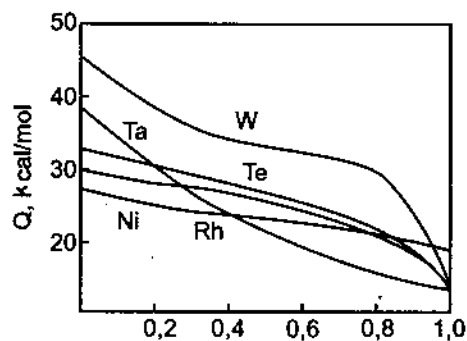
$$\theta_i = \frac{b_i p}{1 + b_i p} = \frac{b_o e^{Q_i/RT} \cdot p}{1 + b_o e^{Q_i/RT} \cdot p} = \theta_i(Q_i) \quad (59.21)$$

θ_i là một hàm của Q_i .

Độ che phủ chung bề mặt sẽ là :

$$\theta = \sum_i \frac{\theta_i S_i}{S} \quad (59.22)$$

Tỉ số $\frac{S_i}{S} = \rho(Q_i)$ là một hàm nào đó của Q_i được gọi là hàm phân bố. Nếu giả thiết hàm phân bố có dạng $\rho(Q_i) = A = \text{const}$ (phân bố đều), thì từ biểu thức (59.22) ta có thể viết :



Hình 59.3. Sự phụ thuộc của nhiệt hấp phụ Q của hidro vào độ che phủ bề mặt trên các màng kim loại khác nhau.

$$\begin{aligned}\theta &= \int_{Q_0}^{Q_m} \theta(Q) \cdot \rho(Q) \cdot dQ = \int_{Q_0}^{Q_m} \frac{b_0 e^{Q/RT}}{1 + b_0 e^{Q/RT} \cdot p} AdQ = \\ &= Ab_0 p RT \int_{Q_0}^{Q_m} \frac{e^{Q/RT}}{1 + b_0 e^{Q/RT} \cdot p} d\left(\frac{Q}{RT}\right) = ART \ln \frac{1 + b_0 e^{Q_m/RT} \cdot p}{1 + b_0 e^{Q_0/RT} \cdot p}\end{aligned}\quad (59.23)$$

Ở đây Q_0 và Q_m tương ứng là nhiệt hấp phụ cực tiểu và cực đại. Có thể giả thiết $b_0 e^{Q_m/RT} \cdot p \gg 1$ và $b_0 e^{Q_0/RT} \cdot p \ll 1$, khi đó từ (59.23) ta nhận được :

$$\theta = ART \ln b_0 e^{Q_m/RT} \cdot p = \text{const.} \ln C_0 p \quad (59.24)$$

đó chính là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt (59.4) do Slygin và Frumkin tìm ra bằng thực nghiệm và Temkin chứng minh về sau bằng lí thuyết. Đường đẳng nhiệt trong trường hợp này được gọi là đường đẳng nhiệt logarit.

Nếu giả thiết hàm phân bố có dạng hàm mũ, $\rho(Q) = \alpha e^{-mQ}$, thì trong trường hợp này, sau khi chấp nhận một số giả thiết gần đúng trong việc lấy tích phân, từ (59.22) ta có thể nhận được :

$$\theta = \frac{v}{v_m} = kp^{1/n}$$

hoặc : $v = kv_m p^{1/n} = k' p^{1/n} \quad (59.25)$

với : $k = \frac{\alpha}{m} b_0^{mRT}$ và $1/n = mRT$.

đó chính là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt (59.3) do Freunlich tìm ra bằng thực nghiệm. Phương trình này được áp dụng trong vùng độ che phủ thấp của bề mặt.

Để xác định các hằng số trong phương trình (59.25) ta có thể chuyển phương trình này thành dạng :

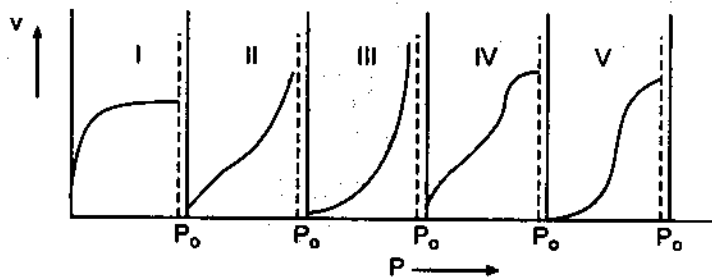
$$\lg v = \lg k' + \frac{1}{n} \lg p \quad (59.26)$$

Đường biểu diễn $\lg v - \lg p$ là một đường thẳng có độ dốc bằng $1/n$ và cắt trục tung tại điểm $\lg k'$.

Trong bảng (59.1) các phương trình (59.1) – (59.3) áp dụng đối với sự hấp phụ vật lí và hoá học, riêng phương trình (59.4) áp dụng cho sự hấp phụ hoá học, cả bốn phương trình này đều mô tả sự hấp phụ xảy ra trong phạm vi một lớp. Phương trình (59.5) ứng với trường hợp hấp phụ nhiều lớp có bản chất thuần túy vật lí.

3. Sự hấp phụ vật lí nhiều lớp. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Brunauer – Emmelt – Teller (BET)

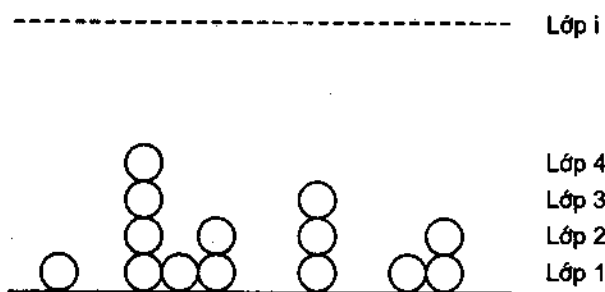
Các đường hấp phụ đẳng nhiệt thường có 5 dạng điển hình như được biểu diễn trên hình 59.4.



Hình 59.4. Năm kiểu đường hấp phụ đẳng nhiệt điển hình. v – thể tích chất bị hấp phụ p – áp suất.

Kiểu I là ứng với hấp phụ một lớp tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Các kiểu II – V là ứng với sự hấp phụ vật lí nhiều lớp và tuân theo phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Brunauer – Emmelt – Teller, gọi tắt là phương trình BET.

Cũng như phương trình Langmuir, phương trình BET được thiết lập trên cơ sở giả thiết bề mặt là đồng nhất, nhưng khác với phương trình Langmuir chỉ áp dụng đối với sự hấp phụ một lớp, ở đây giả thiết sự hấp phụ xảy ra trên nhiều lớp, trong đó, mỗi tiểu phân bị hấp phụ ở lớp thứ nhất trở thành trung tâm hấp phụ đối với các tiểu phân ở lớp thứ hai, mỗi tiểu phân bị hấp phụ ở lớp thứ hai trở thành trung tâm hấp phụ đối với các tiểu phân lớp thứ ba v.v... (hình 59.5).



Hình 59.5. Mô hình hấp phụ vật lí nhiều lớp theo lí thuyết BET.

Gọi S_0 là phân bề mặt tự do, S_1 – phân bề mặt bị che phủ bởi một lớp, S_2 – hai lớp, S_i – i lớp chất bị hấp phụ. Như vậy bề mặt chung sẽ là :

$$S = S_0 + S_1 + S_2 + \dots S_i \quad (59.27)$$

Khi sự hấp phụ đạt trạng thái cân bằng thì tốc độ hấp phụ lên bề mặt S_0 bằng tốc độ giải hấp từ bề mặt S_1 , do đó đối với lớp thứ nhất ($i = 1$) ta có thể viết đẳng thức :

$$a_1 p S_0 = b_1 S_1 e^{-Q_1/RT} \quad (59.28)$$

trong đó p – áp suất chất bị hấp phụ, Q_1 – nhiệt hấp phụ ở lớp thứ nhất, a_1 và b_1 – các hằng số.

Đẳng thức tương tự có thể viết cho lớp hấp phụ i bất kì. Một giả thiết được chấp nhận ở đây là từ lớp thứ hai trở đi ($i > 1$) các hệ số $a_i = a$, $b_i = b$ và nhiệt hấp phụ Q_i bằng nhiệt ngưng tụ hay nhiệt hoá lỏng Q_L , vì vậy đối với các lớp $i > 1$ có đẳng thức :

$$ap S_{i-1} = b S_i e^{-Q_L/RT} \quad (59.29)$$

Nếu kí hiệu $S_i/S_{i-1} = x$ thì từ (59.29) rút ra :

$$\frac{S_i}{S_{i-1}} = x = \frac{ap}{be^{-Q_L/RT}} \quad (59.30)$$

Mặt khác có thể chứng minh $x = p/p_o$, trong đó p_o - áp suất hơi bão hoà của chất bị hấp phụ ở trạng thái lỏng. Thực vậy, trên bề mặt Ω của chất lỏng, tốc độ ngưng tụ bằng tốc độ bay hơi, do đó ta có thể viết :

$$ap_o\Omega = b\Omega e^{-Q_L/RT}$$

Từ đó suy ra :

$$p_o = \frac{be^{-Q_L/RT}}{a}$$

hoặc :

$$\frac{p}{p_o} = \frac{ap}{be^{-Q_L/RT}} \quad (59.31)$$

So sánh (59.30) và (59.31) ta suy ra :

$$x = \frac{p}{p_o} \quad (59.32)$$

Tỉ số p/p_o được gọi là áp suất tương đối.

Riêng đối với lớp hấp phụ thứ nhất, từ (59.28) ta có :

$$\frac{S_1}{S_o} = \frac{a_1 p}{b_1 e^{-Q_1/RT}} \quad (59.33)$$

So sánh (59.33) và (59.30) rút ra :

$$\frac{S_1}{S_o} = cx \quad (59.34)$$

với :

$$c = \frac{a_1 b}{ab_1} e^{(Q_1 - Q_L)/RT} \quad (59.35)$$

Dựa vào các biểu thức (59.34) và (59.30) ta có thể biểu diễn các bề mặt S_i qua S_o :

$$S_o = S_o$$

$$S_1 = S_o cx$$

$$S_2 = S_1 x = S_o cx^2$$

$$S_3 = S_2 x = S_o cx^3$$

.....

$$S_i = S_{i-1} x = S_o cx^i$$

$$S = \sum_{i=0}^{\infty} S_i = S_o (1 + cx + cx^2 + cx^3 + \dots + cx^i) = S_o \left(1 + c \frac{x}{1-x} \right) \quad (59.36)^*$$

Nếu kí hiệu d là bề dày một lớp đơn phân tử thì thể tích v_i của i lớp hấp phụ sẽ bằng :

$$v_0 = 0$$

$$v_1 = S_1 d = S_0 c x d$$

$$v_2 = 2S_2 d = 2S_0 c x^2 d$$

$$v_3 = 3S_3 d = 3S_0 c x^3 d$$

.....

$$v_i = iS_i d = iS_0 c x^i d$$

$$v = \sum_{i=0}^{\infty} iS_i d = S_0 c x d (1 + 2x + 3x^2 + \dots + ix^{i-1}) = S_0 c x d / (1-x)^2 \quad (59.37)^{(*)}$$

Chia (59.37) cho (59.36) được :

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

hoặc

$$v = \frac{v_m c x}{(1-x)[1+x(c-1)]} \quad (59.38)$$

trong đó $v_m = Sd$ là thể tích lớp hấp phụ đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt S .

Thay $x = p/p_0$ trong hệ thức (59.38), sau vài biến đổi rút ra :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{(c-1)}{v_m c} \frac{p}{p_0} \quad (59.39)$$

đó là phương trình BET (59.5)

Nếu số lớp hấp phụ không phải vô tận mà bị giới hạn bởi n lớp (trường hợp sự hấp phụ xảy ra trong các mao quản của chất hấp phụ xốp) thì lí thuyết BET dẫn đến phương trình :

$$v = \frac{v_m c x \{1 - (n+1)x^n + nx^{n+1}\}}{(1-x)\{1 + (c-1)x - cx^{n+1}\}} \quad (59.40)$$

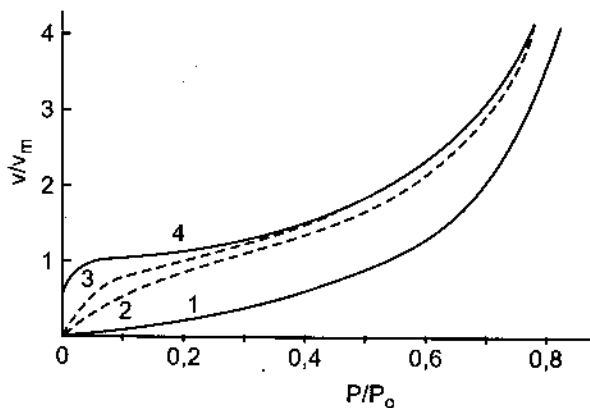
Phương trình (59.40) là phương trình tổng quát, nếu thay $n = \infty$ ta nhận được phương trình (59.39), nếu thay $n = 1$ ta nhận được phương trình Langmuir (59.17).

Giá trị của hằng số c (biểu thức 59.35) trong phương trình BET quyết định hình dạng của các đường hấp phụ đẳng nhiệt.

Trừ đường đẳng nhiệt kiểu I (hình 59.4) là ứng với sự hấp phụ một lớp (đường đẳng nhiệt Langmuir), các đường đẳng nhiệt kiểu II-V là ứng với sự hấp phụ nhiều lớp.

(*) Vì $0 < x < 1$ nên $x + x^2 + x^3 + \dots + x^i = x/(1-x)$

và $1 + 2x + 3x^2 + \dots + ix^{i-1} = 1/(1-x)^2$



Hình 59.6. Các đường hấp phụ đẳng nhiệt ứng với các giá trị khác nhau của hằng số c
 1 - $c = 1$; 2 - $c = 11$; 3 - $c = 100$; 4 - $c = 10000$

Sự phân tích về mặt toán học cho thấy đường đẳng nhiệt kiểu II và IV nhận được nếu $c > 2$, còn kiểu III và V nhận được nếu $0 < c < 2$ ($c > 2$ là điều kiện tồn tại của điểm uốn trên đường đẳng nhiệt). Từ phương trình (59.35) ta nhận thấy hệ số c càng lớn nếu Q_1 càng lớn hơn Q_L , khi đó đường đẳng nhiệt càng đi sát trục tung và điểm uốn càng rõ rệt. Trái lại, nếu hệ số $c \rightarrow 0$ ($Q_1 \ll Q_L$) thì đường đẳng nhiệt có khuynh hướng bám sát trục hoành (xem hình 59.6).

Sự khác nhau giữa các đường đẳng nhiệt kiểu II, III và IV, V là ở chỗ 2 kiểu đầu (II, III) ứng với sự hấp phụ trên bề mặt không xốp khi $n \rightarrow \infty$, còn 2 kiểu sau (IV, V) ứng với sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp khi số lớp n là hữu hạn. Các đặc điểm của sự hấp phụ trên chất hấp phụ xốp được khảo sát ở §62.

4. Cách tính diện tích bề mặt dựa trên đường đẳng nhiệt

a) Phương pháp đồ thị BET. Xuất phát từ phương trình (59.39), nếu dựng đồ thị $p/v(p_o - p)$ phụ thuộc p/p_o thì đường biểu diễn là đường thẳng có độ dốc $s = (c-1)/v_m c$ và cắt trục tung tại $i = 1/v_m c$. Biết s và i suy ra :

$$v_m = \frac{1}{s+i} \quad (59.41)$$

và
$$c = \frac{s}{i} + 1 \quad (59.42)$$

Để minh họa, trên hình 59.7 trình bày đồ thị BET của sự hấp phụ nitơ ở -193°C trên chất xúc tác đồng.

Nếu v_m là thể tích hấp phụ cực đại, ứng với sự che phủ 1 lớp đơn phân tử trên toàn bộ bề mặt của 1 gam chất hấp phụ và biểu diễn bằng cm^3 khí ở 0°C và 1atm , thì diện tích bề mặt riêng $S(\text{m}^2/\text{g})$, được tính theo công thức :

$$S = \frac{v_m}{22414} N_o A_m \cdot 10^{-20}, \text{m}^2/\text{g} \quad (59.43)$$

Ở đây N_o - số Avogadro, còn A_m - diện tích mà 1 phân tử chất bị hấp phụ chiếm trên bề mặt, tính bằng Å^2 .

Nếu đại lượng hấp phụ cực đại tính bằng gam (x_m) thì ta dùng công thức :

$$S = \frac{x_m}{M} N_o A_m \cdot 10^{-20}, m^2/g \quad (59.44)$$

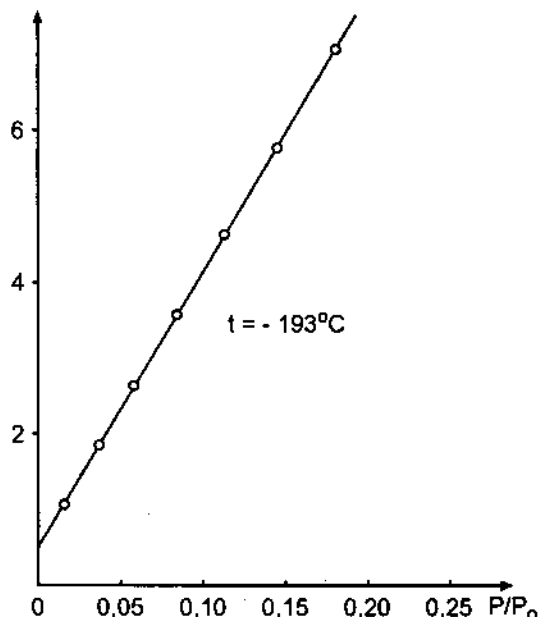
Ở đây M – khối lượng phân tử của chất bị hấp phụ.

Tiết diện phân tử A_m trong 2 biểu thức trên có thể tính theo công thức :

$$A_m = 1,091 \left(\frac{M}{\rho N_o} \right)^{2/3} \cdot 10^{16} \quad (59.45)$$

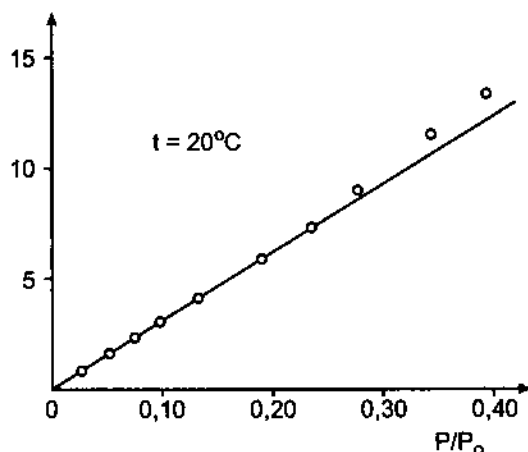
trong đó M – khối lượng phân tử, N_o – số Avogadro, ρ – khối lượng riêng của chất bị hấp phụ. Đối với nitơ ở trạng thái lỏng (-195°C) thì $A_m = 16,2 \text{ \AA}^2$, đối với benzen $A_m = 40 \text{ \AA}^2$.

$P/V(P_o - P) \cdot 10^3, \text{ cm}^{-3}$



Hình 59.7. Hấp phụ N_2 ở -193°C trên chất xúc tác đồng. Đường biểu diễn theo tọa độ BET.

$P/V(P_o - P) \cdot 10^{-3}, \text{ cm}^{-3}$



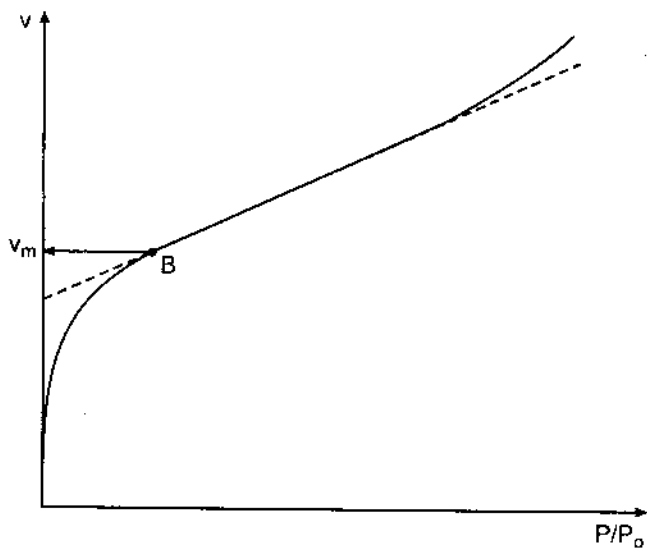
Hình 59.8. Sự hấp phụ của benzen trên muối graphit : c lớn, $1/v_{mc} \approx 0$, $(c - 1)/c \approx 1$.

b) Phương pháp "một điểm". Trong phương trình (59.39) nếu c rất lớn thì $1/v_{mc} \approx 0$ và $(c - 1)/c \approx 1$, do đó phương trình BET trở thành :

$$\frac{p}{v(p_o - p)} = \frac{1}{v_m} \frac{p}{p_o} \quad (59.46)$$

trong trường hợp này đường biểu diễn trong tọa độ BET sẽ đi qua điểm gốc tọa độ và có độ dốc bằng nghịch đảo của thể tích hấp phụ đơn lớp cực đại ($1/v_m$). Như vậy nếu có một điểm thực nghiệm của đường đẳng nhiệt trong vùng áp suất tương đối $p/p_o \approx 0,2 - 0,3$

thì theo độ dốc của đường thẳng đi qua điểm đó và gốc toạ độ, ta tính được v_m . Biết được v_m ta tính được S theo phương trình (59.43). Để minh hoạ, trên hình 59.8 trình bày đường hấp phụ đẳng nhiệt của benzen ở 20°C trên muội graphit.



Hình 59.9. Đường đẳng nhiệt kiểu II. Xác định v_m theo phương pháp "điểm B".

c) *Phương pháp điểm "B"*. Nếu đường đẳng nhiệt có điểm uốn rõ rệt và đột ngột thì trên đường đẳng nhiệt ta có thể tìm được một điểm mà tại đó đường cong chuyển thành đường thẳng – Đó là điểm B trên hình 59.9. Emmet và Brunauer cho rằng tại điểm B sự hấp phụ một lớp kết thúc và sự hấp phụ nhiều lớp bắt đầu. Như vậy đại lượng hấp phụ ứng với điểm B chính là v_m . Biết v_m ta tính được S .

d) *Giới hạn ứng dụng của phương trình BET*. Phương pháp BET hiện nay được xem như phương pháp tốt nhất để xác định diện tích bề mặt.

Tuy nhiên bản thân mô hình BET có những nhược điểm. Trước hết đó là giả thiết về tính đồng nhất của bề mặt. Thực nghiệm cho thấy rằng phương trình BET chỉ đúng trong khoảng áp suất tương đối $p/p_0 = 0,05 - 0,35$. Ở áp suất $< 0,05$ sự sai lệch khỏi phương trình gây ra bởi tính không đồng nhất của bề mặt. Ngoài ra mô hình BET chỉ tính đến tương tác phân tử theo hướng thẳng góc với bề mặt mà bỏ qua tương tác ngang.

Việc sử dụng phương trình BET để xác định được diện tích bề mặt chỉ cho kết quả tốt nếu đường đẳng nhiệt thuộc kiểu II hoặc IV, và kết quả thu được càng chính xác nếu điểm uốn trên đường đẳng nhiệt càng rõ rệt, nghĩa là hệ số c càng lớn. Trái lại, nếu đường đẳng nhiệt thuộc kiểu III và V (hệ số c bé) thì việc sử dụng phương trình BET để xác định diện tích bề mặt cho kết quả không đáng tin cậy.

§60. SỰ HẤP PHỤ TRÊN BỀ MẶT CỦA DUNG DỊCH - KHÍ

Khác với bề mặt chất rắn, bề mặt chất lỏng hoàn toàn đồng nhất và phẳng, trên đó sự hấp phụ xảy ra không phải ở nhiều trung tâm nhất định mà trên toàn bộ bề mặt, đồng thời do chuyển động nhiệt, các phân tử bị hấp phụ dễ dàng di động trên bề mặt.

Giả thiết ta có một dung dịch gồm 2 cấu tử là dung môi và chất tan. Giữa đại lượng hấp phụ tức lượng dư của chất tan trong lớp bề mặt, nồng độ chất tan và sự biến thiên

của sức căng bề mặt có mối quan hệ nhất định được biểu diễn bằng phương trình hấp phụ Gibbs. Trước khi khảo sát phương trình này ta nhắc lại khái niệm về sức căng bề mặt.

1. Sức căng bề mặt

Sức căng bề mặt là hệ quả của áp suất nội gây ra bởi lực hút giữa các phân tử ở trạng thái ngưng tụ, phân tử càng phân cực thì áp suất nội càng cao. Ví dụ áp suất nội của nước là 14700 atm, của benzen là 3800 atm. Dưới tác dụng của áp suất nội, các chất ở trạng thái ngưng tụ có khuynh hướng co thể tích đến giá trị cực tiểu, kết quả là các phân tử trên bề mặt bị kéo vào trong để giảm bớt diện tích bề mặt. Lực tác dụng trên 1 đơn vị độ dài trên bề mặt, tiếp tuyến với bề mặt và có khuynh hướng làm giảm diện tích bề mặt được gọi là sức căng bề mặt, thường kí hiệu bằng σ và đo bằng đơn vị *đin/cm* (hệ CGS). Như vậy để tăng diện tích bề mặt cần phải tiêu tốn công để chống lại sức căng bề mặt. Công đó trong quá trình cân bằng và đẳng nhiệt có giá trị bằng độ tăng của năng lượng tự do. Vì $ec = \text{đin/cm}$ hay $eclcm^2 = \text{đin/cm}$, cho nên sức căng bề mặt có giá trị bằng năng lượng tự do trên 1 đơn vị diện tích bề mặt ($1cm^2$), hoặc bằng công tạo $1cm^2$ bề mặt. Sức căng bề mặt tỉ lệ với áp suất nội. Ví dụ ở nhiệt độ thường, sức căng bề mặt của nước, thuỷ ngân và tinh thể CaF_2 tương ứng bằng 73 ; 485 ; 2500 $eclcm^2$. Trong hệ SI đơn vị của sức căng bề mặt là N/m ; $1 \text{ đin/cm} = 10^{-3} \text{ N/m} = 1 \text{ mN/m}$.

2. Phương trình hấp phụ Gibbs

Giả thiết ta có một dung dịch gồm 2 cấu tử : dung môi 1 và chất tan 2, có bề mặt s tiếp xúc với khí quyển. Năng lượng tự do chung của hệ có thể biểu diễn bằng hệ thức :

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \quad (60.1)$$

trong đó σ – sức căng bề mặt, μ_i – hoá thế, n_i – số mol của cấu tử i .

Lấy vi phân toàn phần ta có :

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \quad (60.2)$$

Mặt khác, G là một hàm của nhiệt độ, áp suất, diện tích bề mặt và số mol các cấu tử :

$$G = G(T, p, s, n_1, n_2).$$

Lấy vi phân toàn phần, ta có :

$$\begin{aligned} dG = & \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P,s,n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T,s,n_i} dP + \left(\frac{\partial G}{\partial s} \right)_{T,P,n_i} ds + \\ & + \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,s,n_2} dn_1 + \left(\frac{\partial G}{\partial n_2} \right)_{T,P,s,n_1} dn_2 \end{aligned} \quad (60.3)$$

Nếu lưu ý đến các hệ thức quen biết sau đây :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,s,n_i} = -S(\text{entropi}); \quad \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,s,n_i} = V \text{ (thể tích);}$$

$$\left(\frac{\partial G}{\partial s}\right)_{T,P,n_i} = \sigma \text{ (sức căng bề mặt);} \quad \left(\frac{\partial G}{\partial n_i}\right)_{T,P,s,n_{j \neq i}} = \mu_i \text{ (hoá thế)}$$

thì ta có : $dG = -SdT + VdP + \sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$ (60.4)

So sánh 2 biểu thức (60.2) và (60.4) ta rút ra :

$$SdT - VdP + sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0. \quad (60.5)$$

Ở $T, P = \text{const}$, ta có hệ thức đơn giản hơn :

$$sd\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \quad (60.6)$$

Bây giờ ta hãy tưởng tượng chia dung dịch thành 2 lớp : lớp bề mặt và lớp thể tích. Gọi n_1, n_2 là số mol của các cấu tử trong lớp bề mặt, n_1^o, n_2^o là số mol của chúng trong lớp thể tích. Trong trường hợp đó, đối với lớp bề mặt ta có thể sử dụng hệ thức (60.6), còn đối với thể tích (không chịu tác dụng của lực bề mặt) hệ thức tương tự là :

$$n_1^o d\mu_1 + n_2^o d\mu_2 = 0 \quad (60.7)$$

Từ hệ thức (60.7) ta có :

$$d\mu_1 = -\frac{n_2^o}{n_1^o} d\mu_2$$

Thay giá trị $d\mu_1$ vào phương trình (60.6) ta có :

$$sd\sigma + \left(n_2 - \frac{n_1 n_2^o}{n_1^o}\right) d\mu_2 = 0$$

hoặc : $\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - n_1 n_2^o / n_1^o}{s}$ (60.8)

Vì n_2 là số mol chất tan trong n_1 mol dung môi ở lớp bề mặt, còn $(n_2^o / n_1^o) n_1$ là số mol chất tan trong lớp thể tích tính cho n_1 mol dung môi, cho nên vế phải của phương trình biểu thị số mol dư của chất tan trong lớp bề mặt so với lớp thể tích có cùng thể tích trên một đơn vị diện tích bề mặt. Theo định nghĩa, đó chính là đại lượng hấp phụ Γ , nên ta có :

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu_2} \quad (60.9)$$

Đối với dung dịch loãng có nồng độ c , ta có $\mu_2 = \mu_2^0 + RT \ln c$, $d\mu_2 = RT d \ln c$, do đó :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} \quad (60.10)$$

đó chính là phương trình hấp phụ Gibbs. Dựa vào phương trình Gibbs ta có thể phân biệt 2 trường hợp sau đây :

1. $d\sigma/dc > 0, \Gamma < 0$, trong trường hợp này sức căng bề mặt biến thiên cùng chiều với nồng độ chất tan và chất tan trong lớp bề mặt có nồng độ thấp hơn trong thể tích (sự hấp phụ âm). Ta gọi những chất tan như vậy là những chất không hoạt động bề mặt. Đối với nước, đó là tất cả các chất điện li vô cơ như axit, kiềm, muối, và một số ít hợp chất hữu cơ có phân không phân cực rất yếu như axit fomic, axit aminoaxetic. Đặc điểm của những chất không hoạt động bề mặt là các ion của chúng tương tác với nước mạnh hơn so với tương tác giữa các phân tử nước (sai lệch âm khỏi định luật Raoult), vì vậy các ion đó có khuynh hướng đi vào thể tích dung dịch làm cho $\Gamma < 0$, còn sự tăng nồng độ của chúng làm cho sức căng bề mặt tăng lên ($d\sigma/dc > 0$).

2. $d\sigma/dc < 0, \Gamma > 0$ trong trường hợp này sức căng bề mặt biến thiên ngược chiều với nồng độ chất tan và chất tan trong lớp bề mặt có nồng độ cao hơn trong thể tích (sự hấp phụ dương). Ta gọi những chất tan như vậy là những chất hoạt động bề mặt. Đối với nước, đó là những hợp chất hữu cơ mà phân tử của chúng gồm 2 phần : phần không phân cực là gốc hydrocacbon và phần phân cực là các nhóm OH (rượu), COOH (axit), NH₂ (amin) v.v... Đặc điểm của những chất hoạt động bề mặt là chúng có gốc hydrocacbon không phân cực tương đối dài, do đó tương tác giữa chúng với nhau mạnh hơn tương tác giữa chúng với các phân tử nước (sai lệch dương khỏi định luật Raoult), vì vậy các phân tử của chúng có khuynh hướng chuyển từ thể tích ra bề mặt làm cho $\Gamma > 0$, còn sự tăng nồng độ của chúng làm cho sức căng bề mặt giảm ($d\sigma/dc < 0$). Gốc hydrocacbon của phân tử chất hoạt động bề mặt càng dài thì khuynh hướng tập trung chúng ở bề mặt càng mạnh và sức căng bề mặt càng giảm. Đại lượng $-d\sigma/dc$ khi $c \rightarrow 0$ được dùng để đặc trưng cho hoạt động bề mặt.

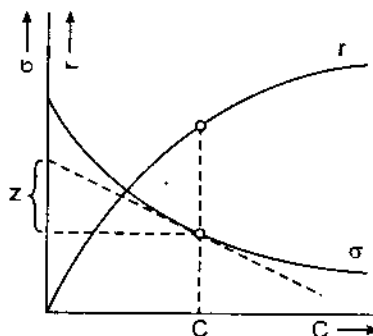
Trên hình 60.1 trình bày đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt $\sigma = \sigma(c)$. Dựa vào đường này và trên cơ sở phương trình Gibbs ta có thể xây dựng được đường hấp phụ đẳng nhiệt như sau.

Theo hình vẽ ta có :

$$\frac{Z}{c} = -\frac{d\sigma}{dc}$$

do đó phương trình Gibbs có thể viết dưới dạng :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{Z}{RT} \quad (60.11)$$

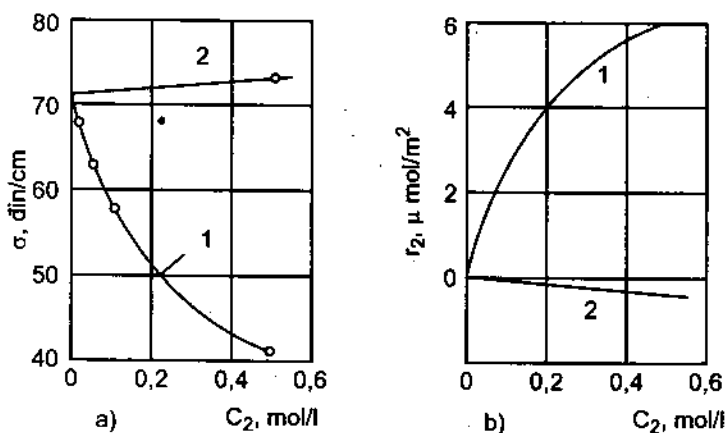


Hình 60.1. Xây dựng đường đẳng nhiệt hấp phụ $\Gamma = \Gamma(c)$ theo đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt $\sigma = \sigma(c)$.

Xác định các đoạn cắt Z ứng với các điểm khác nhau trên đường $\sigma = \sigma(c)$ ta dễ dàng xây dựng được đường hấp phụ đẳng nhiệt $\Gamma = \Gamma(c)$. Một ví dụ về sự hấp phụ dương là sự hấp phụ kim loại kiềm trên bề mặt hỗn hống. Đối với thủy ngân, các kim loại kiềm là các chất hoạt động bề mặt, có tác dụng làm giảm đáng kể sức căng bề mặt của thủy ngân. Ví dụ việc đưa xezi vào thủy ngân với tỉ lệ nguyên tử khoảng phần vạn làm giảm một phần ba sức căng bề mặt, cho phép hỗn hống có thể chui vào các mao quản nhỏ.

Ngoài 2 trường hợp đã nêu, có thể nêu thêm trường hợp khi chất tan không làm thay đổi sức căng bề mặt và được phân bố đều ở lớp bề mặt cũng như trong thể tích, đối với chúng $d\sigma/dc = 0$ và $\Gamma = 0$. Những chất như vậy có sức căng bề mặt xấp xỉ sức căng bề mặt của dung môi, ví dụ khi hoà tan đường vào nước thì sức căng bề mặt hầu như không thay đổi.

Trên hình 60.2 trình bày các đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt và các đường đẳng nhiệt hấp phụ tính theo phương trình Gibbs đối với dung dịch nước của axit butylic C_3H_7COOH (chất hoạt động bề mặt) và kali nitrat KNO_3 (chất không hoạt động bề mặt).



Hình 60.2. Đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt (a) và đường đẳng nhiệt hấp phụ (b) đối với dung dịch nước của : 1. axit butylic, 2. kali nitrat.

Quan hệ giữa phương trình Shiskovski, phương trình Gibbs và phương trình Langmuir.

Ở nồng độ nhỏ của chất hoạt động bề mặt, độ giảm của sức căng bề mặt tỉ lệ thuận với nồng độ c , nghĩa là :

$$\pi = \sigma_o - \sigma = kc \quad (60.12)$$

trong đó σ_o và σ là sức căng bề mặt của dung môi và của dung dịch, đại lượng π được gọi là áp suất bề mặt, k - hệ số tỉ lệ.

Đối với các dung dịch mà nồng độ của chất hoạt động bề mặt tương đối lớn, Shiskovski thiết lập được phương trình kinh nghiệm sau đây :

$$\pi = \sigma_o - \sigma = \sigma_o B \ln \left(\frac{c}{A} + 1 \right) \quad (60.13)$$

trong đó B là hằng số ít phụ thuộc vào bản chất của chất hoạt động bề mặt và bằng 0,2 ở

nhiệt độ $\sim 20^{\circ}\text{C}$, $\frac{1}{A}$ được gọi là hằng số mao quản riêng đặc trưng cho từng chất hoạt động bề mặt. Phương trình Shiskovski có thể sử dụng tốt để tính sức căng bề mặt của các axit béo, có số nguyên tử cacbon không quá lớn (đến C_8)

Phương trình (60.13) có thể viết dưới dạng :

$$\sigma_o - \sigma = \sigma_o \ln \frac{c+A}{A} = \sigma_o B \ln(c+A) - \sigma_o B \ln A$$

Lấy vi phân ta có :

$$-d\sigma = \frac{\sigma_o B dc}{c+A} \text{ hoặc } -\frac{d\sigma}{dc} = \frac{B\sigma_o}{A+c}$$

Thay $-d\sigma/dc$ vào phương trình Gibbs ta được :

$$\Gamma = \frac{-c}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \cdot \frac{B\sigma_o}{A+c} = \frac{B\sigma_o}{RT} \cdot \frac{c/A}{1+c/A}$$

Nếu đặt $B\sigma_o/RT = \Gamma_{\max}$, $1/A = k$ ta nhận được phương trình Langmuir :

$$\frac{\Gamma}{\Gamma_{\max}} = \frac{kc}{1+kc} \quad (60.14)$$

Như vậy có thể xem phương trình Shiskovski là cầu nối giữa phương trình Gibbs và phương trình Langmuir.

3. Cấu tạo của lớp màng bề mặt. áp suất bề mặt. Phương trình trạng thái của lớp bề mặt.

Phân tử của chất hoạt động bề mặt có 2 phần : phần phân cực là các nhóm chức có mômen lưỡng cực tương đối lớn như các nhóm $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{SH}$, $-\text{CN}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{NCS}$, $-\text{CHO}$, $-\text{SO}_3\text{H}$; phần không phân cực thường là các gốc hidrocacbon mạch thẳng hoặc thơm. Theo quy tắc Traube thì trong một dãy đồng đẳng, ví dụ dãy các axit béo mạch thẳng, độ hoạt động bề mặt của các chất đó đối với dung dịch nước tăng trung bình 3,2 lần khi gốc hidrocacbon dài thêm 1 nhóm CH_2 . Sở dĩ như vậy vì độ tan của chất hoạt động bề mặt giảm nhanh khi tăng độ dài của gốc hidrocacbon. Ví dụ axit butylic $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$ hoà tan không hạn chế trong nước, nhưng axit valerianic $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOH}$ chỉ hoà tan trong nước tối đa 4%. Các axit có số nguyên tử cacbon cao thực tế không tan trong nước, tuy nhiên chúng có thể hình thành một lớp màng đơn phân tử trên bề mặt (có bề dày bằng kích thước phân tử).

Trên bề mặt nước, màng đơn phân tử của chất hoạt động bề mặt có thể tồn tại ở ba trạng thái khí, lỏng và rắn.

a) *Màng khí.* Nếu gốc hidrocacbon của chất hoạt động bề mặt không dài lắm, ví dụ các axit béo có số nguyên tử cacbon từ 12 đến 22, hoặc các rượu và amin mạch thẳng có

khối lượng phân tử không quá lớn, khi tương tác giữa các phân tử của chúng tương đối yếu, thì các phân tử chất hoạt động bề mặt có khuynh hướng tách rời nhau và loang rộng ra khắp bề mặt, trong đó phần phân cực hướng vào nước, còn phần không phân cực nằm bẹp trên bề mặt như được mô tả trên hình 60.3a. Do chuyển động nhiệt, các phân tử di động tự do trên bề mặt tạo ra áp suất bề mặt tác dụng theo hướng ngược với sức căng bề mặt.

Ở nồng độ loãng, áp suất bề mặt tỉ lệ với nồng độ chất hoạt động bề mặt :

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = kc \quad (60.12)$$

Lấy vi phân ta có :

$$d\pi = -d\sigma = kdc \quad (60.15)$$

Kết hợp 2 phương trình (60.15) và (60.10) ta được :

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\sigma}{dc} = \frac{c}{RT} \cdot \frac{d\pi}{dc} = \frac{kc}{RT} = \frac{\pi}{RT} \quad (60.16)$$

Nếu kí hiệu ω là diện tích chiếm bởi 1 mol khí 2 chiều trên bề mặt thì ta có $\Gamma = 1/\omega$, do đó có thể viết :

$$\frac{1}{\omega} = \frac{\pi}{RT}$$

hoặc :

$$\pi\omega = RT \quad (60.17)$$

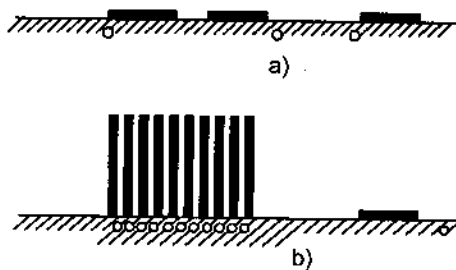
Đó là phương trình trạng thái của khí 2 chiều, phương trình này tương tự phương trình $PV = RT$ đối với khí lí tưởng 3 chiều.

Đối với khí thực 3 chiều ta có phương trình Van der Waals :

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT$$

Đối với khí thực 2 chiều ta cũng có phương trình tương tự :

$$\left(\pi + \frac{\alpha}{\omega^2}\right)(\omega - \beta) = RT \quad (60.18)$$



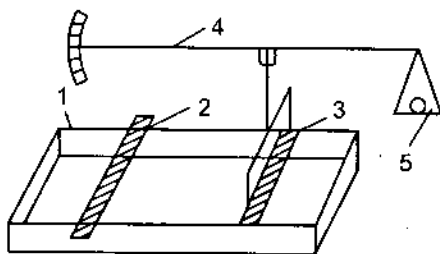
Hình 60.3. Sự định hướng các phân tử hoạt động bề mặt trong lớp hấp phụ (a) - màng khí ; (b) - màng ngưng tụ.

trong đó hằng số α đặc trưng cho lực hút giữa các phân tử bị hấp phụ, còn hằng số β đặc trưng cho lực đẩy.

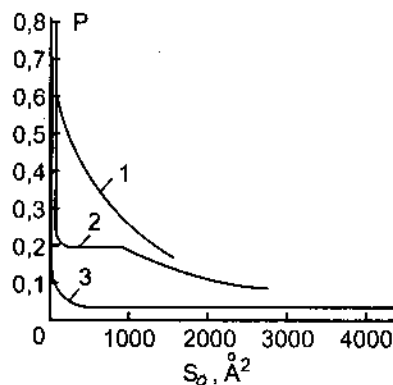
b) Màng ngưng tụ (lỏng, rắn). Nếu góc hydrocarbon của chất hoạt động bề mặt đủ dài và tương tác giữa chúng đủ lớn, thì các phân tử có khuynh hướng liên kết với nhau, trong đó phần phân cực hướng vào nước, còn phần không phân cực xếp song song với nhau và hướng ra khỏi nước và thẳng góc

với bề mặt, tạo thành những “hàng rào” Langmuir hay những “đảo” ngưng tụ, giữa các “đảo” đó có thể có những phân tử bị tách ra nằm bẹp trên bề mặt tạo thành màng khí (hình 60.3b). Màng ngưng tụ có thể ở trạng thái lỏng hoặc rắn, có thể kiểm tra bằng cách rải một ít bột nhẹ lên bề mặt. Khi thổi nhẹ, nếu bột đứng yên thì đó là màng rắn, còn nếu bột di động thì đó là màng lỏng.

Để nghiên cứu tính chất của màng bề mặt, người ta thường sử dụng cân Langmuir (xem hình 60.4). Đó là một chậu hình hộp được đổ đầy nước. Bắc qua thành chậu là 2 thanh chắn làm bằng băng giấy tẩm parafin đặt song song với nhau. Nhỏ 1 giọt dung dịch chất hoạt động bề mặt trong dung môi dễ bay hơi lên mặt nước giữa 2 băng giấy, dung môi bay đi còn lại chất hoạt động bề mặt không tan trong nước tạo thành màng bề mặt. Giả thiết ta xê dịch băng giấy 2 sang phải thì dưới tác dụng của áp suất bề mặt băng giấy 3 cũng dịch sang phải làm cho cán cân gắn với nó bị lệch đi. Để cho cán cân khỏi lệch phải đặt lên đĩa cân một trọng lượng tương đương để chống lại áp suất bề mặt của màng. Trọng lượng đó tính cho 1 đơn vị chiều dài của băng giấy chính là áp suất bề mặt của màng. Kết quả thí nghiệm cho phép xây dựng được các đường đẳng nhiệt, biểu diễn sự phụ thuộc của áp suất bề mặt vào diện tích chiếm bởi 1 mol chất hoạt động bề mặt. Các đường đẳng nhiệt đó của các axit béo ở nhiệt độ 12,5 – 14,5°C được trình bày trên hình 60.5. Đường cong 1 là của axit lauric $C_{11}H_{23}COOH$, vì gốc hidrocacbon ở đây tương đối ngắn nên màng bề mặt ở trạng thái khí. Đường cong có dạng đường đẳng nhiệt PV = const đối với khí lí tưởng ba chiều. Đường cong 2 là của axit miritic $C_{13}H_{27}COOH$. Trong trường hợp này điểm gãy trên đường cong ứng với sự chuyển từ trạng thái khí sang trạng thái ngưng tụ của màng. Đoạn nằm ngang của đường đẳng



Hình 60.4. Cân Langmuir. 1 – Chậu ;
2, 3 – Các băng giấy tẩm parafin ;
4 – Cán dao động ; 5 – Đĩa cân.



Hình 60.5. Sự phụ thuộc của áp suất bề mặt p vào diện tích chiếm bởi một phân tử S_0 :
1. axit lauric, 2. axit miritic. 3. axit panmitic.

nhiệt ứng với trạng thái cân bằng giữa màng khí và các “đảo” của màng ngưng tụ. Khi toàn bộ màng đã ở trạng thái ngưng tụ thì áp suất bắt đầu tăng vọt (đoạn thẳng đứng của đường đẳng nhiệt), nhưng chỉ tới một giới hạn nhất định, nếu nén quá giới hạn đó thì màng sẽ nhăn lại và phá huỷ thành từng mảnh rồi xô lên nhau tạo thành màng nhiều lớp.

Đường cong 3 là của axit panmitic $C_{15}H_{31}COOH$. Ở đây gốc hidrocacbon tương đối dài nên màng luôn luôn ở trạng thái ngưng tụ.

Những điều trình bày trên đây về sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt không tan trong nước khi hình thành màng bề mặt, cũng áp dụng được cho những chất hoạt động bề mặt dễ tan trong nước. Sự khác nhau là trong trường hợp sau, do gốc hidrocarbon ngắn nên màng bề mặt bao giờ cũng ở trạng thái khí.

Việc nghiên cứu tính chất của màng bề mặt cho phép xác định được kích thước và cấu hình của các phân tử hữu cơ phức tạp và có nghĩa quan trọng đối với hoá keo và sinh hoá.

§61. SỰ HẤP PHỤ TỪ DUNG DỊCH TRÊN BỀ MẶT CHẤT RẮN

Sự hấp phụ từ dung dịch trên bề mặt chất rắn khác với sự hấp phụ các chất riêng biệt ở chỗ trong dung dịch có ít nhất hai cấu tử. Cả 2 cấu tử đều tham gia vào sự hấp phụ và cạnh tranh lẫn nhau để chiếm bề mặt, do đó trên bề mặt cũng như trong thể tích không có những chỗ trống.

Trong dung dịch, chất tan có thể ở trạng thái phân tử hoặc phân li thành ion. Ở đây ta chỉ giới hạn sự khảo sát đối với sự hấp phụ phân tử, còn sự hấp phụ ion có thể tham khảo ở các giáo trình hoá keo.

1. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Đối với sự hấp phụ từ dung dịch gồm 2 cấu tử 1 và 2 thì khi đạt cân bằng ta có các hệ thức :

$$\mu_{a,1} = \mu_1$$

$$\mu_{a,2} = \mu_2$$

trong đó $\mu_{a,1}$ và $\mu_{a,2}$ là hoá thế của cấu tử 1 và 2 trong lớp hấp phụ, còn μ_1 và μ_2 trong thể tích. Nếu biểu diễn hoá thế qua nồng độ phân số $mol N_{a,i}$ trên bề mặt và N_i trong thể tích và các hệ số hoạt độ tương ứng $\gamma_{a,i}$ và γ_i ta có :

$$\mu_{a,1}^{\circ} + RT \ln N_{a,1} \gamma_{a,1} = \mu_1^{\circ} + RT \ln N_1 \gamma_1 \quad (61.1)$$

$$\mu_{a,2}^{\circ} + RT \ln N_{a,2} \gamma_{a,2} = \mu_2^{\circ} + RT \ln N_2 \gamma_2 \quad (61.2)$$

($\mu_{a,i}^{\circ}$ và μ_i° là hoá thế ở trạng thái tiêu chuẩn).

Từ hai biểu thức trên ta nhận được :

$$\frac{N_{a,2} \cdot N_1}{N_2 \cdot N_{a,1}} = \frac{\gamma_2 \cdot \gamma_{a,1}}{\gamma_1 \cdot \gamma_{a,2}} \exp \left[-\frac{1}{RT} \left\{ (\mu_{a,2}^{\circ} - \mu_2^{\circ}) - (\mu_{a,1}^{\circ} - \mu_1^{\circ}) \right\} \right] \quad (61.3)$$

Nếu kí hiệu :

$$\gamma_2 / \gamma_1 = K_v \quad (61.4)$$

$$\gamma_{a,2} / \gamma_{a,1} = K_a \quad (61.5)$$

$$\exp\left[-\frac{1}{RT}\left\{(\mu_{a,2}^o - \mu_2^o) - (\mu_{a,1}^o - \mu_1^o)\right\}\right] = K_s \quad (61.6)$$

ta sẽ có :

$$\frac{N_{a,2} \cdot N_1}{N_2 \cdot N_{a,1}} = \frac{K_v}{K_a} \cdot K_s = K \quad (61.7)$$

Đối với dung dịch hai cấu tử ta có :

$$N_1 = 1 - N_2 \quad (61.8)$$

$$N_{a,1} = 1 - N_{a,2} \quad (61.9)$$

Vì vậy kết hợp (61.7) – (61.9) ta được :

$$N_{a,2} = \frac{KN_2}{1 + (K-1)N_2} \quad (61.10)$$

Đó là phương trình đẳng nhiệt hấp phụ từ dung dịch 2 cấu tử, biểu diễn sự phụ thuộc của nồng độ *phần mol bề mặt* $N_{a,2}$ vào nồng độ *phần mol thể tích* N_2 của cấu tử 2.

Dạng đường đẳng nhiệt $N_{a,2} = f(N_2)$ phụ thuộc vào giá K và được biểu diễn trên hình 61.1a.

Đường cong 1 ứng với trường hợp cấu tử 2 hấp phụ mạnh, khi $K_s \gg 1$ và do đó $K \gg 1$. Vì vậy có thể viết $K - 1 \approx K$ và :

$$N_{a,2} \approx \frac{KN_2}{1 + KN_2} \quad (61.11)$$

Phương trình này tương tự phương trình Langmuir.

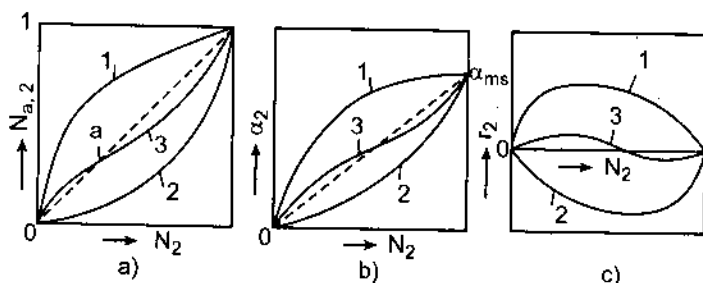
Đường cong 2 ứng với trường hợp cấu tử 2 hấp phụ yếu, khi $K_s \ll 1$ và do đó $K \ll 1$. Vì vậy có thể viết $(K - 1) \approx -1$ và :

$$N_{a,2} \approx \frac{KN_2}{1 - N_2} \quad (61.12)$$

Đường cong 3 ứng với trường hợp cả hai cấu tử 1 và 2 hấp phụ yếu, khi $K_a \approx 1$. Trong trường hợp này, K thường lệch khỏi đơn vị về một phía ở giá trị N_2 bé và về phía khác ở giá trị N_2 lớn. Tại điểm a là giao điểm của đường cong 3 và đường thẳng $N_{a,2} = N_2$ thành phần dung dịch trong lớp hấp phụ và trong thể tích là giống nhau. Tại nồng độ đó chất hấp phụ không có khả năng tách các cấu tử từ dung dịch.

Phương trình đẳng nhiệt $N_{a,2} = f(N_2)$ có thể chuyển thành các phương trình đẳng nhiệt $\alpha_2 = f(N_2)$ và $\Gamma_2 = f(N_2)$, ở đây α_2 là số mol cấu tử 2 trên một đơn vị diện tích bề mặt và Γ_2 là đại lượng hấp phụ Gibbs. Các đường đẳng nhiệt tương ứng được trình bày trên các hình 61.1b và 61.1c.

Sau đây ta khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến sự hấp phụ từ dung dịch lên bề mặt chất rắn.



Hình 61.1. Các đường đẳng nhiệt (a) $N_{a,2} = f(N_2)$; (b) $\alpha_2 = f(N_2)$; (c) $\Gamma_2 = f(N_2)$: 1. Cấu tử 2 hấp phụ mạnh ($K_S \gg 1$); 2. Cấu tử 2 hấp phụ yếu ($K_S \ll 1$); 3. Cả hai cấu tử đều hấp phụ yếu.

2. Ảnh hưởng của dung môi

Hấp phụ trong dung dịch là hấp phụ cạnh tranh, nghĩa là chất tan hấp phụ càng mạnh thì dung môi hấp phụ càng yếu. Vì chất hoạt động bề mặt là chất có sức căng bề mặt nhỏ, cho nên nếu dung môi có sức căng bề mặt càng lớn (tức càng khó hấp phụ) thì chất tan càng dễ hấp phụ. Vì vậy đối với sự hấp phụ chất tan từ dung dịch thì dung môi nước (có sức căng bề mặt lớn) ưu việt hơn so với dung môi hữu cơ (có sức căng bề mặt bé).

Một tiêu chuẩn khác để chọn dung môi thích hợp cho sự hấp phụ từ dung dịch là nhiệt thấm ướt. Dung môi có nhiệt thấm ướt đối với một bề mặt cho sẵn càng cao, có nghĩa là tương tác giữa dung môi và bề mặt càng mạnh thì chất tan càng khó hấp phụ lên bề mặt đó. Các số liệu nêu ở bảng 61.1 về sự hấp phụ của axit benzoic trong các dung môi khác nhau trên bề mặt floridin đã chứng minh quy luật đó.

Bảng 61.1. Sự hấp phụ của axit benzoic trên floridin từ các dung dịch có nồng độ 1%

Dung môi	Nhiệt thấm ướt cal/g	Lượng axit bị hấp phụ (mmol/g)
Axetat	27,3	0
Etyl axetat	18,5	0,22
Clorofom	8,4	3,50
Benzen	5,6	3,64
Tetraclorua cacbon	4,6	3,95
Ligroin	4,2	4,01

Một quy luật thường gặp là chất tan càng dễ tan thì càng khó hấp phụ lên bề mặt, là nguyên nhân làm đảo ngược quy tắc Traube. Ví dụ khi hấp phụ các axit béo trên silicagen (bề mặt ưa nước) trong dung môi benzen, thì khi tăng khối lượng phân tử của axit, sự hấp phụ không tăng như quy tắc Traube đòi hỏi, mà lại giảm, vì phân tử càng dài thì càng dễ tan trong dung môi không phân cực.

3. Ảnh hưởng của chất hấp phụ và bị hấp phụ

Một quy luật thường gặp là các chất phân cực dễ hấp phụ trên bề mặt phân cực, còn chất không phân cực – trên bề mặt không phân cực.

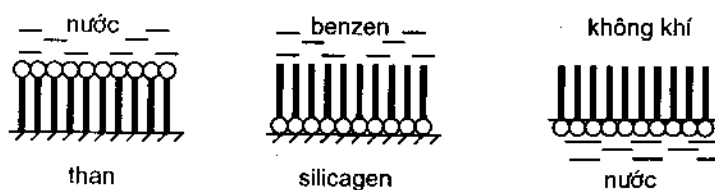
Độ xốp của chất hấp phụ cũng ảnh hưởng đến khả năng hấp phụ. Khi giảm kích thước mao quản trong chất hấp phụ xốp thì sự hấp phụ từ dung dịch thường tăng lên nhưng chỉ trong chừng mực mà kích thước của mao quản không cản trở sự đi vào của chất bị hấp phụ. Nếu kích thước mao quản bé hơn kích thước của phân tử bị hấp phụ thì sự hấp phụ sẽ bị cản trở. Đây cũng là một nguyên nhân làm đảo ngược quy tắc Traube. Ví dụ khi hấp phụ các axit béo trên chất hấp phụ có mao quản nhỏ, thì với sự kéo dài mạch hidrocarbon đại lượng hấp phụ (đặc trưng bằng hệ số k' trong phương trình Freundlich (59.3)) không tăng lên như quy tắc Traube đòi hỏi, mà lại giảm xuống như được trình bày ở bảng 61.2.

Bảng 61.2. Sự hấp phụ các axit béo từ dung dịch trên chất hấp phụ có mao quản nhỏ

Axit	Số nguyên tử C trong mạch	Hệ số k' (ph. tr) (59.3)
Fomic HCOOH	0	0,546
Axetic CH ₃ COOH	1	0,238
Propinic C ₂ H ₅ COOH	2	0,111
Butiric C ₃ H ₇ COOH	3	0,056
Valerianic C ₄ H ₉ COOH	4	0,032
Capronic C ₅ H ₁₁ COOH	5	0,020

Theo quy tắc giảm nhẹ độ phân cực của Rebinder, thì chất C có khả năng hấp phụ trên bề mặt phân cách giữa hai pha A và B, nếu sự có mặt của C trong lớp bề mặt làm giảm sự chênh lệch của độ phân cực giữa các pha đó. Nói cách khác, nếu dùng độ thấm điện môi ϵ để đặc trưng cho độ phân cực thì sự hấp phụ chất C sẽ xảy ra nếu thỏa mãn điều kiện :

$$\epsilon_A > \epsilon_C > \epsilon_B \text{ hoặc } \epsilon_A < \epsilon_C < \epsilon_B$$

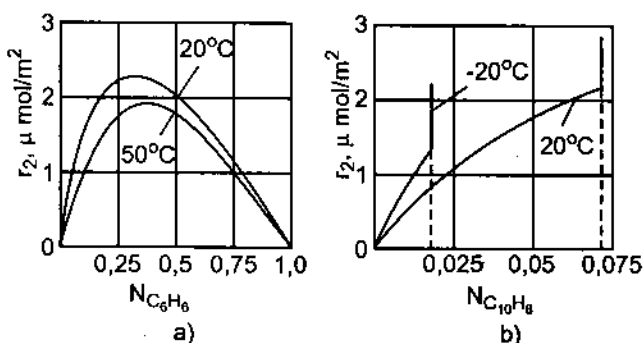


Hình 61.2. Sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt phân cách các pha có bản chất khác nhau.

Dựa vào quy tắc này, ta có thể giải thích được sự định hướng của phân tử chất hoạt động bề mặt trên bề mặt phân cách pha : phân phân cực hướng về pha phân cực, phân không phân cực hướng về pha không phân cực, như được mô tả trên hình 61.2. Dựa trên cơ sở này mà trong thực tế người ta thường sử dụng những chất hấp phụ phân cực (silicagen, đất sét, floridin) để hấp phụ các chất hoạt động bề mặt trong môi trường không phân cực (ví dụ benzen...) và những chất hấp phụ không phân cực (than) trong môi trường phân cực (ví dụ nước) :

4. Ảnh hưởng của nhiệt độ

Khi tăng nhiệt độ, sự hấp phụ trong dung dịch giảm, nhưng thường ở mức độ ít hơn so với sự hấp phụ khí. Tuy nhiên, đối với những cấu tử hoà tan hạn chế mà khi tăng



Hình 61.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ trong dung dịch hai cấu tử ; (a) Sự hấp phụ của benzen trong dung môi n -hexan (hoà tan hoàn toàn) trên bề mặt SiO_2 ; (b) Sự hấp phụ của naphthalen trong dung môi n -heptan (hoà tan hạn chế) trên bề mặt SiO_2 .

nhiệt độ độ tan tăng lên, thì khả năng hấp phụ cũng có thể tăng lên, vì nồng độ của nó trong dung dịch được tăng lên. Hình 61.3 biểu diễn các trường hợp khác nhau về ảnh hưởng của nhiệt độ đến sự hấp phụ. Trong trường hợp sự hấp phụ của benzen trong dung môi n - hexan (hoà tan không hạn chế) trên bề mặt SiO_2 hidroxyl hoá, độ hấp phụ giảm khi nhiệt độ tăng, nhưng đối với sự hấp phụ của naphthalen trong dung môi n - heptan và

cũng trên chất hấp phụ đó, thì khi tăng nhiệt độ, độ hấp phụ tăng. Nguyên nhân là do naphthalen hoà tan hạn chế và kết tinh trong n - heptan. Việc tăng nhiệt độ làm tăng nồng độ bão hoà của naphthalen trong dung dịch, dẫn đến sự tăng độ hấp phụ. Còn nếu so sánh sự hấp phụ ở cùng một nồng độ thì cũng như trong trường hợp benzen, khi tăng nhiệt độ, độ hấp phụ của naphthalen giảm.

§62. SỰ HẤP PHỤ TRÊN CHẤT HẤP PHỤ XỐP

1. Các chất hấp phụ xốp và phân loại

Những chất hấp phụ không xốp được điều chế bằng phương pháp kết tủa từ dung dịch (ví dụ bari sunfat) hoặc bằng cách tán nhỏ một vật rắn thường có bề mặt riêng bé ($1-10\text{m}^2/\text{g}$) cho nên ứng dụng của chúng bị hạn chế. Những chất hấp phụ không xốp cũng có thể có bề mặt riêng phát triển (hàng trăm m^2/g), nếu chúng có độ phân tán cao như

muội than, muội silic điều chế bằng cách đốt cháy không hoàn toàn các hợp chất hữu cơ hoặc có silic. Các bột mịn này thường được dùng làm chất độn trong vật liệu cao phân tử.

Để làm chất hấp phụ, chất sấy khô, chất mang hoặc chất xúc tác thông thường người ta sử dụng những chất hấp phụ xốp có bề mặt trong phát triển. Những chất hấp phụ có lỗ xốp bé thường là than (than gỗ, than xương, than sọ dừa) silicagen, alumogen, alumosilicagen, silicat tự nhiên v.v...

Than thô bình thường có khả năng hấp phụ kém, cho nên người ta phải hoạt hoá nó để thu được than hoạt tính. Hoạt hoá than là quá trình chế hoá than ở nhiệt độ cao (750 – 950°C) trong môi trường hơi nước hoặc khí CO₂, trong quá trình đó nhựa, các chất hữu cơ và một phần than phản ứng với hơi nước và CO₂ để tạo thành CO và H₂ đồng thời hình thành các lỗ xốp trong viên than. Bề mặt riêng của than hoạt tính dao động trong khoảng 300 – 1000 m²/g, còn đường kính lỗ nhỏ – từ 30 – 90 Å.

Silicagen điều chế từ dung dịch natri silicat và axit clohidric 5 – 10%, thường có bề mặt riêng 400 – 500 m²/g. Mao quản trong silicagen nói chung rộng hơn và đồng nhất hơn than hoạt tính. Silicagen hấp phụ hơi nước mạnh nên thường được dùng làm chất sấy khô.

Trong số các chất hấp phụ xốp có mao quản nhỏ cần kể đến zeolit. Đó là các alumosilicat ở trạng thái tinh thể ngậm nước, có công thức chung M_{x/n} [(AlO₂)_x (SiO₂)_y] H₂O trong đó M là cation kim loại hoá trị n. Tùy theo tỉ lệ Si/Al zeolit có thể tồn tại ở nhiều dạng tinh thể khác nhau, trong đó các loại zeolit A, X và Y được dùng phổ biến hơn cả.

Đặc điểm của zeolit là chúng có hệ mao quản nhỏ đồng nhất và có đường kính của “cửa sổ” đi vào cỡ kích thước phân tử, nhờ đó zeolit có khả năng hấp phụ chọn lọc những phân tử có kích thước bé hơn kích thước “cửa sổ”. Từ tính chất này mà người ta gọi zeolit là rây phân tử. Chẳng hạn zeolit A có công thức Na₁₂ [(AlO₂)₁₂ (SiO₂)₁₂] 27H₂O được kí hiệu là NaA, có đường kính của “cửa sổ” là 4 Å. Nếu thay ion Na⁺ bằng Ca²⁺ ta được zeolit CaA có đường kính “cửa sổ” là 5 Å.

Zeolit X và Y (có tỉ lệ Si/Al > 1) có “cửa sổ” rộng hơn, khoảng 7,4 Å. Cũng như silicagen zeolit được dùng làm chất sấy khô vì phân tử nước (đường kính 2,75 Å) dễ dàng lọt qua “cửa sổ” trong khi những phân tử lớn bị giữ lại. Zeolit là tác nhân tách các hỗn hợp phức tạp, ngoài ra zeolit X và Y được ứng dụng rộng rãi làm chất xúc tác trong công nghiệp hoá dầu.

Phân loại. Các chất hấp phụ xốp có thể phân loại theo cấu tạo hình học, theo tính đồng nhất về độ xốp hoặc theo kích thước lỗ.

Theo cấu tạo hình học các vật xốp có thể phân loại như sau :

a) Vật xốp dạng hạt liên kết, được hình thành từ những hạt ban đầu có kích thước khác nhau gắn lại với nhau tại những điểm tiếp xúc. Khe hở giữa các hạt tạo thành lỗ xốp hay mao quản. Ví dụ về loại này là các gen khô như magie oxit hoạt tính v.v...

b) Vật xốp tổ ong là một hệ các lỗ xốp và mao quản thông với nhau và với môi trường ngoài, tạo thành mạng lưới 3 chiều trong pha rắn. Ví dụ về loại này là than hoạt tính, thủy tinh xốp.

c) Vật xốp hỗn tạp, trong đó cấu trúc xốp vừa ở dạng hạt liên kết, vừa ở dạng tổ ong.

Theo độ đồng nhất về kích thước lỗ, các vật xốp được phân thành :

a) Vật xốp đơn phân tán đặc trưng bằng đường phân bố thể tích rỗng, có một cực đại theo bán kính mao quản.

b) Vật xốp đa phân tán đặc trưng bằng nhiều cực đại của đường phân bố đó.

Zeolit đã ép viên là một ví dụ về vật xốp lưỡng phân tán gồm 2 hệ mao quản : hệ vi mao quản nằm bên trong các vi tinh thể zeolit, và hệ mao quản lớn được hình thành giữa các vi tinh thể khi chúng được ép thành viên.

Theo kích thước mao quản, các vật xốp được phân thành các hệ :

a) Vi mao quản – có bán kính tương đương nhỏ hơn $1,5nm$ (15 \AA).

b) Mao quản trung gian – có bán kính tương đương từ $1,5 - 30nm$ ($15 - 300 \text{ \AA}$).

c) Mao quản lớn – có bán kính tương đương từ 30 đến $6500 nm$ ($300 - 65000 \text{ \AA}$).

d) Mao quản siêu lớn – có bán kính tương đương lớn hơn $6500 nm$ (65000 \AA).
Bán kính tương đương được tính theo hệ thức (62.19).

2. Sự ngưng tụ mao quản

Đối với sự hấp phụ trên bề mặt không xốp thì khi tăng áp suất của chất bị hấp phụ, sự hấp phụ tiến từ một lớp đến nhiều lớp và số lớp càng nhiều nếu áp suất càng tăng.

Tuy nhiên nếu sự hấp phụ xảy ra trong các mao quản thì khi tăng áp suất số lớp hấp phụ không thể tăng mãi mà ứng với những áp suất nhất định tùy thuộc vào bán kính mao quản, các lớp hấp phụ sẽ chuyển thành chất lỏng có mặt khum cầu trong mao quản. Ta gọi đó là sự ngưng tụ mao quản. Rõ ràng sự ngưng tụ mao quản chỉ xảy ra nếu chất lỏng thấm ướt bề mặt. Trong trường hợp này mặt khum bao giờ cũng lõm, và vì áp suất hơi bão hoà trên mặt lõm của chất lỏng bao giờ cũng bé hơn trên mặt phẳng, cho nên chất lỏng bị hút vào mao quản. Mối liên hệ giữa áp suất hơi của chất lỏng, sức căng bề mặt và độ cong của mặt khum được biểu diễn bằng phương trình Young Laplace. Dựa vào phương trình này ta có thể giải thích một số đặc điểm của sự ngưng tụ mao quản. Vì vậy trước hết ta hãy thiết lập phương trình này.

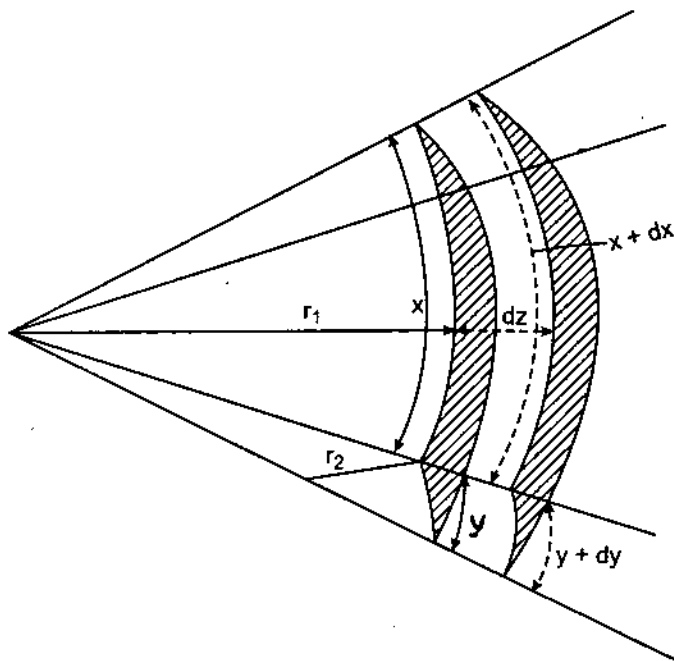
a) Phương trình Young Laplace và phương trình Kelvin. Giả thiết ta có một mặt khum của chất lỏng có diện tích s . Dưới tác dụng của hiệu áp suất ΔP mặt khum đó bị dãn ra và có diện tích $s + ds$. Theo hình vẽ 62.1 ta có thể viết các hệ thức sau đây :

$$ds = (x + dx)(y + dy) - xy = xdy + ydx \quad (62.1)$$

$$A = \sigma ds = \sigma (xdy + ydx) = \Delta P xydx \quad (62.2)$$

Ở đây σ – sức căng bề mặt, A – công tạo thành bề mặt dS , ΔP – hiệu áp suất ở 2 bên bề mặt S , ΔPxy là lực tác dụng trên bề mặt S , dz là độ dời của bề mặt. Dựa vào tính chất của tam giác đồng dạng ta có thể viết :

$$\frac{x+dx}{r_1+dz} = \frac{x}{r_1}$$



Hình 62.1. Mặt khum S với 2 bán kính r_1 và r_2 .

từ đó suy ra :

$$dx = \frac{xdz}{r_1}$$

Một cách tương tự có thể viết :

$$dy = \frac{ydz}{r_2}$$

ở đây r_1 và r_2 là các bán kính của mặt cong s. Từ các biểu thức trên ta có :

$$\Delta P = \sigma \frac{xdy + ydx}{xydz} = \frac{\sigma}{xydz} \left(\frac{yxdz}{r_1} + \frac{xydz}{r_2} \right) = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (62.3)$$

Mặt khác, theo hệ thức (19.27) thì :

$$\left(\frac{dG}{dP} \right)_T = \bar{V}$$

hoặc

$$\Delta G = \bar{V} \Delta P$$

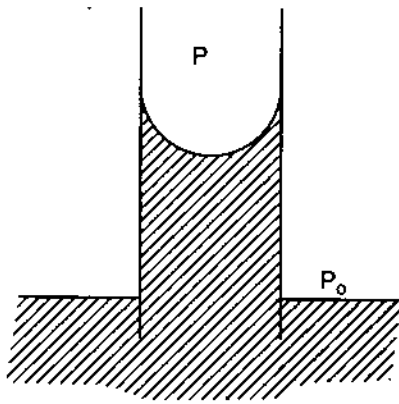
do đó hệ thức (62.3) trở thành :

$$\Delta G = \sigma \bar{V} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (62.4)$$

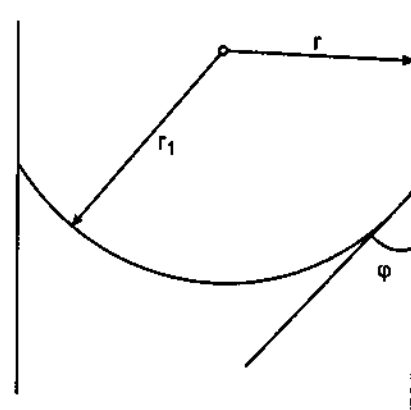
Ở đây ΔG – biến thiên năng lượng tự do khi tạo thành bề mặt mới. \bar{V} – thể tích mol của chất lỏng.

Khi áp dụng công thức (62.4) đối với sự ngưng tụ mao quản thì ta thay :

$$\Delta G = RT \ln \frac{P_0}{P} \quad (62.5)$$



Hình 62.2. Áp suất hơi trên mặt khum (p) và trên mặt phẳng (p_o) của chất lỏng.



Hình 62.3. Mặt khum cầu có bán kính r_1 trong mao quản hình trụ có bán kính r , φ là góc thấm ướt.

trong đó p và p_o tương ứng là áp suất hơi trên mặt khum và trên mặt phẳng của chất lỏng (xem hình 62.2)

Kết hợp hai hệ thức (62.4) và (62.5) ta được phương trình Young Laplace sau đây :

$$\ln \frac{p_o}{p} = \frac{\sigma \bar{V}}{RT} \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (62.6)$$

Ta hãy áp dụng phương trình Young Laplace đối với mặt khum hình cầu và hình trụ :

Nếu mặt khum hình cầu thì $r_1 = r_2$, do đó phương trình (62.6) có dạng :

$$\ln \frac{p}{p_o} = - \frac{2\sigma \bar{V}}{r_1 RT} \quad (62.7)$$

Ở đây r_1 là bán kính của mặt khum hình cầu. Nếu mặt khum tạo với thành mao quản một góc φ (góc thấm ướt) thì giữa r_1 và r (bán kính mao quản, xem hình 62.3) có hệ thức :

$$r_1 = \frac{r}{\cos \varphi} \quad (62.8)$$

Thay r_1 trong phương trình (62.7) ta nhận được phương trình :

$$\ln \frac{P_c}{P_o} = - \frac{2\sigma \bar{V} \cos \varphi}{r RT} \quad (62.9)$$

Ở đây $P = P_c$ là áp suất hơi trên mặt khum hình cầu

Phương trình này thường được gọi là phương trình Kelvin, một trường hợp riêng của phương trình Young Laplace. Dựa vào phương trình Kelvin, ta có thể tính được áp suất tương đối p/p_o mà tại đó xảy ra sự ngưng tụ trong cái mao quản có bán kính r tương ứng. Ví dụ đối với benzen, ở 20°C ta có $\sigma = 28 \text{ din/cm}$, $\bar{V} = 89,2 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T = 283 \text{ K}$. $\varphi \approx 0$

($\cos \varphi \approx 1$). Thay các giá trị này vào phương trình (62.9) ta tính được :

P/P_0	$r(\text{Å})$
0,25	6
0,66	50
0,96	500
0,996	5000
0,999999	10^{-2}cm

Như vậy ta thấy mao quản có bán kính càng bé thì sự hấp phụ mao quản xảy ra ở áp suất càng thấp.

Nếu mặt khum là hình trụ thì $r_1 = r$, $r_2 = \infty$, do đó phương trình (62.6) có dạng :

$$\ln \frac{p_t}{p_0} = -\frac{\sigma \bar{V}}{rRT} \quad (62.10)$$

ở đây $p = p_t$ là áp suất hơi trên mặt khum hình trụ.

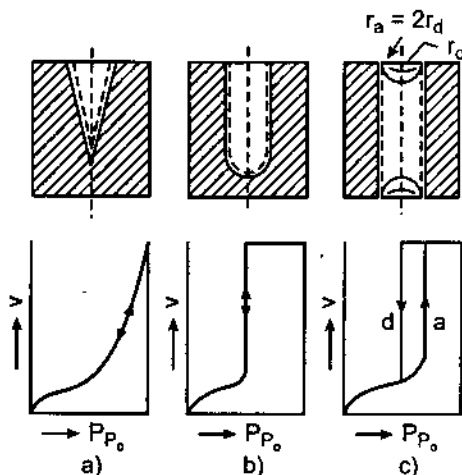
So sánh 2 hệ thức (62.9) và (62.10) ta thấy rằng đối với mao quản có bán kính r thì áp suất hơi trên mặt khum hình trụ lớn hơn áp suất hơi trên mặt khum hình cầu ($\cos \varphi \approx 1$), nghĩa là $p_t > p_c$. Dựa vào tính chất này ta có thể giải thích được hiện tượng trễ trong ngưng tụ mao quản.

b) *Hiện tượng trễ trong ngưng tụ mao quản.* Giả thiết vật xốp chứa các mao quản có hình dạng như được vẽ trên hình 62.4.

Nếu mao quản có dạng hình nón thì khi hấp phụ, một lớp màng lỏng trên bề mặt sẽ được tạo thành. Tại chỗ hẹp nhất của mao quản, màng là một mặt cầu lõm có bán kính r , cho nên tại áp suất $p = p_0 \exp\left[-\frac{2\sigma \bar{V}}{rRT}\right]$,

hơi trở nên bão hoà trên bề mặt đó và bắt đầu ngưng tụ. Càng ngưng tụ, chất lỏng càng tiến ra phía rộng của mao quản, nên r tăng dần và p cũng tăng dần. Đường đẳng nhiệt hấp phụ trong trường hợp này được vẽ trên hình 62.4a. Khi áp suất giảm, chất lỏng ngưng tụ trên thành mao quản sẽ được giải phóng, đường đẳng nhiệt giải hấp trùng với đường đẳng nhiệt hấp phụ nhưng theo hướng ngược lại, nghĩa là sự ngưng tụ trong mao quản hình nón là hoàn toàn thuận nghịch.

Nếu mao quản có dạng hình trụ hở một đầu (dạng ống nghiệm) thì khi hấp phụ, màng lõm hình cầu của chất lỏng



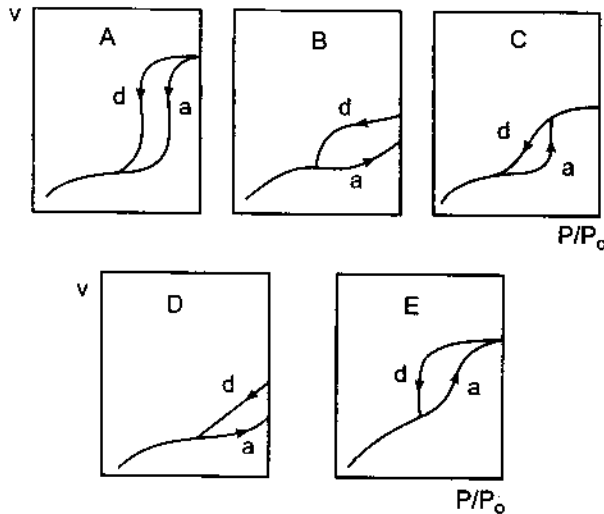
Hình 62.4. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp đối với các mao quản có hình dạng khác nhau : (a) dạng hình nón, (b) dạng ống nghiệm, (c) dạng hình trụ hở hai đầu.

được hình thành ở phía đầu kín. Tại áp suất $p = p_o \exp[-2\sigma\bar{V}/rRT]$ sự ngưng tụ bắt đầu xảy ra, nhưng khác với trường hợp trên, ở đây bán kính của mặt khum cầu không thay đổi trong quá trình ngưng tụ, vì vậy mao quản được lấp đầy ở áp suất không đổi p , và đường đẳng nhiệt ứng với giai đoạn ngưng tụ là một đường thẳng đứng. (xem hình 62.4b). Khi giảm áp suất quá trình giải hấp phụ cũng đi theo đường đó nhưng theo hướng ngược lại, nghĩa là sự ngưng tụ trong mao quản hình ống nghiệm cũng xảy ra hoàn toàn thuận nghịch.

Cuối cùng, nếu mao quản có dạng hình trụ hở hai đầu (hình 62.4c) thì ban đầu mặt khum là lớp màng hình trụ bao phủ thành mao quản. Tại áp suất

$$P_a = p_o \exp[-\sigma\bar{V}/rRT] \quad (62.11)$$

sự ngưng tụ bắt đầu xảy ra. Do kết quả của sự ngưng tụ lớp màng chất lỏng dày dần, và bán kính lỗ xốp bé dần, làm cho toàn bộ mao quản được lấp đầy ngay ở áp suất p_a và cũng như trường hợp trước, đường đẳng nhiệt ở giai đoạn ngưng tụ là một đường thẳng đứng. Sau khi mao quản được choán đầy thì các mặt khum hình cầu được hình thành ở hai đầu



Hình 62.5. Năm kiểu vòng trễ hấp phụ, kiểu A, B, C, D, E (theo De Boer J.H.)

a) Đường hấp phụ ; d) đường giải hấp.

mao quản và độ cong của chúng giảm dần khi tăng áp suất. Khi giảm áp suất, quá trình giải hấp lúc đầu xảy ra thuận nghịch ứng với sự bay hơi của chất lỏng ở hai đầu mao quản, đưa đến sự hình thành các mặt khum hình cầu có bán kính ngày càng bé dần. Tuy nhiên nếu áp suất chỉ giảm đến giá trị $p_a = p_o \exp[-\sigma\bar{V}/rRT]$ thì chất lỏng ở trong mao quản chưa thể thoát ra được. Chỉ khi hạ áp suất đến giá trị

$$p_d = p_o \exp[-2\sigma\bar{V}/rRT] \quad (62.12)$$

lúc bán kính của mặt khum cầu bằng bán kính của lớp màng hình trụ r trong mao quản, thì toàn bộ chất lỏng trong mao quản sẽ bay hơi. Đường

đẳng nhiệt ứng với giai đoạn này là một đường thẳng đứng ở áp suất không đổi $p_d < p_a$. Kết quả là đường đẳng nhiệt ở giai đoạn lấp đầy và giải phóng mao quản không trùng nhau, tạo ra một vòng đặc trưng gọi là vòng trễ ngưng tụ mao quản (vòng tạo bởi hai đường a và d). Quan hệ giữa các áp suất hấp phụ P_a và giải hấp P_d có thể tìm được như sau. Từ hai hệ thức (62.11) và (62.12), sau khi lấy logarit ta được :

$$\lg\left(\frac{P_d}{P_o}\right) = 2 \lg\left(\frac{P_a}{P_o}\right)$$

từ đó suy ra :

$$\frac{P_d}{P_o} = \left(\frac{P_a}{P_o}\right)^2 \quad (62.13)$$

Trong thực tế các mao quản trong chất hấp phụ không đồng nhất về hình dạng và kích thước, vì vậy chúng được lấp đầy hoặc được giải phóng tại các áp suất khác nhau, khiến cho hai nhánh a và d của vòng trễ thường nằm nghiêng so với các trục tọa độ.

Tùy thuộc vào hình dạng mao quản mà vòng trễ có thể có các hình dạng khác nhau. Theo DeBoer J. H. các vòng trễ ngưng tụ mao quản có thể phân thành 5 kiểu điển hình như mô tả trên hình 62.5.

3. Một số đại lượng đặc trưng cho tính chất xốp

Người ta thường dùng các đại lượng sau đây để đặc trưng cho tính chất xốp của chất hấp phụ xốp : khối lượng riêng thực và biểu kiến, thể tích xốp và độ xốp, bề mặt riêng, bán kính mao quản.

Khối lượng riêng thực d_{th} , g/cm^3 là khối lượng bộ khung của vật xốp tính cho một đơn vị thể tích của bộ khung đó.

Khối lượng riêng biểu kiến d_{bk} , g/cm^3 là khối lượng của vật xốp tính cho một đơn vị thể tích của vật xốp.

Như vậy $1/d_{bk}$ là thể tích chiếm bởi 1 gam của vật xốp, bao gồm thể tích của bộ khung rắn tạo ra lỗ xốp và thể tích của bản thân các lỗ xốp, còn $1/d_{th}$ là thể tích của bộ khung rắn, cho nên thể tích của các lỗ xốp, tính cho 1 gam chất hấp phụ xốp sẽ là :

$$V_x = \frac{1}{d_{bk}} - \frac{1}{d_{th}}, cm^3 / g \quad (62.14)$$

Độ xốp ε được định nghĩa là tỉ số giữa thể tích của các lỗ xốp V_x trên thể tích của vật xốp ($1/d_{bk}$) :

$$\varepsilon = \frac{d_{th} - d_{bk}}{d_{th}} \quad (62.15)$$

Bề mặt riêng S , m^2/g của chất hấp phụ xốp thường được xác định bằng phương pháp BET khi hấp phụ nitơ hoặc argon. Cần lưu ý rằng bề mặt riêng chỉ có giá trị thực đối với chất hấp phụ xốp chứa các mao quản lớn và trung bình, còn đối với các vi mao quản thì nó chỉ có giá trị hình thức.

Bán kính lỗ. Về kích thước mao quản, đối với các hệ đơn phân tán người ta dùng khái niệm bán kính trung bình, đối với hệ đa phân tán người ta dùng khái niệm bán kính tương đương được xác định như sau :

Nếu hệ mao quản là đơn phân tán và giả thiết có dạng hình trụ có bán kính trung bình \bar{r} thì thể tích các mao quản là $V_x = \pi \bar{r}^2 l$ và diện tích bề mặt $S = 2\pi \bar{r} l$. (l là chiều dài của tất cả các mao quản). Vì vậy bán kính trung bình có thể tính theo biểu thức :

$$\bar{r} = \frac{2V_x}{S} \quad (62.16)$$

Nếu cấu trúc xốp là khe hở giữa các bản mỏng xếp chồng lên nhau thì bề rộng *trung bình* b của các khe hở cũng được tính theo biểu thức tương tự :

$$\bar{b} = \frac{2V_x}{S} \quad (62.17)$$

Đối với hệ đa phân tán, kích thước các mao quản thay đổi trong phạm vi khá rộng. Trong trường hợp này người ta thường xác định đường cong phân bố thể tích xốp theo bán kính tương đương, tức bán kính hiệu dụng, khi giả thiết các mao quản đều có dạng hình trụ.

Phương pháp Kelvin. Đối với hệ mao quản trung gian (hệ mao quản bị lấp đầy khi ngưng tụ mao quản) người ta thường dựa vào đường đẳng nhiệt giải hấp để thiết lập đường cong phân bố. Việc sử dụng đường giải hấp thuận tiện hơn đường hấp phụ, vì khi giải hấp chỉ có mặt khum hình cầu được hình thành. Mỗi điểm của đường đẳng nhiệt cho giá trị của lượng hấp phụ x_i ứng với áp suất tương đối p_i / p_o . Nhân x_i với thể tích *mol* của chất lỏng ta được thể tích mao quản v_i được lấp đầy bởi chất lỏng. Mặt khác, dựa vào phương trình Kelvin (62.9) khi cho $\cos\varphi \approx 1$ ta có thể tính được bán kính $r_{k,i}$ ứng với áp suất tương đối p_i / p_o .

$$r_{k,i} = -\frac{2\sigma\bar{V}}{RT \ln(p_i / p_o)} \quad (62.18)$$

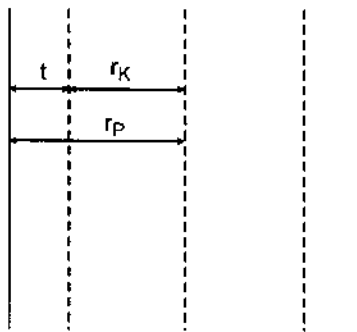
Ở đây $r_{k,i}$ là bán kính trong của mặt khum hình trụ, nếu cộng thêm chiều dày t_i của màng chất lỏng ở áp suất p_i , ta sẽ được bán kính của mao quản $r_{p,i}$.

$$r_{p,i} = r_{k,i} + t_i \quad (62.19)$$

$r_{p,i}$ được gọi là bán kính tương đương. Quan hệ giữa r_k , r_p và t được biểu diễn trên hình 62.6.

Đại lượng t_i có thể tính được nếu biết đại lượng hấp phụ x_i' của chất đó ở áp suất p_i trên bề mặt S' của chất hấp phụ không xốp có cùng bản chất :

$$t_i = \frac{x_i' \bar{V}}{S'} \quad (62.20)$$



Hình 62.6. Mao quản hình trụ có bán kính Kelvin r_k và bán kính thực r_p .

(\bar{V} – thể tích *mol* của chất lỏng).

Nếu dụng đồ thị v_i phụ thuộc $r_{p,i}$ ta nhận được đường cong cấu trúc, từ đó bằng phương pháp vi phân đồ thị ta có thể xây dựng được đường cong phân bố ($\Delta v_p / \Delta r_p$ phụ thuộc r_p) thể hiện sự phân bố thể tích xốp theo bán kính tương đương.

Để minh họa, trên hình 62.7 trình bày các đường đẳng nhiệt hấp phụ và giải hấp nitơ ở -195°C trên

nhôm oxit và đường phân bố thể tích theo bán kính tương đương. Trong ví dụ này ta thấy, hệ mao quản trong nhôm oxit là khá đồng nhất và bán kính tương đương có xác suất lớn nhất là vào khoảng 20Å. Phương pháp Kelvin vừa khảo sát cho phép xác định sự phân bố lỗ các mao quản trung gian theo bán kính tương đương trong khoảng 15 – 150Å. Để xác định độ xốp của các chất hấp phụ xốp có bán kính tương đương lớn hơn 150 – 200Å, người ta thường dùng phương pháp nén thủy ngân vào các mao quản (phương pháp xếp kế thủy ngân).

Phương pháp xếp kế thủy ngân. Thủy ngân là chất lỏng

không thấm ướt bề mặt, góc thấm ướt $\varphi > 90^\circ$ ($\cos\varphi < 1$), vì vậy thủy ngân chỉ có thể chui vào các mao quản khi bị nén, mao quản càng bé thì áp suất nén càng lớn.

Quan hệ giữa áp suất nén và bán kính mao quản dễ dàng tìm được như sau :

Xuất phát từ phương trình (62.3), nếu giả thiết mao quản là hình trụ và mặt khum là hình cầu ($r_1 = r_2 = r$), ta sẽ có :

$$\Delta P = P_{(mao\ qu\an)} - P_{(Hg)} = \frac{2\sigma \cos\varphi}{r} \quad (62.21)$$

Áp suất trong mao quản rất bé so với áp suất nén trên thủy ngân, vì vậy có thể viết :

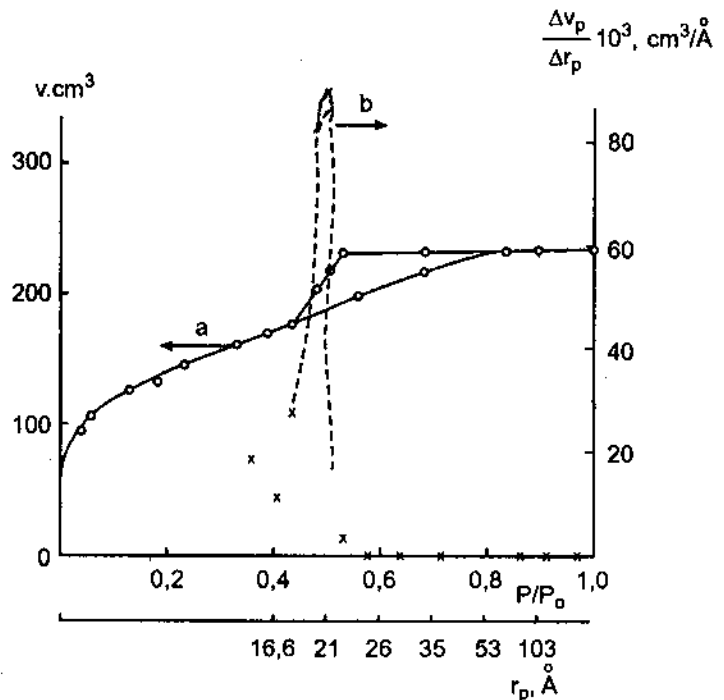
$$P_{(Hg)} = -\frac{2\sigma \cos\varphi}{r}$$

hoặc :

$$r = -\frac{2\sigma \cos\varphi}{P} \quad (62.22)$$

Đối với Hg người ta chấp nhận các giá trị $\sigma = 480 \text{ din/cm}$ (sức căng bề mặt ở 25°C), $\varphi = 140^\circ$ (góc thấm ướt). Nếu chuyển đơn vị áp suất từ din/cm^2 sang atm kĩ thuật (1 atm kĩ thuật = $0,980655 \cdot 10^6 \text{ din/cm}^2$), thì hệ thức (62.22) có thể viết dưới dạng :

$$r(\text{Å}) = \frac{75000}{P_{(atm)}} \quad (62.23)$$



Hình 62.7. Sự hấp phụ N_2 ở -195°C , trên Al_2O_3 ;
a) đường đẳng nhiệt : o – hấp phụ, • – giải hấp,
b) đường cong phân bố lỗ theo kích thước.

Phương pháp nén thủy ngân ở áp suất thấp ($P < 1 \text{ atm}$) cho phép xác định kích thước các lỗ lớn ($r > 5\mu$). Đối với các lỗ bé ($r < 5\mu$) thủy ngân cần được nén ở áp suất cao. Ví dụ ứng với $P = 306 \text{ atm}$, $r = 243 \text{ \AA}$.

Một nhược điểm của phương pháp nén thủy ngân là ở áp suất cao bản thân cấu trúc xốp của chất hấp phụ có thể bị thay đổi hay bị phá vỡ.

Đối với các hệ vi mao quản người ta không đặt vấn đề xác định sự phân bố thể tích theo kích thước mao quản vì không có phương pháp thích hợp.

4. Sự hấp phụ trong các vi mao quản. Lí thuyết Polanyi – Dubinin

Trong các mao quản nhỏ, do các sự chống chất thế năng của lực khuếch tán của các thành đối diện nên lực hấp phụ tăng lên đáng kể. Ở đây sự hấp phụ xảy ra mạnh hơn, nồng độ chất bị hấp phụ cao hơn so với trên bề mặt ở trong các mao quản lớn – Vì vậy trong trường hợp này, khó có thể nói về sự hình thành một lớp đơn phân tử hoàn chỉnh trên bề mặt như trong trường hợp sự hấp phụ xảy ra trên bề mặt không xốp. Việc sử dụng các phương trình Langmuir và BET ở đây gặp khó khăn. Nếu về mặt hình thức các đường đẳng nhiệt hấp phụ có thể mô tả bởi các phương trình này, thì đại lượng a_m ở đây mất ý nghĩa về dung tích của lớp hấp phụ đơn phân tử và không thể dùng đại lượng này để suy ra diện tích bề mặt.

Do sự tăng lên của thế hấp phụ trong các mao quản nhỏ mà chúng bị lấp đầy bởi chất bị hấp phụ ngay ở những áp suất thấp.

Trên cơ sở này Polanyi đề ra thuyết thế năng về hấp phụ với giả thiết rằng toàn bộ chất bị hấp phụ trên bề mặt là ở trạng thái lỏng. Đối với chất hấp phụ xốp, sự hấp phụ bắt đầu xảy ra ở những chỗ có thế hấp phụ cao nhất, nghĩa là ở phần mao quản hẹp nhất nhưng chưa bị cản trở về mặt không gian. Khi tăng áp suất, đại lượng hấp phụ tăng lên, chất lỏng tiếp tục lấp đầy những mao quản rộng hơn. Như vậy, thế hấp phụ là một hàm của thể tích lỏng của chất bị hấp phụ và có thể xác định được bằng thực nghiệm. Thể tích ω của chất bị hấp phụ ở thể lỏng bằng tích của đại lượng hấp phụ x và thể tích mol của chất lỏng :

$$\omega = xv_m \quad (62.24)$$

Trong thuyết Polanyi, thế hấp phụ ϵ được xác định như sau : Gọi p là áp suất hơi của chất bị hấp phụ khi ở xa bề mặt, p_o là áp suất hơi bão hoà của chất lỏng bị hấp phụ trên bề mặt.

Thế hấp phụ được định nghĩa là công chuyển hơi từ áp suất p_o đến p , tức công chống lại lực hấp phụ, nghĩa là

$$\epsilon = RT \ln \frac{p_o}{p} \quad (62.25)$$

Vì ϵ và ω đều là hàm của p/p_o , do đó có thể biểu diễn ϵ qua ω . Đường biểu diễn $\epsilon = \epsilon(\omega)$ được gọi là *đường cong đặc trưng*. Như ta thấy từ hình 62.8 đường cong đặc

trung không phụ thuộc vào nhiệt độ. Điều đó có nghĩa là ứng với 2 nhiệt độ khác nhau T_1 và T_2 ta đều có một giá trị của ω và của ϵ tương ứng :

$$\omega = x_1 v_{m,1} = x_2 v_{m,2} \quad (62.26)$$

và

$$\epsilon = RT_1 \ln \frac{P_{0,1}}{P_1} = RT_2 \ln \frac{P_{0,2}}{P_2} \quad (62.27)$$

Hai hệ thức này cho phép tính được x_2 và p_2 ở nhiệt độ T_2 khi biết x_1 ở áp suất p_1 , nhiệt độ T_1 . Như vậy nếu biết đường đẳng nhiệt ở một nhiệt độ nào đó ta có thể tính ra được đường đẳng nhiệt ở các nhiệt độ khác.

Dubinín đã phát triển thuyết thế năng về hấp phụ trên đây bằng cách chứng minh được rằng trên cùng một chất hấp phụ, tỉ số giữa thể hấp phụ của hai chất bị hấp phụ khác nhau là

không đổi và không phụ thuộc vào thể tích hấp phụ. Chẳng hạn, nếu ϵ_1 và ϵ_2 là thể hấp phụ của hai chất bị hấp phụ 1 và 2 trên cùng một chất hấp phụ thì :

$$\frac{\epsilon_1}{\epsilon_2} = \beta \quad (62.28)$$

ở mọi giá trị của ω . Như vậy, hai đường đặc trưng $\epsilon_1 = \epsilon_1(\omega)$ và $\epsilon_2 = \epsilon_2(\omega)$ là tương tự với nhau, vì thế β được gọi là hệ số tương đồng (afinity coefficient).

Đối với chất hấp phụ là than hoạt tính có hệ mao quản bé Dubinín và Radushkevich cho rằng đường cong $\omega = \omega(\epsilon)$ có dạng của hàm phân bố Gauss :

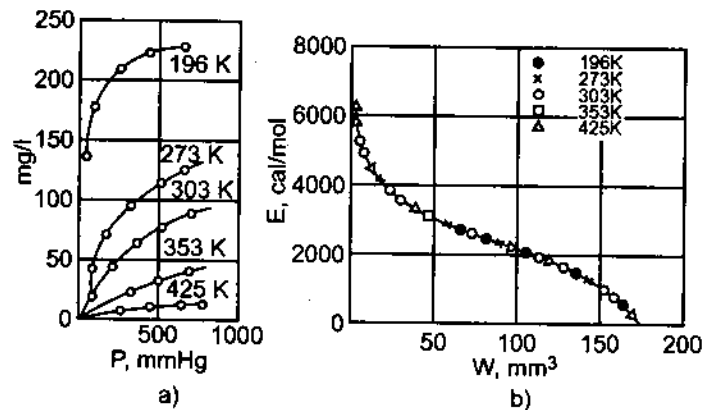
$$\omega = \omega_0 e^{-k\epsilon^2} \quad (62.29)$$

trong đó ω_0 là thể tích của tất cả các mao quản nhỏ, k là hằng số đặc trưng cho sự phân bố mao quản theo kích thước.

Nếu ϵ là thể hấp phụ của một chất bị hấp phụ nào đó được xem là chuẩn thì thể hấp phụ của một chất khác sẽ là ϵ/β . Vì vậy đối với chất này ta có phương trình :

$$\omega = \omega_0 e^{-k\left(\frac{\epsilon}{\beta}\right)^2} \quad (62.30)$$

Trong phương trình này, nếu biểu diễn ω và ϵ qua các hệ thức (62.24) và (62.25), sau đó lấy logarit sẽ nhận được phương trình của đường đẳng nhiệt tương ứng :



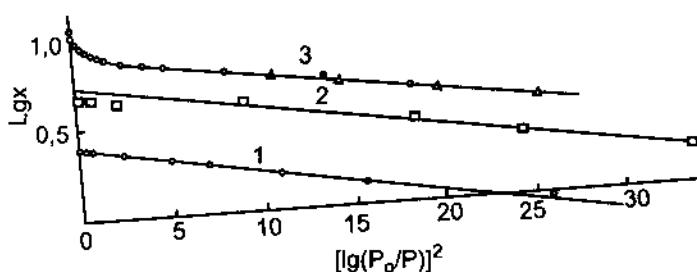
Hình 62.8. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ CO_2 trên than hoạt tính ở các nhiệt độ khác nhau (a) và đường cong đặc trưng tương ứng (b)

$$\lg x = \lg \frac{\omega_o}{v_m} - 2,303 \frac{k}{\beta^2} (RT)^2 \left(\lg \frac{P_o}{P} \right)^2 \quad (62.31)$$

Như vậy đường biểu diễn $\lg x$ phụ thuộc $\left(\lg \frac{P_o}{P} \right)^2$ là một đường thẳng có độ dốc

$D = 2,303 \frac{k}{\beta^2} (RT)^2$ và cắt trục tung tại điểm có giá trị bằng $\lg \frac{\omega_o}{v_m}$. Phương trình

(62.31) được gọi là phương trình Dubinin. Đường hấp phụ đẳng nhiệt benzen và nitơ trên than hoạt tính biểu diễn theo tọa độ của phương trình Dubinin được trình bày trên hình 62.9. Dựa vào đoạn cắt trên trục tung của đồ thị ta có thể tính được thể tích của tất cả các lỗ xốp nhỏ.



Hình 62.9. Các đường đẳng nhiệt hấp phụ benzen và nitơ trên than hoạt tính theo tọa độ của phương trình Dubinin; 1, 2. hấp phụ benzen ở 20°C trên hai loại than hoạt tính khác nhau; 3. hấp phụ nitơ ở -195°C trên than hoạt tính, x biểu diễn bằng mmol/g .

Lí thuyết Polanyi – Dubinin mô tả tốt sự hấp phụ không đặc thù của các chất hữu cơ trên than hoạt tính. Nó không áp dụng được đối với sự hấp phụ đơn phân tử, cũng như sự hấp phụ đa phân tử trên những chất hấp phụ không xốp hoặc có lỗ xốp lớn.

BÀI TẬP

1. Thể tích oxi bị hấp phụ trên bề mặt sắt ở -183°C phụ thuộc thời gian như sau :

t, s :	1380	3000	4260	7320	10020	∞
v, cm^3 :	0,167	0,272	0,330	0,408	0,432	0,451

Hãy chứng minh sự hấp phụ tuân theo quy luật phản ứng bậc 1 và tính hằng số tốc độ hấp phụ.

ĐS : $k = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{s}^{-1}$.

2. Lượng hấp phụ nitơ (x) trên than (0,0946g) ở -77°C phụ thuộc áp suất P của nitơ như sau :

p, atm	3,5	10	16,7	25,7	33,5	39,2	48,6
x, g	0,0119	0,0161	0,0181	0,0192	0,0195	0,0196	0,0199

- a) Đường đẳng nhiệt thu được có dạng đường Langmuir hay đường Freundlich ?
- b) Nếu có dạng đường Freundlich hãy tính các hằng số k và $1/n$ trong phương trình $x/m = kP^{1/n}$ (m – lượng than). ĐS : $k = 0,0895$, $1/n = 0,271$.
3. Kết quả đo sự hấp phụ của axit axetic trên than ở nhiệt độ phòng cho ở bảng sau (thể tích chung 200 ml).

Số thí nghiệm	$[\text{CH}_3\text{COOH}]_0$, mol/l trước hấp phụ	$[\text{CH}_3\text{COOH}]_\infty$, mol/l khi đạt cân bằng	Lượng than m , g
1	0,503	0,434	3,96
2	0,252	0,202	3,94
3	0,126	0,0899	4,00
4	0,0628	0,0347	4,12
5	0,0314	0,0113	4,04
6	0,0157	0,00333	4,00

Tính các hằng số k và $1/n$ theo phương trình Freundlich :

ĐS : $k = 0,28$ ($1/n = 0,355$).

PHỤ LỤC

Phụ lục 1. Các hằng số vật lí và một số thừa số chuyển

Tốc độ ánh sáng trong chân không	c	$299792458 \text{ m.s}^{-1}$
Hằng số Planck	h	$6,6260755 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$
Hằng số Boltzmann	k	$1,380658 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$
Số Avogadro	N_0	$6,0221367 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$
Hằng số khí	R	$8,314510(70) \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$
Thể tích mol khí lí tưởng ở điều kiện chuẩn (0°C , 1 atm)	V	$22,41410(19) \text{ l.mol}^{-1}$
Điện tích electron	e	$1,60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ C}$
—	e	$4,80286 \cdot 10^{-10} \text{ cgse}$
Khối lượng tĩnh của electron	m_e	$9,1093897(54) \cdot 10^{-31} \text{ kg}$
Khối lượng tĩnh của proton	m_H	$1,6726231(10) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Tỉ lệ khối lượng proton và electron	m_H / m_e	1836,152701
Khối lượng một đơn vị khối lượng nguyên tử theo thang cacbon	m	$1,6605402 \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
Nhiệt độ nóng chảy của nước đá ở 1 atm		273,15K
Nhiệt độ điểm ba của nước		273,16K
Nhiệt độ tuyệt đối	T	$273,15 + t^\circ$
Số Faraday	F	$96485,309 \text{ C.mol}^{-1}$
—	F	$23062 \text{ cal.dlg}^{-1} \text{V}^{-1}$
—	F	$2,89261 \cdot 10^{14} \text{ cgsc.dlg}^{-1}$
Electron von	eV	$1,60217733(49) \cdot 10^{-19} \text{ J}$
Atmophe tiêu chuẩn	atm	1,01325Pa
Gia tốc trọng trường điểm chuẩn	g_n	$9,80665 \text{ m.s}^{-2}$

$$\begin{aligned} \pi &= 3,14159 \\ e &= 2,71828... \\ e^{-1} &= 0,367 \\ \lg_e 10 &= \ln 10 = 2,302585 \\ \log_{10} e &= \lg e = 0,434 \\ R \ln x &= 4,5758 \lg_{10} x \text{ cal.K}^{-1} \text{.mol}^{-1} \\ 298,15 R \ln x &= 1364,3 \lg_{10} x \text{ cal.mol}^{-1} \\ k/h &= 2,083 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{.K}^{-1} \\ \lg(k/h) &= 10,3178 \\ ek/h &= 5,662 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1} \text{.K}^{-1} \end{aligned}$$

Phụ lục 2. Tương quan giữa các đơn vị năng lượng

	J	ec	calo nhiệt hoá	cm ³ .atm	Electron - von	kiloat - h
1J	1	10 ⁷	2,39006.10 ⁻¹	9,86923	6,24192.10 ¹⁸	2,7778.10 ⁻⁷
1ec	10 ⁻⁷	1	2,39006.10 ⁻⁸	9,86923.10 ⁻⁷	6,24192.10 ¹¹	2,7778 × 10 ⁻¹⁴
1cal (n.h)	4,18400	4,18400.10 ⁷	1	41,2929	2,61162.10 ¹⁹	1,16222.10 ⁻⁶
1cm ³ .atm	1,01325.10 ⁻¹	1,01325.10 ⁶	2,42173.10 ⁻²	1	6,32463.10 ¹⁷	2,81458.10 ⁻⁸
1ev	1,60207 × 10 ⁻¹⁹	1,60207 × 10 ⁻¹²	3,82904.10 ⁻²	1,58112 × 10 ⁻¹⁸	1	4,45019 × 10 ⁻²⁶
1kW.h	3,6000.10 ⁶	3,6000.10 ¹³	8,60421.10 ⁵	3,55292.10 ⁷	2,24709.10 ²⁵	1

Tiếp phụ lục 2

	ec.ptu ⁻¹	J.mol ⁻¹	Kcal.mol ⁻¹	ev	cm ⁻¹
1ec.ptu ⁻¹	1	6,024.10 ¹⁶	1,4397.10 ¹³	6,248.10 ¹¹	5,036.10 ¹⁵
1J.mol ⁻¹	1,660.10 ⁻¹⁷	1	2,390.10 ⁻⁴	1,036.10 ⁻⁵	8,360.10 ⁻²
1kcal.mol ⁻¹	6,946.10 ⁻¹⁴	4,184.10 ³	1	4,336.10 ⁻²	3,498.10 ²
1eV	1,602.10 ⁻¹²	9,649.10 ⁴	23,060	1	8,065.10 ³
1cm ⁻¹	1,986.10 ⁻¹⁶	11,96	2,859.10 ⁻³	1,240.10 ⁻⁴	1

Phụ lục 3. Các hệ số trong phương trình Temkin - Schwartsman để tính ΔG_T^0

T. (K)	M ₀	M ₁ .10 ⁻³	M ₂ .10 ⁻⁶	M ₋₂ .10 ⁵
300	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
400	0,0392	0,0130	0,0043	0,0364
500	0,1133	0,0407	0,0149	0,0916
600	0,1962	0,0759	0,0303	0,1423
700	0,2794	0,1153	0,0498	0,1853
800	0,3597	0,1574	0,0733	0,2213
900	0,4361	0,2012	0,1004	0,2521
1000	0,5088	0,2463	0,1134	0,2783
1100	0,5765	0,2922	0,1652	0,2988
1200	0,6410	0,3389	0,2029	0,3176
1300	0,7019	0,3860	0,2440	0,3340
1400	0,7595	0,4336	0,2886	0,34835
1500	0,8141	0,4814	0,3362	0,3610
1600	0,8665	0,5296	0,3877	0,3723
1700	0,9162	0,5780	0,4424	0,3824

T, (K)	M_0	$M_1 \cdot 10^{-3}$	$M_2 \cdot 10^{-6}$	$M_{-2} 10^5$
1800	0,9635	0,6265	0,5005	0,3915
1900	1,0090	0,6752	0,5619	0,3998
2000	1,0525	0,7240	0,6265	0,4072
2100	1,0940	0,7730	0,6948	0,4140
2200	1,1340	0,8220	0,7662	0,4203
2300	1,1730	0,8711	0,8411	0,4260
2400	1,2100	0,9203	0,9192	0,4314
2500	1,2460	0,9696	1,0008	0,4363
2600	1,2800	1,0189	1,0856	0,4408
2700	1,3140	1,0683	1,1738	0,44505
2800	1,3460	1,1177	1,2654	0,4490
2900	1,3775	1,1672	1,3603	0,4527
3000	1,4080	1,2166	1,4585	0,4562

Phụ lục 4. Bảng số các hàm Einstein đối với dao động tử điều hoà
(năng lượng biểu diễn bằng cal.mol⁻¹)

$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT}$	$\ln Q$	\bar{C}	$\frac{\bar{U} - \bar{U}_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	\bar{S}	$-\frac{\bar{G} - \bar{H}_0}{T} = \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
0	-	1,986	1,986	∞	∞
0,10	-	1,983	1,888	6,560	4,67
0,15	-	1,981	1,841	5,730	3,89
0,20	-	1,979	1,761	5,190	3,39
0,25	-	1,976	1,747	4,740	2,99
0,30	-	1,974	1,702	4,390	2,68
0,35	-	1,967	1,659	4,080	2,42
0,40	-	1,960	1,615	3,820	2,20
0,45	-	1,952	1,572	3,600	2,02
0,50	-	1,945	1,531	3,380	1,85
0,55	0,8603	1,938	1,490	3,200	1,709
0,60	0,7959	1,928	1,449	3,031	1,581
0,65	0,7382	1,918	1,410	2,877	1,467
0,70	0,6863	1,908	1,371	2,736	1,364
0,75	0,6394	1,896	1,334	2,604	1,270
0,80	0,5966	1,884	1,297	2,482	1,185
0,85	0,5576	1,871	1,260	2,369	1,108
0,90	0,5218	1,858	1,224	2,262	1,037
0,95	0,4890	1,844	1,191	2,162	0,972
1,00	0,4587	1,829	1,156	2,068	0,911
1,05	0,4307	1,814	1,123	1,979	0,856
1,10	0,4048	1,798	1,090	1,895	0,804
1,15	0,3807	1,782	1,058	1,815	0,756
1,20	0,3584	1,765	1,027	1,740	0,712
1,25	0,3376	1,747	0,997	1,668	0,671
1,30	0,3182	1,729	0,968	1,600	0,632

$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT}$	$\ln Q$	\bar{C}	$\frac{\bar{U} - \bar{U}_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	\bar{S}	$-\frac{\bar{G} - \bar{H}_0}{T} = \frac{T}{\int_0^T dT^2} \int_0^T C dT$
1.35	0,3001	1,711	0,939	1,535	0,596
1.40	0,2832	1,692	0,911	1,437	0,563
1.45	0,2673	1,673	0,883	1,414	0,531
1.50	0,2525	1,659	0,856	1,358	0,502
1.55	0,2386	1,633	0,829	1,304	0,474
1.60	0,2255	1,612	0,804	1,252	0,448
1.65	0,2132	1,592	0,779	1,203	0,424
1.70	0,2017	1,570	0,755	1,156	0,401
1.75	0,1909	1,549	0,731	1,111	0,379
1.80	0,1807	1,527	0,708	1,067	0,359
1.85	0,1711	1,505	0,686	1,026	0,340
1.90	0,1620	1,483	0,664	0,986	0,332
1.95	0,1535	1,461	0,633	0,948	0,305
2.00	0,1454	1,439	0,622	0,911	0,289
2.10	0,1306	1,393	0,582	0,842	0,259
2.20	0,1174	1,348	0,545	0,778	0,233
2.30	0,1056	1,302	0,510	0,719	0,210
2.40	0,0951	1,256	0,476	0,665	0,189
2.50	0,0857	1,210	0,444	0,614	0,170
2.60	0,0772	1,164	0,414	0,568	0,153
2.70	0,0696	1,119	0,386	0,505	0,138
2.80	0,0627	1,074	0,360	0,485	0,125
2.90	0,0566	1,030	0,336	0,448	0,112
3.00	0,0511	0,986	0,312	0,414	0,102
3.10	0,0461	0,943	0,291	0,382	0,092
3.20	0,0416	0,901	0,270	0,353	0,083
3.30	0,0376	0,860	0,251	0,326	0,075
3.40	0,0339	0,820	0,233	0,301	0,067
3.50	0,0307	0,781	0,217	0,277	0,061
3.60	0,0277	0,744	0,201	0,256	0,055
3.70	0,0250	0,707	0,187	0,236	0,050
3.80	0,0226	0,672	0,173	0,218	0,045
3.90	0,0200	0,637	0,160	0,201	0,041
4.00	0,0185	0,604	0,148	0,185	0,037
4.20	0,0151	0,542	0,127	0,157	0,030
4.40	0,0124	0,484	0,109	0,133	0,025
4.60	0,0101	0,431	0,0927	0,113	0,020
4.80	0,0083	0,383	0,0790	0,096	0,016
5.00	0,0068	0,339	0,0673	0,081	0,014
5.20	0,0055	0,300	0,0573	0,068	0,011
5.40	0,0045	0,262	0,0487	0,058	0,009
5.60	0,0037	0,232	0,0413	0,049	0,007
5.80	0,0030	0,204	0,0353	0,041	0,006
6.00	0,0025	0,178	0,0297	0,035	0,005

$x = \frac{\theta}{T} = \frac{h\nu}{kT}$	$\ln Q$	\bar{C}	$\frac{\bar{U} - \bar{U}_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T C dT$	\bar{S}	$-\frac{\bar{G} - \bar{H}_0}{T} = \frac{1}{T} \int_0^T \frac{dT}{T^2} \int_0^T C dT$
6,40	0,0016	0,136	0,0251	0,024	0,003
6,80	0,0011	0,103	0,0151	0,017	0,002
7,20	0,0007	0,077	0,0107	0,014	0,001
7,60	0,0005	0,057	0,0076	0,009	0,001
8,00	0,0003	0,0427	0,0053	0,006	0,001
8,40	0,0002	0,032	0,0038	0,004	0,000
8,80	0,0002	0,023	0,0030	0,003	
9,20	0,0001	0,017	0,0018	0,002	
9,60	0,0001	0,012	0,0013	0,001	
10		0,009	0,0009	0,001	
11		0,004	0,0004		
12		0,0017	0,0001		
13		0,0007			

Phụ lục 5. Bảng số các hàm Debye đối với nhiệt dung chất rắn

$\frac{\theta_D}{T}$	\bar{C}_v									
	0,0	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9
0	5,961	5,96	5,95	5,94	5,92	5,89	5,86	5,82	5,78	5,74
1	5,676	5,62	5,55	5,49	5,42	5,35	5,27	5,19	5,10	5,01
2	4,919	4,83	4,74	4,65	4,55	4,44	4,34	4,24	4,14	4,04
3	3,945	3,84	3,74	3,65	3,55	3,44	3,36	3,27	3,18	3,09
4	2,999	2,91	2,83	2,75	2,67	2,59	2,51	2,43	2,35	2,27
5	2,200	2,13	2,05	2,00	1,94	1,88	1,82	1,76	1,70	1,64
6	1,583	1,53	1,48	1,43	1,38	1,34	1,30	1,26	0,22	1,18
7	1,138	1,103	1,068	1,034	1,001	0,969	0,938	0,908	0,880	0,854
8	0,831	0,811	0,791	0,771	0,751	0,732	0,713	0,694	0,675	0,656
9	0,637	0,618	0,599	0,580	0,561	0,542	0,524	0,506	0,487	0,469
10	0,451	0,435	0,421	0,409	0,398	0,388	0,378	0,368	0,359	0,351
11	0,343	0,335	0,327	0,319	0,311	0,303	0,295	0,287	0,280	0,273
12	0,267	0,261	0,255	0,249	0,243	0,237	0,231	0,225	0,220	0,215
13	0,210	0,205	0,200	0,196	0,192	0,188	0,184	0,180	0,176	0,172
14	0,168	0,164	0,161	0,158	0,155	0,152	0,149	0,146	0,143	0,140
15	0,137	0,134	0,131	0,128	0,125	0,123	0,121	0,119	0,117	0,115

$\frac{\theta_D}{T}$	\bar{C}_v	$\frac{\theta_D}{T}$	\bar{C}_v	$\frac{\theta_D}{T}$	\bar{C}_v
16	0,113	21	0,0499	26	0,0262
17	0,094	22	0,0433	27	0,0234
18	0,079	23	0,0380	28	0,0211
19	0,067	24	0,0335	29	0,0189
20	0,058	25	0,0296	30	0,0172