WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

TRẦN VĂN NHÂN

HÓA KEO

In lần thứ 2

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thành Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

NHÀ XUẤT BẢN ĐẠI HỌC QUỐC GIA HÀ NỘI

16 Hàng Chuối - Hai Bà Trưng - Hà Nội

Điện thoại: (04) 9724852; (04) 9724770. Fax: (04) 9714899

Chịu trách nhiệm xuất bản:

Giám đốc: PHÙNG QUỐC BẢO

Tổng biên tập: NGUYỄN BÁ THÀNH

Chịu trách nhiệm nội dung:

Hội đồng nghiệm thu giáo trình

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - ĐHQGHN

Người nhận xét: PGS. TS NGUYỄN VĂN PHẤT

TS NGUYỄN THỊ BÍCH LỘC

Biên tập: QUỐC THẮNG

Chế bản & vẽ hình: QUỐC THẮNG

Trình bày bìa: NGỌC ANH

HOÁ KEO

Mã số: 1K-54 ĐH2007

In 1.000 cuốn, khổ 14,5 x 20,5 cm tại Công ty in Giao Thông

Số xuất bản: 381 - 2007/CXB/26 - 64/ĐHQGHN, ngày 25/05/2007

Quyết định xuất bản số: 508 KH/XB

In xong và nộp lưu chiểu quý III năm 2007.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Mục lục

Trang

Chương 1. Mở đầu 1

1.1 Đối tượng của hoá keo 1

1.2 Phân loại các hệ keo 3

1.2.1 Phân loại theo kích thước hạt 3

1.2.2 Phân loại theo trạng thái tập hợp 6

1.2.3 Phân loại theo tương tác giữa các hạt 8

1.3 Điều chế, tinh chế dung dịch keo 9

1.3.1 Điều chế dung dịch keo 9

1.3.2 Tinh chế dung dịch keo 12

1.4 Ý nghĩa thực tiễn của hoá keo 16

Chương 2. Các hiện tượng bề mặt 19

2.1 Sức căng bề mặt 19

2.2 Hiện tượng mao quản 23

2.2.1 Áp suất hơi trên bề mặt cong lõm 23

2.2.2 Hiện tượng mao dẫn 24

2.2.3 Phương pháp xác định sức căng bề mặt 26

DIỄN ĐÀN HOÁ LÍ - HÓA 10 CÔ TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

2.3 Sự hấp phụ 27
2.3.1 Một số khái niệm 27
2.3.2 Hấp phụ một lớp đơn phân tử. Phương trình Langmuir 28
2.3.3 Sự hấp phụ trên bề mặt dung dịch. Phương trình Gibbs 30
2.3.4 Màng bề mặt. Áp suất bề mặt 36
2.4 Sự kết dính, sự thấm ướt 39
2.4.1 Sự kết dính và kết dính nội 39
2.4.2 Sự thấm ướt. Góc tiếp xúc 41
2.5 Chất tẩy rửa, sự tạo mixen 45
Chương 3. Tính chất các hệ keo 53
3.1 Tính chất động học phân tử 53
3.1.1 Sự khuyếch tán 53
3.1.2 Áp suất thẩm thấu 55
3.1.3 Chuyển động Brao 56
3.1.4 Sự sa lắng 57
3.1.5 Cân bằng khuyếch tán- sa lắng 60
3.1.6 Độ nhớt 62
3.2 Tính chất quang học 64
3.2.1 Sự phân tán ánh sáng 64
3.2.2 Sự hấp thụ ánh sáng 66
3.2.3 Kính siêu vi 68

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ- HÓA 000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

3.3 Tính chất điện 69
3.3.1 Cấu tạo của hạt keo 69
3.3.2 Cấu tạo lớp điện kép 71
3.3.3 Các hiện tượng điện động học 75

Chương 4. Độ bền vững của các hệ keo ghét lưu 79

4.1 Tương tác giữa các hạt 79
4.2 Nguyên nhân bền vững của các hệ keo ghét lưu 81
4.3 Sự keo tụ bằng chất điện li 82
4.3.1 Một số quy luật 82
4.3.2 Lý thuyết keo tụ bằng chất điện li 83
4.4 Tính chất cơ học cấu trúc của các hệ keo 85

Chương 5. Các hệ keo trong môi trường lỏng và khí 89

5.1 Hệ trong môi trường lỏng 89
5.1.1 Nhũ tương 89
5.1.2 Bọt 95
5.2 Hệ trong môi trường khí 97

Câu hỏi 99

Bài tập 102

Tài liệu tham khảo 105

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Chương 1
Mở đầu

1.1 Đối tượng của hóa keo

Đối tượng nghiên cứu của hóa keo là các hệ phân tán, trong đó vật chất ở trạng thái phân tán cao tới kích thước hạt nằm trong giới hạn $10^{-7} \div 10^{-5}$ cm. Các hạt phân tán tạo thành pha riêng được gọi là pha phân tán để phân biệt với môi trường xung quanh được gọi là môi trường phân tán. Hệ bao gồm pha phân tán và môi trường phân tán là hệ vi dị thể thường được gọi là hệ keo hoặc dung dịch keo.

Sự tồn tại của các hệ vi dị thể chứng tỏ hai pha tách biệt nhau không hoà vào nhau để tạo ra một pha đồng nhất như trong trường hợp các dung dịch phân tử (ion) thông thường, khi kích thước hạt đạt tới kích thước phân tử hoặc ion ($10^{-7} \div 10^{-8}$cm). Vì vậy người ta gọi các hệ vi dị thể là các hệ keo ghét lưu (hoặc ghét nước trong trường hợp môi trường là nước) để nhấn mạnh đến tính chất phân cực khác nhau cửa hai pha.

Ngược lại, nếu hai pha có tính phân cực giống nhau chúng sẽ tan vào nhau và tự phân tán đến kích thước phân tử, ion, đó là các dung dịch phân tử bình thường (một pha). Khác với dung dịch phân tử là dung dịch thực bền về mặt nhiệt động học (sự tạo thành dung dịch kèm theo sự giảm năng lượng tự do của

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

hệ), dung dịch keo ghét lưu không phải là dung dịch thực, không bền về mặt nhiệt động học (do sự tạo thành bề mặt phân cách pha rất lớn có năng lượng tự do cao, sự hình thành các hệ vi dị thể kèm theo sự tăng năng lượng tự do).

Các dạng dung dịch cao phân tử là trường hợp đặc biệt. Về mặt kích thước hạt (cao phân tử) nó giống các dung dịch keo (trong trường hợp này gọi là keo ưa lưu) nhưng về mặt nhiệt động học nó giống dung dịch thực ở chỗ hệ là một pha, sự hình thành dung dịch kèm theo sự giảm năng lượng tự do. Trong chương này ta chỉ xét các dung dịch keo ghét lưu, còn dung dịch cao phân tử thường được khảo sát trong giáo trình riêng.

Như vậy, đối tượng chính của hóa keo là các hệ keo vi dị thể ghét lưu. Do bề mặt phân cách pha rất lớn, các hiện tượng đặc trưng của hóa keo gắn với bề mặt. Vì vậy, các hiện tượng bề mặt như sức căng bề mặt, chất hoạt động bề mặt v.v... là nội dung quan trọng của hóa keo.

Các hệ vi dị thể là không bền về mặt nhiệt động. Vì vậy, nghiên cứu tính chất bền vững của các hệ keo là một nội dung quan trọng. Ở đây thường khảo sát tính bền động học (do chuyển động Brao của các hạt bé) và tính bền vững tập hợp gắn với tính chất điện của bề mặt hạt keo. Các tính chất điện động học như điện di, điện thẩm, thế sa lắng, thế chảy được khảo sát ở đây.

Trong các ứng dụng của các hệ keo thì tính chất chảy thường gọi là lưu biến (rheologie), tính chất cơ học – cấu trúc được đặc biệt quan tâm. Ở đây nghiên cứu về độ nhớt của hệ keo, sự liên kết giữa các hạt tạo thành mạng lưới không gian, sự chuyển hoá son-gen, sự khô gen v.v...

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA - 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Ở trên ta vừa nêu những nội dung chủ yếu của môn hóa keo. Cần lưu ý rằng tên gọi này không phản ánh đúng nội dung môn học, nó được giữ lại vì lí do lịch sử. Việc nghiên cứu hóa keo được bắt đầu từ nửa cuối thế kỉ 19 khi Graham dùng màng động vật tách được những chất có tính dính như gelatin, gôm arabic, tinh bột. Ông đã gọi dung dịch các chất này là dung dịch keo (colloid), đi từ chữ Latinh colla có nghĩa là hồ dán. Ngày này như ta biết, chỉ có dung dịch cao phân tử như anbumin, xenlulô, cao su và nhiều chất cao phân tử khác có tính dính, việc nghiên cứu chúng đã tách thành môn học riêng là hoá lí học các chất cao phân tử, vì vậy đối tượng nghiên cứu của hóa keo là các hệ phân tán ghét lưu.

1.2 Phân loại các hệ keo

1.2.1 Phân loại theo kích thước hạt hoặc độ phân tán

Giả thiết có một khối chất rắn hình lập phương, có cạnh l = 1 cm, diện tích bề mặt riêng là S = 6 cm^2 (bề mặt riêng là tổng diện tích bề mặt quy về 1 đơn vị khối lượng hoặc thể tích của vật thể). Nếu chia mỗi cạnh thành 10 phần, ta có thể chia khối lập phương trên thành 10^3 lập phương con, mỗi lập phương con có diện tích bề mặt 6 $mm^2 = 6.10^{-2}$ cm^2, bề mặt riêng sẽ là $10^3 \times 6.10^{-2} = 6.10^1$ cm^2. Các tính toán tương tự được dẫn ra ở bảng 1.1.

Cột thứ hai trong bảng 1.1 là độ phân tán D, được định nghĩa là nghịch đảo của kích thước hạt, $D = \frac{1}{l}$, nó bằng số hạt

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

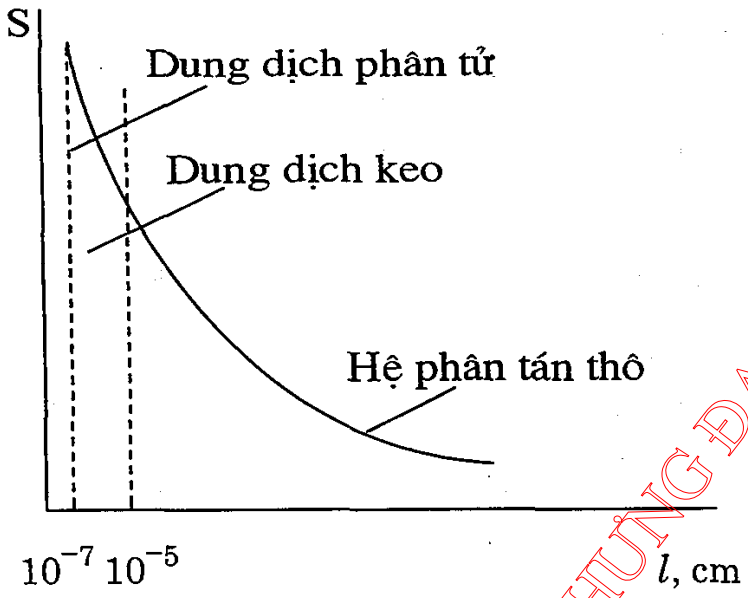
Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

xếp sát nhau trên 1 đơn vị chiều dài (1 cm). Sự phụ thuộc của bề mặt riêng vào kích thước hạt được biểu diễn trên hình 1.1. Ta thấy khi giảm kích thước hạt độ phân tán và bề mặt riêng tăng. Tuỳ theo kích thước hạt người ta phân biệt các hệ phân tán phân tử ($l < 10^{-7}$ cm), các hệ keo ($10^{-7} < l < 10^{-5}$ cm) và các hệ phân tán thô ($l > 10^{-5}$ cm).

Bảng 1.1. Sự thay đổi bề mặt riêng khi chia nhỏ 1 cm^3 chất

Chiều dài cạnh l, cm	Độ phân tán D, cm^{-1}	Số hạt (lập phương)	Diện tích bề mặt 1 hạt, cm^2	Tổng diện tích (bề mặt riêng), cm^2
1	1	1	6	6
10^{-1}	10^{1}	10^{3}	6.10^{-2}	6.10^{1}
10^{-2}	10^{2}	10^{6}	6.10^{-4}	6.10^{2}
10^{-3}	10^{3}	10^{9}	6.10^{-6}	6.10^{3}
10^{-4}	10^{4}	10^{12}	6.10^{-8}	6.10^{4}
10^{-5}	10^{5}	10^{15}	6.10^{-10}	6.10^{5}
10^{-6}	10^{6}	10^{18}	6.10^{-12}	6.10^{6}
10^{-7}	10^{7}	10^{21}	6.10^{-14}	6.10^{7}
10^{-8} (1Å)	10^{8}	10^{24}	6.10^{-16}	$6.10^{8} = 6.10^{4} m^2$ = 6 ha

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN



Hình 1.1. Sự phụ thuộc bề mặt riêng vào kích thước hạt

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

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

Hệ phân tán	Kích thước hạt, cm	Đặc điểm
Dung dịch phân tử	$< 10^{-7}$	Hệ đồng thể một pha
Dung dịch keo	$10^{-7} \div 10^{-5}$	Hạt đi qua giấy lọc, không nhìn thấy trong kính hiển vi
Hệ phân tán thô	$> 10^{-5}$	Hạt không đi qua giấy lọc, nhìn thấy trong kính hiểm vi thường

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10001 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

1.2.2 Phân loại theo trạng thái tập hợp

Một hệ keo vi dị thể bao gồm pha phân tán và môi trường phân tán. Tuỳ theo pha phân tán và môi trường phân tán ở trạng thái lỏng (L), rắn (R) hoặc khí (K) ta gặp các hệ phân tán nêu trong bảng 1.3.

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

Số TT	Pha phân tán	Môi trường phân tán	Kí hiệu	Tên gọi hệ	Ví dụ
1	Rắn	Lỏng	R/L	Son, huyền phù	Nước phù sa
2	Lỏng	Lỏng	L/L	Nhũ tương	Sữa, mủ cao su
3	Khí	Lỏng	K/L	Bọt	Bọt xà phòng
4	Rắn	Rắn	R/R	Dung dịch keo rắn	Hợp kim, đá quý
5	Lỏng	Rắn	L/R	Vật xốp	Chất hấp phụ xốp
6	Khí	Rắn	K/R	Vật xốp (bọt rắn)	Chất hấp phụ xốp
7	Rắn	Khí	R/K	Son khí	Khói, bụi
8	Lỏng	Khí	L/K	Son khí	Mây, sương mù

Trong bảng 1.3, hệ R/L (pha phân tán rắn, môi trường lỏng) được gọi là *huyền phù* nếu độ phân tán thấp (ví dụ nước phù sa) hoặc *son* nếu độ phân tán cao. Son theo tiếng La-tinh là sol có nguồn gốc thuật ngữ solutio, có nghĩa là dung dịch (dung dịch keo). Tuỳ theo bản chất môi trường người ta phân biệt *son*

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

nước (môi trường nước), *son hữu cơ* (môi trường là dung môi hữu cơ) hoặc *son khí* (môi trường khí). Ví dụ son vàng (Au) với kích thước hạt 50 nm có màu xanh, với kích thước hạt 20 nm có màu đỏ.

Hệ L/L gồm hai chất lỏng không tan vào nhau được gọi là *nhũ tương*. Ví dụ sữa là nhũ tương gồm những hạt mỡ trong môi trường nước; mủ cao su, dầu mỏ là nhũ tương gồm những hạt nước trong môi trường chất hữu cơ.

Hệ K/L gọi là *bọt*, ví dụ bọt xà phòng; hệ K/R gọi là *vật xốp* hoặc *bọt rắn*, ví dụ đá bọt, bê tông xốp, nhựa xốp, xỉ v.v...

Hệ R/R là các dung dịch keo rắn, ví dụ bê tông, vật liệu composit, gốm – kim loại, gốm – thuỷ tinh. Gốm kim loại (cermets) được chế tạo từ bột kim loại (Cr, Fe, ...) và các oxit, cacbua hoặc borua kim loại có nhiệt độ nóng chảy cao. Chúng có tính bền nhiệt của thành phần phi kim và tính dẻo của thành phần kim loại. Trạng thái thuỷ tinh vô định hình tồn tại là do vật liệu sau khi nóng chảy có độ nhớt cao không kịp kết tinh trước khi đóng rắn. Việc đưa vào một số phụ gia làm tăng tốc độ kết tinh cho phép thu được tinh thể thủy tinh được bọc bởi màng thuỷ tinh vô định hình gọi là gốm thuỷ tinh, xitan hoặc piroxeram. Chúng được sử dụng làm vật liệu xây dựng, chất cách điện, chế tạo thiết bị hoá chất.

Hệ R/R cũng bao gồm một số hợp kim, thuỷ tinh màu, men, đá quý. Thuỷ tinh màu được tạo thành do sự phân tán của các hạt kim loại hoặc oxit kim loại gây màu trong môi trường thuỷ tinh silicat. Ví dụ thuỷ tinh màu ngọc đỏ chứa từ 0,01 ÷ 0,1 % vàng có cỡ hạt từ 4 ÷ 30 μm. Men là thuỷ tinh silicat chứa các hạt oxit (SnO_2, TiO_2, ZnO_2) gây ra tính mờ đục

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

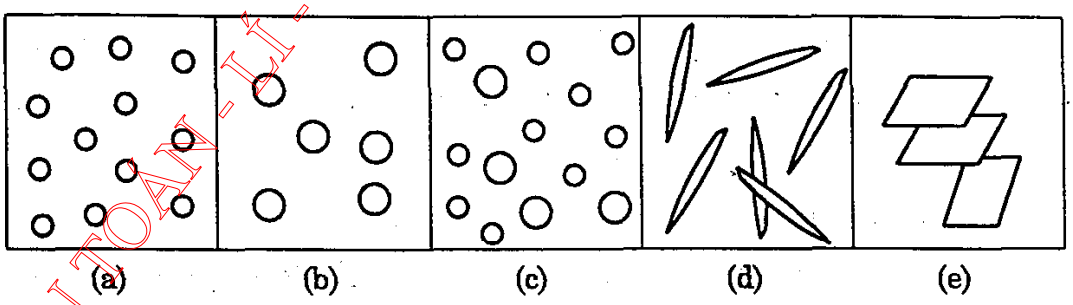
Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

và màu. Đá quý là oxit nhôm hoặc thạch anh chứa các hạt oxit kim loại.

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

1.2.3 Phân loại theo tương tác giữa các hạt

Tuỳ theo tương tác giữa các hạt phân tán người ta phân biệt các hệ phân tán tự do và phân tán kết dính. Trong các hệ phân tán tự do (hình 1.2) các hạt có dạng hình cầu (a – c), hình sợi (d) hay hình tấm (e). Điểm chung ở đây là các hạt không kết dính với nhau mà độc lập nhau. Nếu các hạt có cùng kích thước (a, b) ta có hệ đơn phân tán; nếu các hạt có kích thước khác nhau (c) ta có hệ đa phân tán.



Hình 1.2. Các hệ phân tán tự do

a, b – Hạt cầu, đơn phân tán; c – Hạt cầu đa phân tán;
d – Hạt hình sợi; e – Hạt hình tấm

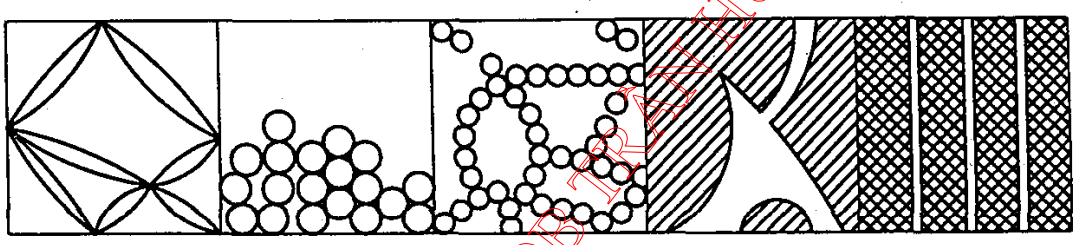
DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10001 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Các ví dụ về hệ phân tán tự do: son nước, son khí, huyền phù loãng, nhũ tương. Các hệ này có tính chảy, giữa các hạt không có sự tiếp xúc, chúng chuyển động hỗn loạn.

Trong các hệ phân tán kết dính (hình 1.3) các hạt dính với nhau tại các điểm tiếp xúc tạo thành mạng lưới không gian gọi là *gen*. Tuỳ theo số điểm tiếp xúc của mỗi hạt gen có thể ở dạng liên kết lỏng lẻo (a, c) hoặc sắp xếp đặc khít (b). Các hạt cũng có thể kết dính với nhau để lại các lỗ xốp gọi là các hệ mao quản (d, e). Ví dụ về các hệ phân tán kết dính dạng *gen*: huyền phù đậm đặc (kem), nhũ tương đậm đặc, bọt. Ví dụ về các hệ mao quản: gỗ, da, giấy, các loại màng.



Hình 1.3. Các hệ phân tán kết dính

a, c – Gen lỏng lẻo; b – Gen đặc khít; d, e – Các hệ mao quản

1.3 Điều chế, tinh chế dung dịch keo

1.3.1 Điều chế dung dịch keo

Dung dịch keo có thể điều chế bằng hai cách ngược nhau, hoặc bằng cách phân tán chất rắn hoặc lỏng trong môi trường nào đó (phương pháp phân tán) hoặc bằng cách ngưng tụ hoặc kết tinh các phân tử thành các hạt keo (phương pháp ngưng tụ).

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Ngoài ra dung dịch keo cũng có thể thu được nhờ phản ứng hóa học.

Phương pháp phân tán

Để phân tán một vật thể, người ta có thể dùng phương pháp cơ học, phương pháp siêu âm, phương pháp hồ quang và phương pháp keo tán.

Trong phương pháp cơ học, người ta sử dụng cối xay để nghiền nhỏ vật thể. Nếu xay trong không khí hạt thu được thường không bé gơn 60 μ. Nếu xay trong môi trường phân tán lỏng có thêm chất làm bền có thể đạt gần tới độ phân tán keo.

Trong phương pháp siêu âm, người ta sử dụng tần số trên 2000 Hz để phân tán các vật thể có độ bền cơ học thấp như các hạt nhựa, lưu huỳnh, graphit, các kim loại nhẹ trong môi trường hữu cơ.

Siêu âm thường được tạo ra bằng dao động tử áp điện, biến dao động điện cao tần thành dao động cơ cao tần. Nguyên tắc làm việc là bản áp điện, trên đó cho tác dụng một điện thế cao tần, đặt trong một chất lỏng có hằng số điện môi thấp (ví dụ dầu biến thế), qua chất lỏng này siêu âm truyền vào bình chứa chất cần phân tán.

Phương pháp hồ quang

Phương pháp này thường được sử dụng để điều chế son kim loại. Dùng ngay kim loại cần phân tán làm điện cực hồ quang. Khi hồ quang được tạo thành trong môi trường phân tán, kim loại biến thành hơi và ngưng tụ lại thành hạt son. Như vậy, phương pháp hồ quang vừa là phương pháp phân tán, vừa là phương pháp ngưng tụ.

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 10000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Phương pháp ngưng tụ

Phương pháp ngưng tụ cho phép nhận được các hệ keo từ môi trường đồng thể. Sự xuất hiện pha mới thường dễ xẩy ra trong môi trường quá bão hoà khi nồng độ chất vượt quá nồng độ cân bằng trong điều kiện cho sẵn. Sự ngưng tụ có thể xẩy ra trực tiếp, hoặc bằng cách thay dung môi, hoặc bằng phản ứng hóa học.

Ngưng tụ trực tiếp

Phương pháp này xẩy ra khi pha hơi đi vào môi trường lạnh đột ngột. Điều này giải thích sự hình thành sương mù khi hơi nước gặp không khí lạnh từ mặt đất vào buổi sáng mùa đông. Ở trong phòng thí nghiệm người ta có thể điều chế được son Hg, S, Se, Te khi sục hơi các nguyên tố này vào nước lạnh. Bằng phương pháp hồ quang nói ở trên người ta có thể điều chế được các son Cu, Ag, Au, Pt trong môi trường nước, rượu, glixerin hay benzen. Để tăng độ bền vững của son người ta phải thêm các chất ổn định, thường là chất điện li.

Thay thế dung môi là một phương pháp chế tạo son. Ví dụ colofan hoặc lưu huỳnh là những chất tan trong rượu nhưng không tan trong nước. Nếu lấy một ít dung dịch các chất trên ở trong rượu cho vào một lượng lớn nước, do tính không tan trong nước colofan hoặc lưu huỳnh sẽ ngưng tụ lại thành các hạt son.

Phương pháp hóa học là phương pháp dễ thực hiện để điều chế các dung dịch keo. Ở đây có thể sử dụng các phản ứng khác nhau.

Phản ứng trao đổi thường được sử dụng để điều chế các son sunfua, iođua. Ví dụ son asen sunfua hình thành trong phản ứng:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

$$2H_3AsO_3 + 3H_2S \longrightarrow As_2S_3 + 6H_2O$$

Son bạc iođua hình thành trong phản ứng:

$$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI + KNO_3$$

Phản ứng khử. Ví dụ kinh điển của phương pháp này là việc điều chế son vàng bằng cách khử axit $HAuCl_4$ bằng H_2O_2 hoặc chất khử khác (phương pháp Zigmondi):

$$2HAuCl_4 + 3H_2O_2 \longrightarrow 2Au + 8HCl + 3O_2$$

Một số phản ứng tương tự đã được thực hiện từ thời trung cổ.

Phản ứng oxi hoá. Ví dụ oxi hoá H_2S trong nước ta thu được son lưu huỳnh:

$$2H_2S + O_2 \text{ (khí)} \longrightarrow 2S + 2H_2O$$

Phản ứng thuỷ phân. Phản ứng này thường được sử dụng để điều chế son kim loại nặng. Ví dụ son $Fe(OH)_3$ có thể điều chế theo phản ứng:

$$FeCl_3 + 3H_2O \longrightarrow Fe(OH)_3 + 3HCl$$

Các hệ keo ghét lưu là không bền, dễ keo tụ. Để làm tăng độ bền vững của son, trong quá trình điều chế người ta phải thêm chất bảo vệ hạt keo, thường là chất điện li. Vai trò của các chất bảo vệ được xét ở chương 4.

1.3.2 Tinh chế dung dịch keo

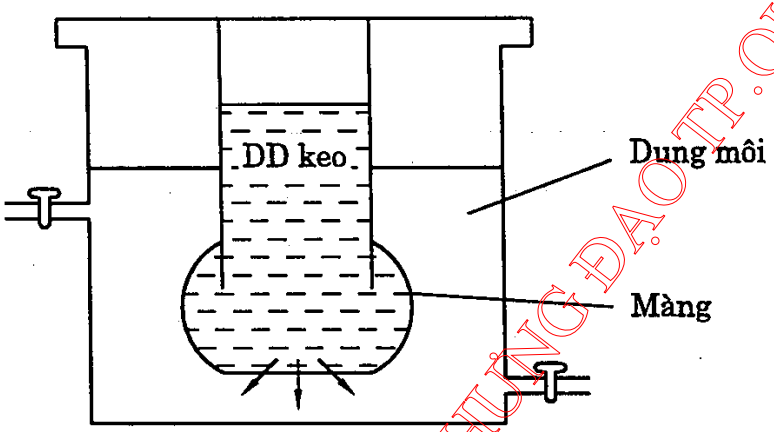
Dung dịch keo hoặc dung dịch cao phân tử thường chứa các tạp chất phân tử lượng thấp. Muốn loại bỏ chúng người ta dùng các phương pháp thẩm tích, điện thẩm và siêu lọc.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Thẩm tích

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



Hình 1.4. Sơ đồ dụng cụ thẩm tích

Dung dịch đựng trong bình mà đáy là một màng có lỗ nhỏ có thể giữ lại các hạt keo hoặc chất cao phân tử trong khi các tạp chất phân tử lượng bé có thể đi qua. Do sự chênh lệch hoá thế ở hai bên màng, tạp chất sẽ thoát ra ngoài theo chiều mũi tên về phía dung môi, nếu liên tục thay mới dung môi ta có thể đạt được việc đuổi hết các tạp chất có khối lượng phân tử thấp. Trong trường hợp cần giữ lại một chất khối lượng phân tử thấp nào đó thì người ta dùng chính dung dịch chất đó làm môi trường ngoài. Đó chính là trường hợp lọc máu để loại độc tố (muối, urê ...). Nếu loại tất cả thành phần phân tử lượng thấp ra khỏi máu thì tế bào lại bị phá huỷ. Để làm màng trước đây dùng bong bóng bò, lợn, hiện nay dùng màng colođion chế từ nitrat xenlulô hoặc màng xenlophan (giấy bóng kính) chế từ hiđratxenlulô.

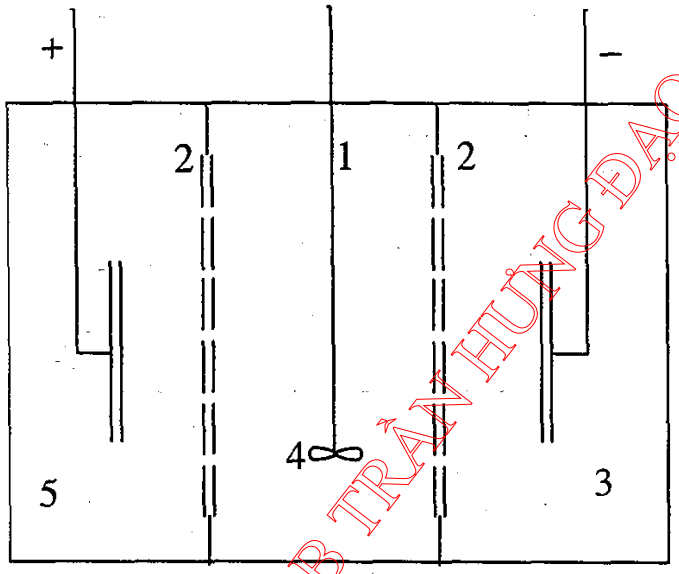
DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Điện thẩm tích

Vì tạp chất thường là các ion, do đó có thể sử dụng điện trường để làm tăng tốc độ thẩm tích.

Sơ đồ dụng cụ điện thẩm được trình bày trên hình 1.5.



Hình 1.5. Sơ đồ dụng cụ điện thẩm tích

1. Khu giữa chứa dung dịch keo; 2. Màng; 3. Khu catôt chứa dung môi; 4. Que khuấy; 5. Khu anôt chứa dung môi

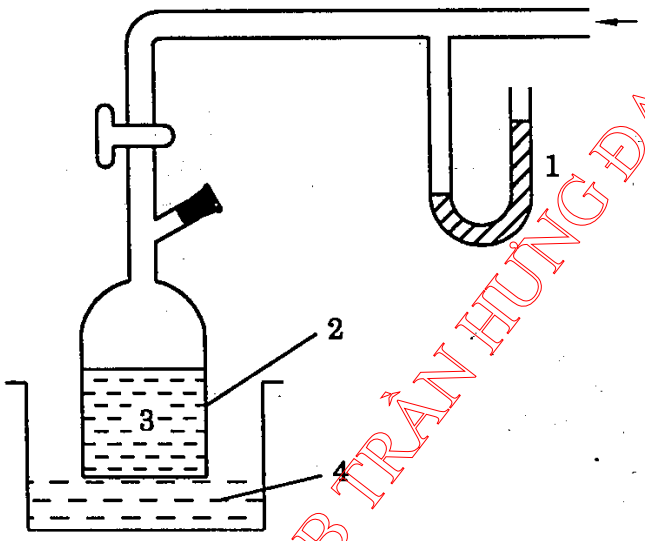
Dung dịch keo đổ vào khu giữa (1) được ngăn cách với khu catôt (3) và khu anôt (5) chứa dung môi bởi màng (2). Dưới tác dụng của điện trường các ion đi về các điện cực. Ở đây cũng có thể sử dụng màng colođion và xenlophan, nhưng các màng xenlulô có nhược điểm là điện trở cao làm giảm tốc độ thẩm tích, do đó người ta dùng màng chế từ nhựa trao đổi ion. Điện thẩm tích chỉ có hiệu quả khi son đã được tinh chế sơ bộ bằng thẩm tích, khi có thể sử dụng điện trường mạnh mà không sợ hệ nóng lên nhiều (có thể dẫn tới việc phân huỷ các đối tượng sinh học cần tinh chế).

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Siêu lọc

Siêu lọc là phương pháp làm sạch và đồng thời tách pha phân tán khỏi dung môi và các chất khối lượng phân tử thấp bằng cách ép qua màng lọc dưới áp suất. Sơ đồ dụng cụ siêu lọc được trình bày trên hình 1.6.



Hình 1.6. Sơ đồ dụng cụ siêu lọc

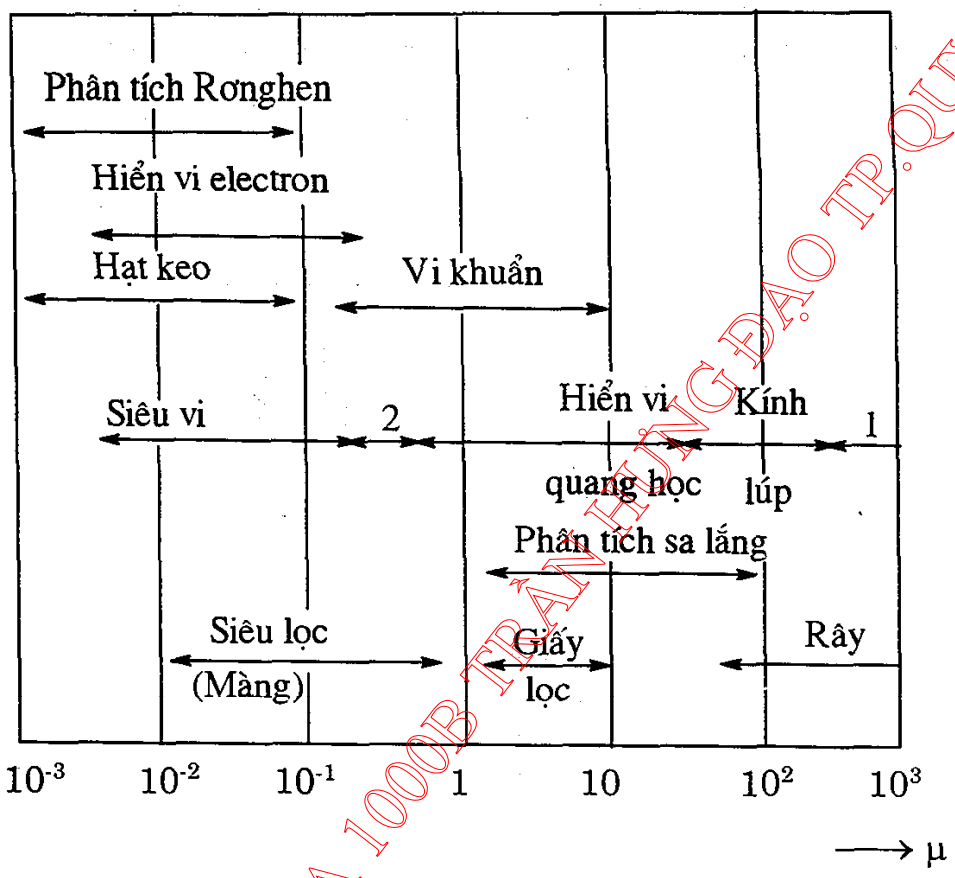
1. Áp kế; 2. Màng siêu lọc; 3. Dung dịch keo; 4. Dung môi tách ra.

Để lọc được kĩ người ta đổ thêm dung môi sạch vào keo cần làm sạch. Để chịu được áp suất, trong thực tế màng lọc được trải trên phễu hay giá đỡ có lỗ. Có thể sử dụng các màng thẩm tích, ví dụ màng colođion cho siêu lọc. Nếu dùng nhiều màng có kích thước lỗ khác nhau có thể tách một hệ đa phân tán thành các phân đoạn đơn phân tán khác nhau.

Để dễ so sánh, trên hình 1.7 trình bày sơ đồ về giới hạn kích thước của các hệ phân tán, các lỗ màng lọc và giới hạn phát hiện của các dụng cụ quang học.

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 1.7. Sơ đồ giới hạn kích thước của hệ phân tán

1. Mắt thường; 2. Hiển vi UV

1.4 Ý nghĩa thực tiễn của hóa keo

Hóa keo có ý nghĩa quan trọng đối với nhiều ngành khoa học và sản xuất.

Chẳng hạn đối với sinh học, các tế bào bắp thịt và thần kinh, các sợi, màng tế bào, gen, virut, dịch tế bào, máu, đều là những hệ keo. Con người là "một khối keo biết đi" như Zhukov

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

đã nói. Sự hiểu biết về hóa keo giúp cho các nhà sinh học sáng tạo hơn trong nghiên cứu và hoạt động thực tiễn.

Đối với ngành thổ nhưỡng, hoá keo cũng quan trọng vì đất là một hệ keo mà kích thước và khả năng hấp phụ của bề mặt hạt keo quyết định độ phì nhiêu của đất. Đất cát gồm hạt lớn không giữ nước, đất sét gồm hạt mịn giữ nước tốt, sự có mặt của các ion kim loại kiềm làm tăng độ phân tán và tính ưa nước của đất, còn ion Ca^{2+} thì làm keo đất keo tụ và làm giảm tính ưa nước, do đó bón vôi cho đất làm cho đất giảm khả năng giữ nước.

Đối với ngành khoa học vật liệu hoá keo có tầm quan trọng đặc biệt. Trong luyện kim, việc đưa thêm một số nguyên tố vào hợp kim, quá trình tôi luyện đều có mục đích tạo ra các cấu trúc vi mô đáp ứng các tính chất mong muốn. Trong công nghiệp gốm và vật liệu xây dựng sử dụng cao lanh, đất sét là huyền phù đậm đặc của các alumosilicat hiđrat hoá. Kích thước hạt, bản chất hóa học của bề mặt các hạt quyết định chất lượng của vật liệu. Đối với việc chế tạo vật liệu composit như gốm kim loại (cermet), việc hiểu biết về hoá keo, về cơ học cấu trúc là rất cần thiết. Hiện nay mới xuất hiện công nghệ dưới micron, công nghệ nanomet liên quan đến kích thước hạt siêu mịn cỡ 10^{-9} mét.

Hóa keo có quan hệ với nhiều ngành sản xuất khác.

Trong công nghệ nhuộm vải và thuộc da có quá trình khuếch tán phẩm nhuộm, tananh là những hạt keo vào vải, vào da, sau đó keo tụ lên các sợi.

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

DIỄN ĐÀN TOÁN-LÍ-HÓA 100% TRÂN HƯỚNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Trong công nghệ dược phẩm, một số thuốc được điều chế dưới dạng huyền phù hay nhũ tương. Ví dụ conlacgon có tính sát trùng là son Ag trong dung dịch gelatin. Thuốc đưa vào cơ thể ở dạng keo giúp cho việc định xứ và tác dụng lâu.

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

Công nghệ sản xuất nước máy và quá trình hình thành châu thổ tại các cửa sông đổ ra biển có nguyên lí giống nhau, đó là sự keo tụ các hạt huyền phù lơ lửng trong nước bằng chất điện li.

Nhìn rộng ra, vũ trụ là một hệ thống keo khổng lồ.

Sao chổi là những đám mây bụi tập trung mà sự khuyếch tán ánh sáng mặt trời của các hạt cho phép ta nhìn thấy nó lúc chập tối hay rạng sáng. Có học thuyết cho rằng các hành tinh được hình thành do kết quả liên kết các hạt bụi theo quy luật của hóa keo.

Các quy luật của hoá keo chi phối các hiện tượng tời tiết. Mây và sương mù là những đám son khí lơ lửng trên không, mưa tự nhiên hoặc nhân tạo là kết quả của sự phá huỷ son khí.

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

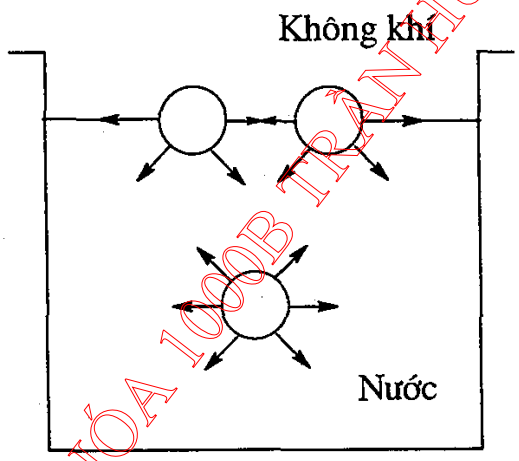
DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10000 TRẢI NGHIỆM ĐẠO TP.QUYNHƠN

Chương 2

Các hiện tượng bề mặt

2.1. Sức căng bề mặt

Giả thiết có một cốc nước với bề mặt phân cách pha nước – không khí (hình 2.1).



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

Nếu so sánh một phân tử nước nằm trong thể tích và một phân tử nước nằm trên bề mặt ta sẽ thấy phân tử thứ nhất tương tác (hút) đồng đều với các phân tử xung quanh (lực hút biểu thị bằng các mũi tên), phân tử thứ hai chỉ tương tác với các phân tử phía dưới, còn ở phía trên các hoá trị tự do không được bão hoà, người ta nói các phân tử bề mặt có năng lượng tự do cao hơn so với trong thể tích. Sự chênh lệch về năng lượng tự do

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

ΔG của các phân tử bề mặt (so với thể tích) quy về một đơn vị diện tích bề mặt được gọi là sức căng bề mặt, kí hiệu σ:

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} \qquad (2.1)$$

Vì ΔG = – A là công tiêu tốn, do đó có thể định nghĩa *sức căng bề mặt* là công tiêu tốn để tạo ra một đơn vị diện tích bề mặt (dấu (–) chỉ công phải tiêu tốn chống lại sức hút để đưa các phân tử từ thể tích ra bề mặt). Như vậy, sự tạo ra bề mặt là không lợi về năng lượng. Hệ dị thể luôn luôn có khuynh hướng thu hẹp bề mặt. Về mặt hình học, đối với một thể tích xác định, bề mặt bé nhất là mặt cầu, điều này giải thích tại sao giọt nước có hình cầu.

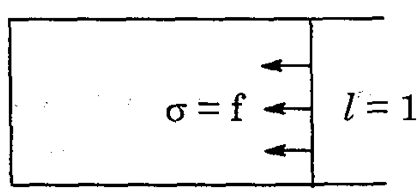
Vì công bằng lực nhân với độ dài, do đó có thể viết:

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} = \frac{[J]}{[m^2]} = \frac{[N][m]}{[m^2]} = \frac{[N]}{[m]} = \frac{10^5\ dyn}{100\ cm} = 10^3\ dyn/cm \qquad (2.2)$$

Như vậy, trong hệ đơn vị SI sức căng bề mặt có đơn vị $J.m^{-2}$ hoặc $N.m^{-1}$ (trong hệ CGS đơn vị của σ là $ec.cm^{-2}$ hoặc $dyn.cm^{-1}$).

Từ (2.2) có thể định nghĩa sức căng bề mặt là lực tác dụng trên một đơn vị độ dài. Ta thử tìm hiểu bản chất của lực này.

Ta hãy tưởng tượng có một màng nước xà phòng được tạo ra trên một khung cứng hình chữ U và một thanh ngang di động có độ dài l (hình 2.2).



Hình 2.2. Màng nước xà phòng

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Nếu giả thiết thanh ngang có thể di chuyển tự do không ma sát thì màng nước sẽ co lại theo chiều mũi tên để giảm bề mặt (có lợi về năng lượng). Lực tác dụng trên một đơn vị độ dài chính là sức căng bề mặt. Ta có:

$$\sigma = \frac{f}{2l} \qquad (2.3)$$

Hệ số 2 được đưa vào vì lực f tác dụng trên cả hai mặt (trước và sau) của màng. Vậy có định nghĩa thứ hai tương đương với định nghĩa thứ nhất: *Sức căng bề mặt là lực tác dụng trên một đơn vị độ dài của bề mặt, tiếp tuyến với bề mặt và hướng theo chiều giảm diện tích bề mặt.*

Giá trị sức căng bề mặt của một số chất được cho ở bảng 2.1.

Bảng 2.1. Sức căng bề mặt của một số chất

Chất lỏng	σ (20°C), $N.m^{-1}$ (*)	Kim loại, muối nóng chảy	σ, $N.m^{-1}$
n-hexan	$18,4.10^{-3}$	Hg (20°C)	472.10^{-3}
C_2H_5OH	$22,0.10^{-3}$	Ag (970°C)	800.10^{-3}
Xyclohexan	$26,5.10^{-3}$	NaCl (1000°C)	98.10^{-3}
Benzen	$28,9.10^{-3}$	Chất rắn	
H_2O	$72,75.10^{-3}$	$BaSO_4$ (25°C)	1250.10^{-3}
		CaF_2 (25°C)	2500.10^{-3}

(*) *Vì $1N = 10^5$ dyn; $1m = 10^2$ cm nên $1N.m^{-1} = 10^3$ dyn.c^{-1}*

Ví dụ trong hệ CGS σ(n-hexan) = 18,4 dyn.cm^{-1}.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Trong các chất lỏng ở điều kiện thường (không kể Hg), nước có sức căng bề mặt lớn nhất. Vì sức căng bề mặt σ có nguồn gốc từ lực hút giữ các phân tử, do đó σ (lỏng) < σ (rắn); σ giảm khi nhiệt độ tăng.

Ta có thể đưa ra một phép tính gần đúng về tương quan giữa sức căng bề mặt và nhiệt bay hơi (đặc trưng cho lực hút giữa các phân tử).

Giả thiết có 1 m^3 chất được phân chia thành phân tử tự do, năng lượng tiêu tốn cho quá trình này là nhiệt hoá hơi ΔH. Mặt khác nếu giả thiết các phân tử hình lập phương có cạnh l thì ta sẽ nhận được $\frac{1}{l^3}$ hình lập phương, mỗi hình lập phương có diện tích bề mặt $6l^2$, tổng diện tích bề mặt $S = 6l^2.\frac{1}{l^3} = \frac{6}{l}$, công hình thành bề mặt S sẽ là S.σ, đó chính là nhiệt hoá hơi, ta có:

$$\Delta H = \frac{6}{l}.\sigma \qquad \text{hay} \quad \sigma = \frac{\Delta H.l}{6} \tag{2.4}$$

Kích thước phân tử ℓ có thể tính theo công thức:

$$l = \left[\frac{\overline{V}}{N_o}\right]^{\frac{1}{3}} \tag{2.5}$$

trong đó: $\overline{V}$ – thể tích mol của chất lỏng;

N_o – số Avôgađro.

Các kết quả tính toán σ theo công thức (2.4) và giá trị thực nghiệm của một số chất lỏng được đưa ra ở bảng 2.2.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRỰC TUYẾN QUYNHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Bảng 2.2. So sánh sức căng bề mặt σ tính toán và thực nghiệm

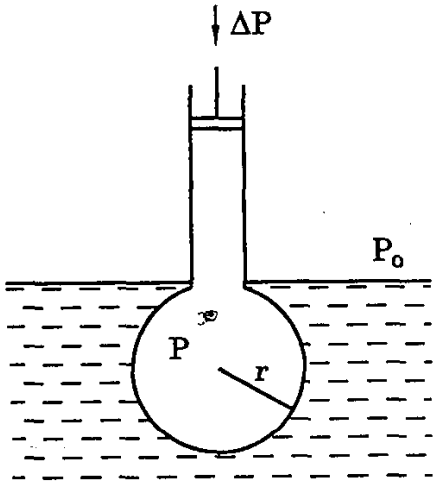
Chất lỏng	σ, $N.m^{-1}$ (thực nghiệm)	ΔH, $J.m^{-3}$	ℓ, m	$\sigma = \frac{\Delta H.l}{6}$
Nước	$72,75.10^{-3}$	$2,2.10^{9}$	$3,12.10^{-10}$	114.10^{-3}
Clorofom	$27,6.10^{-3}$	$0,55.10^{9}$	$5,16.10^{-10}$	$47,3.10^{-3}$
n-Hexan	$18,4.10^{-3}$	$0,23.10^{9}$	6.10^{-10}	23.10^{-3}
Benzen	$28,9.10^{-3}$	$0,34.10^{9}$	$5,28.10^{-10}$	29.10^{-3}

Từ bảng 2.2, nếu lưu ý đến tính gần đúng của phép tính thì có thể xem sự phù hợp giữa giá trị σ tính toán và thực nghiệm là khá tốt.

2.2 Hiện tượng mao quản

2.2.1 Áp suất hơi trên mặt cong lõm

Ta hãy làm thí nghiệm tưởng tượng sau đây. Giả thiết có một bọt khí hình cầu bán kính r, diện tích $S = 4\pi r^2$, thể tích $V = \frac{4\pi r^3}{3}$ nằm sát mặt nước. Áp suất hơi trên mặt phẳng là P_0, trên mặt cong lõm là P. Dưới tác dụng của sức căng bề mặt nhằm thu hẹp diện tích bề mặt bọt tự nó sẽ biến mất. Muốn cho bọt tồn tại phải tác động lên mặt cong một áp lực ΔP.



Hình 2.3. Bọt khí hình cầu sát mặt nước

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

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

$$\Delta S = (4\pi r^2)' = 8\pi r\, dr$$

$$\Delta V = \left(\frac{4}{3}\pi r^3\right)' = 4\pi r^2\, dr$$ (dấu " ' " kí hiệu đạo hàm)

Công tiêu tốn để hình thành bề mặt ΔS sẽ là:

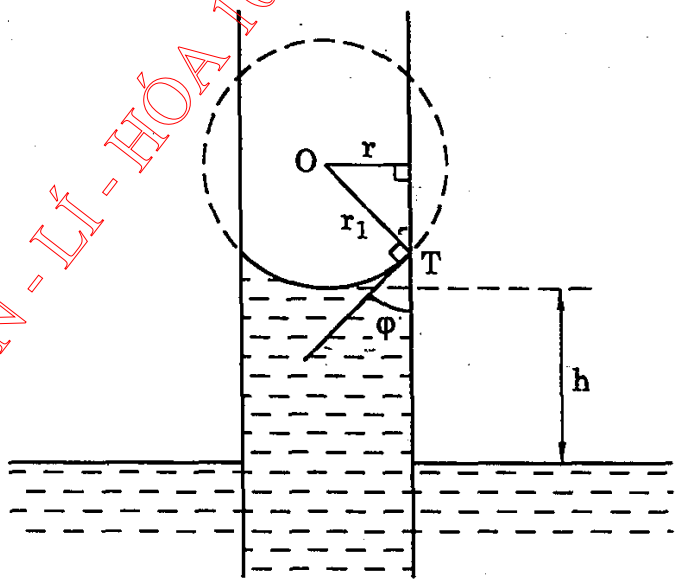
$$A = \sigma\Delta S = \Delta P.\Delta V$$

$$\Delta P = \frac{\sigma\Delta S}{\Delta V} = \frac{2\sigma}{r} \qquad (2.6)$$

Hệ thức (2.6) được gọi là phương trình Laplace.

2.2.2 Hiện tượng mao dẫn

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



Hình 2.4 Sự dâng lên của chất lỏng trong mao quản

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Theo phương trình Laplace (2.6), áp suất hơi trên mặt lõm thấp hơn trên mặt phẳng, do đó nước bị đẩy lên trong ống cho tới khi trọng lượng cột nước cân bằng với độ chêch lệch về áp suất ΔP.

Trên hình 2.4: h là độ cao cột nước, O – tâm của mặt lõm (mặt cầu) có bán kính r_1; r – bán kính mao quản; T – điểm tiếp xúc; φ – góc tạo bởi đường tiếp tuyến với mặt cầu tại điểm tiếp xúc với thành mao quản được gọi là góc tiếp xúc hay góc thấm ướt.

Vì $\frac{r}{r_1} = \cos\varphi$, từ phương trình (2.6) ta có:

$$\Delta P = \frac{2\sigma\cos\varphi}{r} \qquad (2.7)$$

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

$$\frac{2\sigma\cos\varphi}{r}.\pi r^2 = \pi r\, hdg$$

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

$$\sigma = \frac{rdgh}{2} \qquad (2.8)$$

hoặc $$h = \frac{2\sigma}{rdg} \qquad (2.9)$$

Hệ thức (2.9) cho thấy độ cao của cột chất lỏng tỷ lệ thuận với sức căng bề mặt và tỷ lệ nghịch với bán kính mao quản.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Ví dụ 1. Tính độ cao của cột nước dâng lên trong ống mao quản có bán kính 0,5 μ.

Giải. Theo hệ thức (2.9) thay σ = 72,75 dyn/cm; d = 1g/cm^3; g = 980 cm^2/s; r = 0,5.10^{-4} cm, ta có:

$$h = \frac{2.72,75}{1.980.0,5.10^{-4}} = 2969 \text{ cm} = 29,69 \text{ m}$$

Thân cây là một hệ mao quản, nhờ vậy nước có thể dâng cao nuôi sống cây.

Ví dụ 2. Tính độ cao của cột nước dâng lên trong ống mao quản có bán kính 5 mm.

Giải. Thay các giá trị bằng số vào hệ thức (2.9), ta có:

$$h = \frac{2.72,75}{1.980.0,5} = 0,29 \text{ cm}$$

Ta thấy đối với các ống có kích thước lớn hiện tượng mao quản có thể bỏ qua.

2.2.3 Phương pháp xác định sức căng bề mặt

Có nhiều phương pháp xác định sức căng bề mặt, một trong số đó là phương pháp mao quản dựa trên hệ thức (2.8).

Người ta dùng một mao quản lần lượt nhúng vào hai chất lỏng khác nhau, trong đó một chất dùng làm chuẩn là nước (n) mà sức căng bề mặt đã biết chính xác, còn chất lỏng thứ hai (x) là chất cần đo. Viết hệ thức (2.8) cho hai chất lỏng n và x ta có:

$$\sigma_n = \frac{rd_n gh_n}{2} \quad ; \quad \sigma_x = \frac{rd_x gh_x}{2}$$

Chia hai biểu thức này cho nhau ta được:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

$$\frac{\sigma_x}{\sigma_n} = \frac{d_x h_x}{d_n h_n} \qquad (2.10)$$

σ_n, d_x, d_n là các hằng số được xác định chính xác ở các nhiệt độ khác nhau (tra bảng), do đó đo các độ cao h_x và h_n ta tính được σ_x theo hệ thức (2.10). Sở dĩ người ta không sử dụng ngay hệ thức (2.8) vì việc xác định bán kính mao quản thường kém chính xác.

Ví dụ 3. Xác định sức căng bề mặt của benzen ở 20°C, cho biết khi nhúng một ống mao quản vào benzen, cột chất lỏng dâng lên h_x = 5 cm, còn khi nhúng vào nước h_n = 11,3 cm.

Giải. Thay vào hệ thức (2.10) các số liệu thực nghiệm h_n, h_x và số liệu tra bảng (ở 20°C).

σ_n = 72,75 dyn/cm; d_n = 0,997 g/cm^3; d_x = 0,899 g/cm^3.

Ta được: $\sigma_x = 72{,}75.\frac{0{,}899.11{,}3}{0{,}997.5} = 28{,}8$ dyn/cm

2.3 Sự hấp phụ

2.3.1 Một số khái niệm

Hấp phụ là sự tích luỹ chất trên bề mặt phân cách pha (khí/rắn, lỏng/rắn, khí/lỏng, lỏng/lỏng). Chất có bề mặt trên đó xẩy ra sự hấp phụ gọi là *chất hấp phụ*, còn chất được tích luỹ trên bề mặt gọi là *chất bị hấp phụ*. Nếu chất bị hấp phụ xuyên qua lớp bề mặt đi sâu vào thể tích chất hấp phụ giống như sự hoà tan thì hiện tượng đó gọi *sự hấp thụ*. Hấp phụ và hấp thụ gọi chung là *hấp thu*. Quá trình ngược với hấp phụ khi chất đi ra khỏi bề mặt gọi là *sự giải hấp*. Lượng chất hấp phụ trên một

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 1000BTRẦN HƯNG ĐẠO TQUYNHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

đơn vị diện tích bề mặt hoặc trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ gọi là *đại lượng hấp phụ,* kí hiệu là a. Đối với một hệ xác định, đại lượng hấp phụ phụ thuộc vào nồng độ C trong thể tích hoặc áp suất P và nhiệt độ T, a = f(T, P) hoặc a = f(T, C).

Đường biểu diễn a = f(P) hoặc a = f(C) ở T = const được gọi là *đường đẳng nhiệt hấp phụ.*

Tuỳ theo bản chất của lực hấp phụ người ta phân biệt hấp phụ vật lí và hấp phụ hóa học. Lượng nhiệt giải phóng ra trong quá trình hấp phụ được gọi là nhiệt hấp phụ. Sự hấp phụ vật lí thực hiện bằng lực phân tử là lực yếu, do đó nhiệt hấp phụ vật lí thường bé, khoảng 2 ÷ 6 kcal/mol. Sự hấp phụ hóa học thực hiện bằng lực liên kết hóa học là lực mạnh nên nhiệt hấp phụ hóa học thường lớn hơn cỡ một vài chục kcal/mol.

Trong công nghiệp người ta thường sử dụng các chất hấp phụ có bề mặt riêng lớn như silicagen (SiO_2), alumogen (Al_2O_3), zeolit (alumosilicat hiđrat hoá tinh thể), than hoạt tính. Chất hấp phụ được sử dụng vào mục đích sấy khô (silicagen), tẩy màu (đất hoạt tính, than hoạt tính), tách chất (zeolit), chất mang xúc tác (SiO_2, Al_2O_3)...

2.3.2 Hấp phụ một lớp đơn phân tử. Phương trình Langmuir

Gọi P là áp suất chất bị hấp phụ trong pha khí, θ là phần bề mặt đã bị che phủ bởi chất bị hấp phụ, (1 – θ) sẽ là phần bề mặt tự do. Vì tốc độ hấp phụ tỷ lệ với áp suất và phần bề mặt tự do, còn tốc độ giải hấp tỷ lệ với phần bề mặt bị che phủ, do đó ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp, ta có:

$$kP(1 - \theta) = k'\theta$$

DIỄN ĐÀN HÓA LÍ - HÓA 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

ở đây k và k' tương ứng là hằng số hấp phụ và giải hấp. Như vậy:

$$\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k}{k'}P = bP$$

suy ra $$\theta = \frac{bP}{1+bP}$$

Vì $\theta = \frac{V}{V_m}$, V là đại lượng hấp phụ tính bằng thể tích chất bị hấp phụ ở điều kiện tiêu chuẩn, V_m là đại lượng hấp phụ cực đại khi 100% bề mặt bị che phủ (thể tích đơn lớp), do đó ta có:

$$V = V_m.\frac{bP}{1+bP} \qquad (2.11)$$

Hệ thức (2.11) là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt do Langmuir thiết lập áp dụng cho sự hấp phụ đơn lớp trên bề mặt đồng nhất. Đại lượng $b = \frac{k}{k'}$ có ý nghĩa của hằng số cân bằng hấp phụ được gọi là hệ số hấp phụ, nó tăng theo hàm số mũ với nhiệt hấp phụ. Ở áp suất thấp, khi $bP << 1$ ta có:

$$V = V_m.bP \qquad (2.12)$$

Hệ thức (2.12) là phương trình Henry mô tả sự phụ thuộc tuyến tính giữa đại lượng hấp phụ vào áp suất.

Ở áp suất cao, khi $bP >> 1$ ta có:

$$V = V_m \qquad (2.13)$$

ứng với sự hấp phụ cực đại.

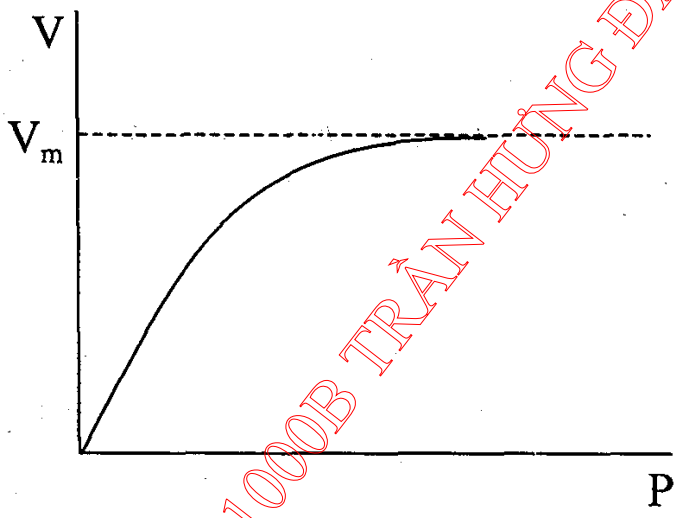
Đường đẳng nhiệt hấp phụ biểu diễn phương trình (2.11) được trình bày trên hình (2.5). Biết V_m ta có thể tính được diện tích bề mặt của chất hấp phụ theo hệ thức:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

$$S = \frac{V_m}{22414}.N_0.A_m.10^{-20}\ m^2/g \qquad (2.14)$$

trong đó: V_m – thể tích hấp phụ cực đại tính bằng cm^3 ở 0^oC và 1 atm; N_0 – số Avogađro; A_m – diện tích chiếm bởi một phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt tính bằng $Å^2$ (1 Å = 10^{-8} cm). Đối với nitơ lỏng (– 195°C), A_m = 16,2 $Å^2$. Đối với benzen A_m = 10 $Å^2$.



Hình 2.5. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir (phương trình 2.11)

2.3.3 Sự hấp phụ trên bề mặt dung dịch – khí. Phương trình hấp phụ Gibbs

a) Chứng minh phương trình hấp phụ Gibbs

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

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2 \qquad (2.15)$$

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

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Lấy vi phân toàn phần ta có:

$$dG = \sigma ds + s d\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \qquad (2.16)$$

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

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

do đó lấy vi phân toàn phần ta có:

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial T}\right]_{P,s,n_i} dT + \left[\frac{\partial G}{\partial P}\right]_{T,s,n_i} dP + \left[\frac{\partial G}{\partial s}\right]_{T,P,n_i} ds + \left[\frac{\partial G}{\partial n_1}\right]_{T,P,s,n_2} dn_1 + \left[\frac{\partial G}{\partial n_2}\right]_{T,P,s,n_i} dn_2$$

Nếu lưu ý đến các hệ thức nhiệt động học sau đây:

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

$$\left[\frac{\partial G}{\partial s}\right]_{T,P,n_i} = \sigma \text{ (sức căng bề mặt)};$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial n_i}\right]_{T,P,s,n_{j\neq i}} = \mu_i \text{ (hoá thế)}$$

thì ta có: $$dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 \qquad (2.17)$$

So sánh (2.16) và (2.17) ta rút ra:

$$-SdT - Vdp + s d\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (2.18)$$

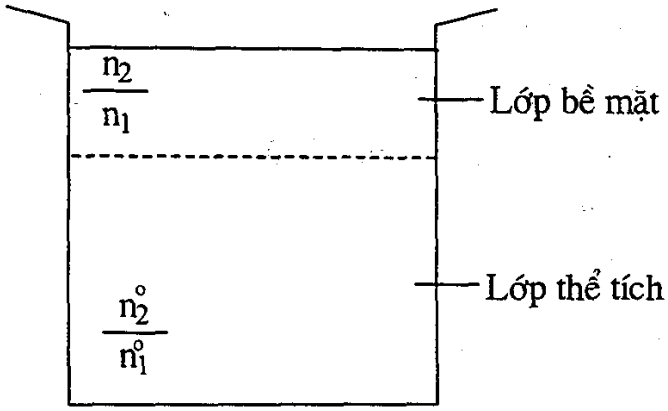
Ở T, P = const (2.18) trở thành:

$$s d\sigma + n_1 d\mu_1 + n_2 d\mu_2 = 0 \qquad (2.19)$$

Bây giờ ta tưởng tượng chia dung dịch thành lớp bề mặt và lớp thể tích (hình 2.6).

DIỄN ĐÀN TOÁN-LÍ-HÓA 100% TRANH ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 2.6. Mô hình lớp bề mặt và lớp thể tích dung dịch

Gọi n_1^0 và n_2^0 là số mol cấu tử 1 và 2 trong lớp thể tích; n_1 và n_2 tương ứng là số mol trong lớp bề mặt.

Đối với lớp bề mặt có thể áp dụng hệ thức (2.19); đối với lớp thể tích, vì s = 0 nên thay cho (2.19) ta có:

$$n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0 \qquad (2.20)$$

Từ đó suy ra: $d\mu_1 = -\frac{n_2^0}{n_1^0} d\mu_2$

Thay $d\mu_1$ vào (2.19) ta được:

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

hoặc $$-\frac{d\sigma}{d\mu_2} = \frac{n_2 - n_1 \frac{n_2^0}{n_1^0}}{s}$$

Tử số ở vế phải là hiệu giữa hai đại lượng: n_2 – số mol chất tan 2 (trong n_1 mol dung môi) ở trong lớp bề mặt; $n_1 \frac{n_2^0}{n_1^0}$ – số mol

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

chất tan 2 trong lớp thể tích quy về n_1 mol dung môi. Vậy hiệu này là số mol dư của chất tan 2 ở trên bề mặt so với trong thể tích, nếu quy về 1 đơn vị diện tích bề mặt thì đó chính là đại lượng hấp phụ, kí hiệu Γ. Vậy ta có:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{d\mu_2}$$

Đối với dung dịch loãng có nồng độ C, theo nhiệt động học ta có:

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln C$$

hay $$d\mu_2 = RTd\ln C$$

do đó $$\Gamma = -\frac{d\sigma}{RTd\ln C} = -\frac{Cd\sigma}{RTdC} \qquad (2.21)$$

Đó chính là phương trình hấp phụ Gibbs, gắn đại lượng hấp phụ trong dung dịch với biến thiên của sức căng bề mặt theo nồng độ.

b) Chất hoạt động bề mặt (HĐBM)

Từ phương trình Gibbs (2.21) ta phân biệt 2 trường hợp sau đây:

Trường hợp 1. $\frac{d\sigma}{dC} > 0$, $\Gamma < 0$, sức căng bề mặt tăng khi nồng độ chất tan tăng. $\Gamma < 0$ có nghĩa là nồng độ chất tan ở lớp bề mặt thấp hơn trong thể tích. Ta gọi đó là *sự hấp phụ âm*. Các chất tan làm tăng sức căng bề mặt được gọi là *chất không hoạt động bề mặt*, phần lớn là các chất điện li.

Trường hợp 2. $\frac{d\sigma}{dC} < 0$, $\Gamma > 0$, sức căng bề mặt giảm khi nồng độ chất tan tăng. $\Gamma > 0$ có nghĩa là nồng độ chất tan ở lớp

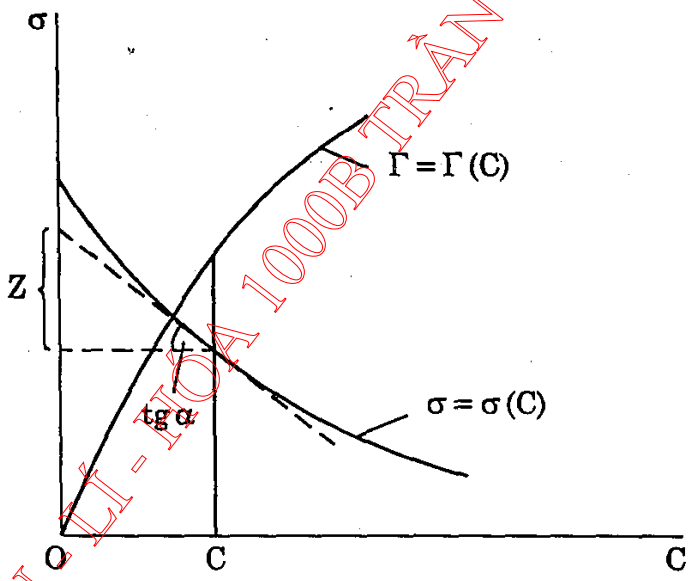
DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

bề mặt cao hơn trong thể tích. Ta gọi đó là *sự hấp phụ dương*. Các chất tan làm giảm sức căng bề mặt được gọi là *chất hoạt động bề mặt*. Chất hoạt động bề mặt thường là các chất hữu cơ mà phân tử gồm hai phần: Phần phân cực là nhóm chức có mômen lưỡng cực lớn như nhóm: –COOH; –OH; NH_2; –SH; –CN; $–NO_2$; –NCS; –CHO; $–HSO_3$. Phần không phân cực là gốc hiđrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng.

c) Đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt σ = σ (C) và đường đẳng nhiệt hấp phụ Γ = Γ (C)

Đường đẳng nhiệt σ = σ (C) của chất HĐBM biểu diễn sự giảm sức căng bề mặt khi tăng nồng độ của chất HĐBM (hình 2.7).



Hình 2.7. Đường đẳng nhiệt sức căng bề mặt và đường đẳng nhiệt hấp phụ

Từ đường đẳng nhiệt σ = σ(C) có thể xây dựng đường Γ = Γ(C). Cách làm như sau: tại điểm ứng với nồng độ C trên đường σ vẽ đường tiếp tuyến, độ dốc của nó sẽ là:

$$tg\alpha = \frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{C}$$

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Thay giá trị $\frac{d\sigma}{dC}$ vào phương trình (2.21) ta được:

$$\Gamma = \frac{C}{RT}.\frac{d\sigma}{dC} = \frac{Z}{RT}$$

Biết Z ta tính được giá trị Γ tại nồng độ C. Tính toán tương tự với các nồng độ khác ta có thể xây dựng được đường hấp phụ đẳng nhiệt $\Gamma = \Gamma(C)$.

Nếu vẽ đường tiếp tuyến với đường σ tại điểm gốc toạ độ (C = 0) thì độ dốc tgα trong trường hợp này được dùng làm đặc trưng cho *độ hoạt động bề mặt*. Vậy:

$$\text{Độ HĐBM} = \text{tg}\alpha = \left.\frac{d\sigma}{dC}\right|_{C\to 0} \qquad (2.22)$$

Thực nghiệm cho thấy độ HĐBM càng tăng khi mạch cacbon trong phân tử chất HĐBM càng dài, điều này được Traube tổng kết trong quy tắc sau đây:

d) Quy tắc Traube

Trong một dãy đồng đẳng (ví dụ dãy các axit béo) độ HĐBM tăng trung bình 3,2 lần khi thêm một nhóm CH_2.

Quy tắc Traube có thể giải thích như sau:

Đối với chất HĐBM, mạch cacbon càng dài thì tính không phân cực càng trội, độ tan trong nước (dung môi phân cực) càng giảm, do đó các phân tử có khuynh hướng tập trung ở bề mặt làm cho sức căng bề mặt giảm. Điều này thấy rõ khi so sánh độ tan trong nước của các axit sau đây:

Axit butyric C_3H_7COOH tan trong nước (hạn chế).

Axit valeric C_4H_7COOH ít tan (khoảng 4 %).

Axit caproic $C_5H_{11}COOH$ không tan.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

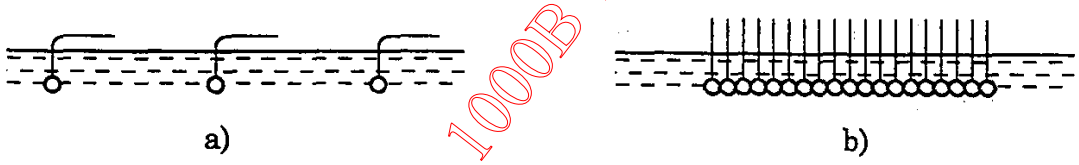
WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

2.3.4 Màng bề mặt. Áp suất bề mặt

Khi các phân tử chất HĐBM tập trung ở bề mặt (hấp phụ dương) chúng tạo thành một lớp màng trên bề mặt. Tuỳ theo nồng độ chất HĐBM, các màng này có thể ở trạng thái khí (hai chiều) hoặc màng ngưng tụ (lỏng hoặc rắn).

a) Màng khí

Ở nồng độ loãng, các phân tử chất HĐBM ở xa nhau, chuyển động tự do trên bề mặt (hai chiều) tạo ra màng khí hai chiều, trong đó nhóm phân cực (chấm tròn, hình 2.8a) nằm trong nước, còn nhóm không phân cực (đuôi thẳng hình 2.8b) hướng ra không khí. Để giảm bớt năng lượng, các đuôi hiđrocacbon không hướng thẳng góc với bề mặt mà nằm ngang trên bề mặt.



Hình 2.8. Sự định hướng các phân tử chất hoạt động bề mặt trong lớp hấp phụ

a) Màng khí; b) Màng ngưng tụ

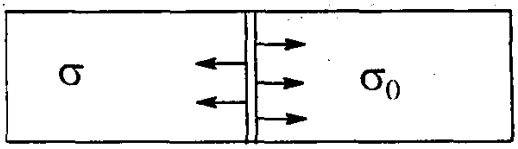
Áp suất bề mặt

Nếu kí hiệu σ_0 và σ là sức căng bề mặt của dung môi và của dung dịch thì hiệu $\pi = \sigma_0 - \sigma$ được gọi là áp suất bề mặt. Ý nghĩa của áp suất bề mặt dễ dàng hiểu được qua thí nghiệm sau đây:

Đổ đầy nước vào một cuvet (hình 2.9). Ngăn đôi mặt nước bằng một băng giấy tẩm parafin. Lúc này sức căng bề mặt của hai nửa mặt phẳng đều là σ_0 (dung môi tinh khiết).

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 2.9. Mô hình bề mặt nước có và không có chất HĐBM

Bây giờ cho một giọt chất HĐBM vào nửa bên trái, lập tức ta thấy băng giấy chuyển dịch sang phải. Đó là vì chất HĐBM đã làm giảm sức căng bề mặt của dung dịch ở phía trái. Theo định nghĩa của sức căng bề mặt, σ_0 và σ là lực tác dụng trên 1 đơn vị độ dài của băng giấy theo chiều giảm diện tích bề mặt (chiều các mũi tên). Vì $\sigma_0 > \sigma$ nên băng giấy dịch sang phải. Hiệu $\pi = \sigma_0 - \sigma$ vì vậy được gọi là áp suất bề mặt (lực tổng hợp tác dụng trên 1 đơn vị độ dài).

Phương trình trạng thái khí 2 chiều

Đối với dung dịch loãng áp suất bề mặt tỷ lệ thuận với nồng độ chất HĐBM:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma = kC \qquad (2.23)$$

ở đây: k – hệ số tỷ lệ.

Lấy vi phân ta có: $d\pi = -d\sigma = kdC$ (2.24)

Kết hợp (2.21), (2.23) và (2.24), ta có:

$$\Gamma = -\frac{C}{RT}.\frac{d\sigma}{dC} = \frac{kC}{RT} = \frac{\pi}{RT} \qquad (2.25)$$

Nếu kí hiệu ω là diện tích chiếm bởi 1 mol chất HĐBM trên bề mặt ta có:

$$\Gamma = \frac{1}{\omega}, \quad \text{do đó (2.15) trở thành:}$$

$$\pi\omega = RT \qquad (2.26)$$

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

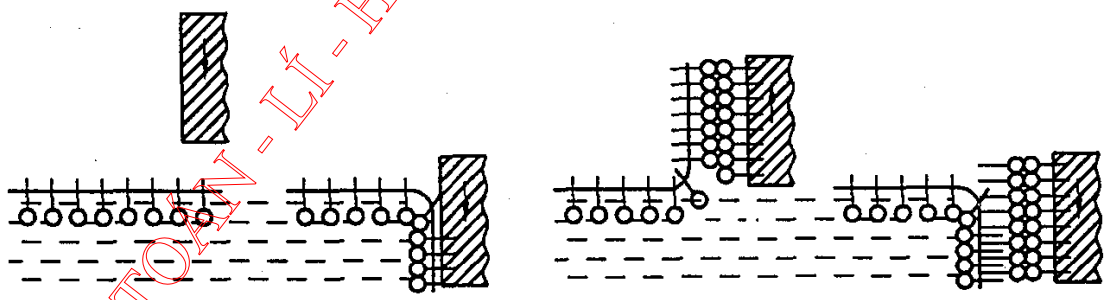
Đó là phương trình trạng thái khí 2 chiều, phương trình này tương tự phương trình trạng thái PV = RT đối với khí lí tưởng (3 chiều).

b) Màng ngưng tụ

Nếu chất HĐBM có gốc hiđrocacbon đủ dài và có nồng độ đủ lớn, các phân tử có khuynh hướng xếp sát nhau, phần phân cực hướng vào nước, còn đuôi hiđrocacbon hướng ra không khí, xếp song song với nhau và thẳng góc với bề mặt dung dịch (hình 2.8b). Màng trong trườnghợp này được gọi là màng ngưng tụ, ở trạng thái lỏng hoặc rắn tuỳ theo tương tác giữa các phân tử.

Khi phân tử được xếp thẳng góc với bề mặt thì diện tích A_m mà phân tử chiếm trên bề mặt không phụ thuộc độ dài mạch cacbon. Ví dụ đối với các axit béo A_m = 20,5 $Å^2$; các amit của axit béo A_m = 20,5 $Å^2$, các ancol A_m = 21,6 $Å^2$, các este của axit béo A_m = 22 $Å^2$.

Điều lí thú của lớp màng ngưng tụ là ta có thể chuyển chúng từ bề mặt chất lỏng lên bề mặt chất rắn như được mô tả trên hình (2.10).



Hình 2.10. Sơ đồ chuyển màng ngưng tụ từ dung dịch lên bề mặt chất rắn

Bằng cách nhúng vào và rút ra nhiều lần bề mặt chất rắn vào dung dịch chất HĐBM (theo chiều mũi tên hình 2.10) ta có

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

thể tạo ra đến hàng nghìn lớn đơn phân tử trên bề mặt. Bề dày của mỗi lớp đơn phân tử phụ thuộc vào độ dài của mạch hiđrocacbon. Ví dụ đối với axit stearic $CH_3(CH_2)_{16}COOH$ thì chiều dày của lớp đơn phân tử là 25 Å. Hiện nay người ta đang nghiên cứu ứng dụng thực tiễn của các lớp đơn phân tử chất HĐBM được sắp xếp có trật tự trên bề mặt chất lỏng và chất rắn.

Một trong các ứng dụng đó là dùng màng ngưng tụ để che phủ các hồ chứa nước nhằm hạn chế sự bay hơi của nước, đặc biệt tại các vùng thiếu nước. Thí nghiệm cho thấy một màng như vậy có thể làm chậm sự bay hơi từ 1,5 ÷ 2 lần. Ví dụ với 280 g axit stearic (tiết diện ngang của phân tử là A_m = 20 $Å^2$) có thể che phủ được 12 hecta mặt hồ.

2.4 Sự kết dính, sự thấm ướt

2.4.1 Sự kết dính và kết dính nội

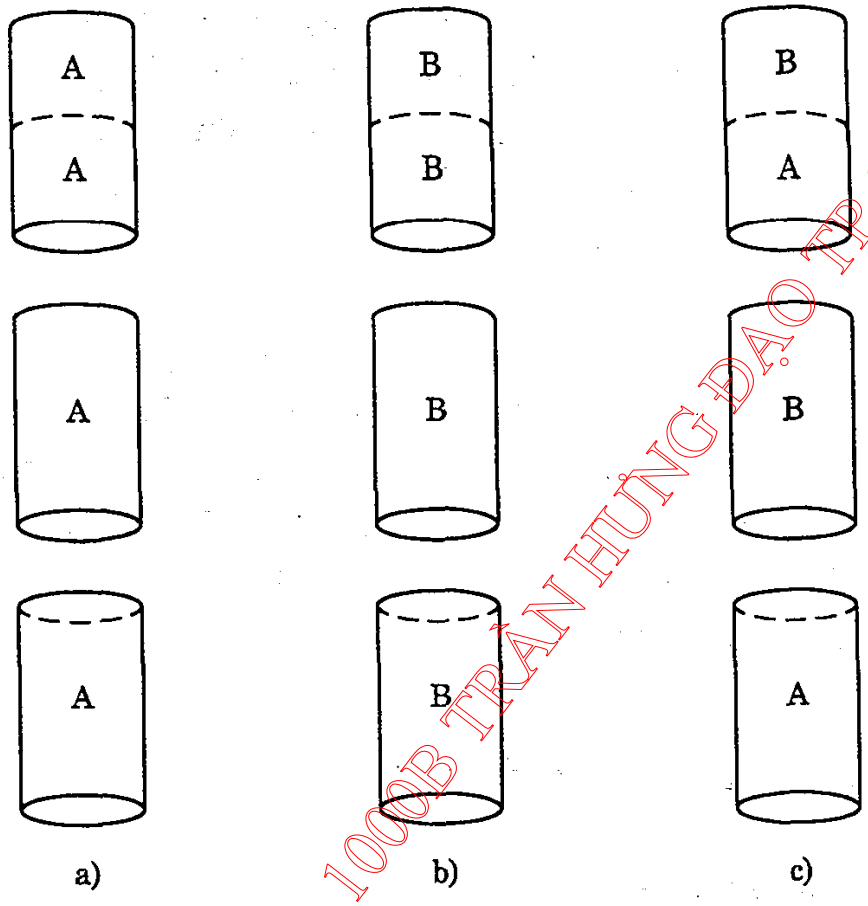
Giả thiết có một cột chất rắn hoặc lỏng hình trụ có tiết diện 1 cm^2. Ta hãy tính công tiêu tốn để cắt các cột này thành 2 phần.

Hình 2.11a biểu diễn sự tạo thành 2 cm^2 bề mặt AH (H là pha hơi), như vậy công phải tiêu tốn là $2\sigma_{AH}$ (theo định nghĩa σ_{AH} là công tạo thành 1 cm^2 bề mặt phân cách pha AH). Năng lượng phải tiêu tốn để cắt một pha thành 2 phần (tính cho 1 cm^2 mặt cắt) được gọi là năng lượng *kết dính nội*, kí hiệu W_C, vậy:

$$W_C = 2\sigma_{AH} \text{ (đối với pha A)}$$
$$W_C = 2\sigma_{BH} \text{ (đối với pha B)} \qquad (2.27)$$

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUYNHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 2.11. Mô hình tách đôi các cột chất rắn và lỏng

Trường hợp hình 2.11c có khác, ở đây vốn tồn tại bề mặt phân cách pha giữa A và B, do đó năng lượng cần thiết để tách 2 pha A và B ra khỏi nhau bằng năng lượng phải tiêu tốn để tạo thành 2 bề mặt AH và BH (= $\sigma_{AH} + \sigma_{BH}$) trừ đi năng lượng giải phóng ra khi bề mặt AB bị phá huỷ (= $-\sigma_{AB}$). Năng lượng phải tiêu tốn để tách 2 pha ra khỏi nhau, tính cho 1 cm^2 bề mặt, được gọi là năng lượng kết dính, kí hiệu W_a, vậy:

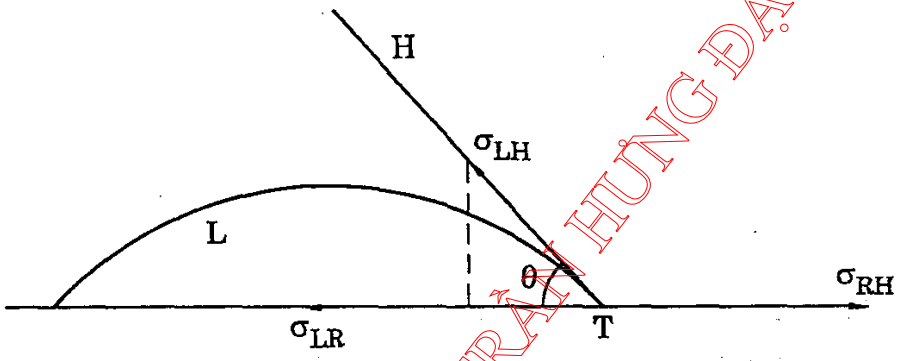
$$W_a = \sigma_{AH} + \sigma_{BH} - \sigma_{AB} \qquad (2.28)$$

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

2.4.2 Sự thấm ướt, góc tiếp xúc (góc thấm ướt)

Hình 2.12 biểu diễn mặt cắt của một giọt chất lỏng L trên bề mặt chất rắn R, H là pha hơi, góc θ tạo bởi đường tiếp tuyến với bề mặt chất lỏng tại điểm tiếp xúc T với bề mặt chất rắn, lấy về phía chất lỏng, được gọi là *góc tiếp xúc*. Tại điểm tiếp xúc giữa 3 pha có 3 lực tác dụng, đó là các sức căng bề mặt σ giữa các cặp pha tương ứng.



Hình 2.12. Mặt cắt giọt chất lỏng trên bề mặt chất rắn

Nếu xét cân bằng lực trên bề mặt chất rắn thì tổng hợp lực tại T phải bằng không nên ta có:

$$\sigma_{RL} + \sigma_{LH}\cos\theta = \sigma_{RH} \qquad (2.29)$$

Phương trình 2.29 được gọi là phương trình Young. Vì σ là các hằng số, do đó góc tiếp xúc θ cũng là hằng số đối với một cặp pha xác định. Đại lượng cosθ được gọi là *hệ số thấm ướt*, có thể nhận các giá trị từ +1 ÷ −1. Nếu $\theta < 90^o$, $\cos\theta > 0$ chất lỏng được gọi là thấm ướt bề mặt. Nếu $\theta > 90^o$, $\cos\theta < 0$ chất lỏng được gọi là không thấm ướt bề mặt.

Bề mặt thấm ướt nước gọi là bề mặt ưa nước, bề mặt không thấm ướt nước gọi là bề mặt ghét nước. Tính ưa nước của bề mặt có thể thay đổi do xử lí hóa học, ta gọi đó là sự biến tính

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

bề mặt. Ví dụ tính ghét nước của bề mặt tăng lên khi sử dụng xà phòng kim loại nặng hoặc khi xử lí bằng các hợp chất cơ silic. Trong một số trường hợp tính ghét nước của bề mặt là có lợi. Ví dụ, khi ép nước qua màng xốp bề mặt mao quản càng ghét nước càng tiết kiệm được năng lượng. Trong phương pháp tuyển nổi, người ta biến tính bề mặt các hạt quặng từ ưa nước thành ghét nước (xem mục chất tuyển nổi). Trong đời sống hàng ngày, bề mặt các sợi len, sợi vải thường được biến tính để tăng tính ghét nước, nhằm tăng thêm tính chống ướt cho quần áo. Trong đời sống sinh vật, nhờ bộ lông có tính ghét nước mà vịt và một số loại chim khác có thể nổi trên nước.

Góc tiếp xúc của nước trên bề mặt một số chất rắn được ghi ở bảng 2.3.

Góc tiếp xúc là một hằng số cho những chất xác định. Dựa vào việc đo góc tiếp xúc ta có thể kiểm tra độ sạch của bề mặt.

Bảng 2.3. Góc tiếp xúc θ của nước trên một số bề mặt rắn

Bề mặt rắn	θ, độ	Bề mặt rắn	θ, độ
Thuỷ tinh	0	Graphit	86
Xelofan	18	Polietylen (PE)	94
Màng poliamit	75	Parafin	110
Thép	60 ÷ 90		

Chất thấm ướt

Chất thấm ướt là chất khi thêm vào thì làm tăng tính thấm ướt của nước trên bề mặt. Các chất hoạt động bề mặt đều là những chất thấm ướt. Điều này được giải thích như sau:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRÁNH HUỲNH ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Giả thiết góc tiếp xúc của nước tinh khiết trên bề mặt nào đó là θ (hình 2.12) phù hợp với phương trình Young (2.29).

$$\sigma_{RL} + \sigma_{LH\cos\theta} = \sigma_{RH} \qquad (2.29)$$

Nếu bây giờ thêm chất HĐBM vào pha lỏng thì sức căng bề mặt có liên quan đến pha lỏng sẽ giảm, khi đó phương trình Young sẽ có dạng:

$$\sigma'_{RL} + \sigma'_{LH\cos\theta'} = \sigma_{RH} \qquad (2.29')$$

So sánh (2.29) và (2.29') ta có:

$$\sigma_{RL} + \sigma_{LH\cos\theta} = \sigma'_{RL} + \sigma'_{LH\cos\theta'}$$

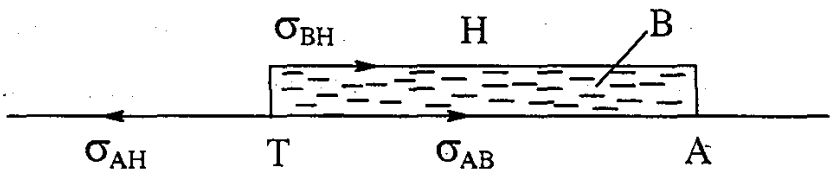
Vì $\sigma'_{RL} < \sigma_{RL}$ và $\sigma'_{RL} < \sigma_{LH}$ nên $\cos\theta' > \cos\theta$ hoặc $\theta' < \theta$. Vậy sự có mặt của chất HĐBM làm giảm góc tiếp xúc, có nghĩa là tăng tính thấm ướt của chất lỏng. Ta gọi các chất HĐBM đó là chất thấm ướt. Góc thấm ướt có thể điều chỉnh đến giá trị mong muốn bằng cách thay đổi nồng độ chất HĐBM (chất thấm ướt) trong pha lỏng. Lấy ví dụ mực viết là một dung dịch keo trong nước, trong đó có mặt chất thấm ướt mà nồng độ được điều chỉnh sao cho góc tiếp xúc của giọt mực trên giấy nằm trong giới hạn $\theta = 90 \div 110^o$. Nếu $\theta > 110^o$ tính thấm ướt quá kém, mực không chảy ra giấy, nếu $\theta < 90^o$ tính thấm ướt quá mạnh, nét chữ bị nhoè.

Sự chảy loang

Chảy loang là trường hợp thấm ướt hoàn toàn của một giọt chất lỏng B lên bề mặt của một chất lỏng A thường là nước có sức căng bề mặt lớn hơn, kết quả là chất lỏng B biến thành một màng mỏng trên bề mặt.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 2.13. Sự chảy loang

A, B – pha lỏng; H – pha hơi

Trong quá trình chảy loang, điểm tiếp xúc T giữa 3 pha A, B, H không đứng yên mà di động theo hướng tăng diện tích tiếp xúc giữa 2 pha A và B (hình 2.13). Dễ dàng nhận thấy rằng điều kiện chảy loang là:

$$\sigma_{AH} > \sigma_{BH} + \sigma_{AB}$$

hoặc
$$S = \sigma_{AH} - \sigma_{BH} - \sigma_{AB} > 0 \qquad (2.30)$$

S trong hệ thức (2.30) được gọi là hệ số chảy loang.

Ví dụ về các chất loang tốt trên bề mặt nước: rượu ROH, axit hữu cơ R-COOH, amin R-NH_2; các chất không chảy loang: dầu vaselin, dầu máy. Hệ số S càng lớn thì tốc độ chảy loang càng lớn. Ví dụ: 1 giọt axit oleic trong 5 giây tạo thành một vòng tròn có bán kính 2 m trên mặt nước. Để làm tăng tốc độ chảy loang của những chất lỏng loang chậm người ta thường thêm rượu vào.

Chất tuyển nổi

Chất tuyển nổi là chất HĐBM khi hấp phụ lên bề mặt các hạt quặng làm thay đổi tính thấm ướt của các hạt này trong nước, nhờ đó người ta có thể tách chúng ra khỏi đất bùn (phương pháp tuyển nổi).

Ví dụ cần làm giàu quặng ZnS từ hỗn hợp quặng thô người ta nghiền hỗn hợp thành bột rồi cho vào nước tạo thành

DIỄN ĐÀN HÓA LÍ - HÓA KEO TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

bùn. Trong bùn các hạt ZnS có tính ưa nước. Khi cho chất HĐBM (chất tuyển nổi) vào, trên bề mặt hạt ZnS sẽ hình thành 1 lớp hấp phụ chất HĐBM mà phần phân cực hướng vào bề mặt, còn phần đuôi hiđrocacbon hướng ra môi trường nước, chính vì vậy hạt quặng trở thành ghét nước, khi sục không khí vào bọt khí được hình thành cuốn theo các hạt ZnS nổi lên và được gạt ra ngoài.

Chất tuyển nổi có thể là gốc cation hoặc gốc anion.

Ví dụ về gốc anion:

– Các cacboxylat: $RCOO^- \ldots H^+$.

– Các sunfonat: $RSO_3^- \ldots H^+$.

– Các mecaptan (thiol): $RS^- \ldots H^+$.

– Các thiocacbonat (xanthat): $R-\underset{\displaystyle R'}{N}-\overset{\displaystyle S}{\overset{\|}{C}}-S^- \ldots H^+$

Ví dụ về gốc cation: các amin: $(N^+R_1R_2R_3R_4) \ldots OH^-$

2.5 Chất tẩy rửa. Sự tạo mixen

Chất tẩy rửa hay xà phòng là chất HĐBM có tác dụng làm sạch bề mặt trong môi trường nước. Tác dụng tẩy rửa của xà phòng bao gồm:

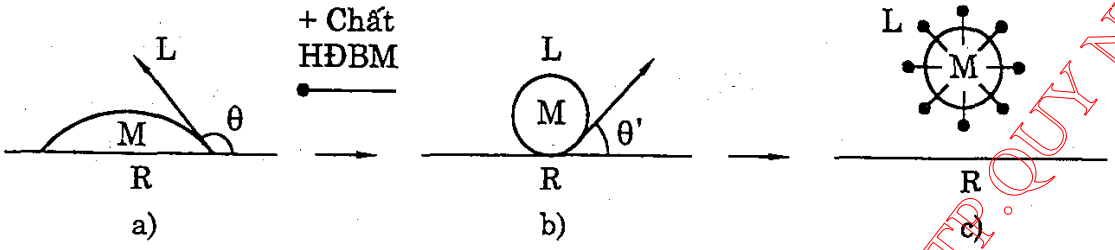
1- Làm cho nước thấm ướt bề mặt.

2- Kéo hạt mỡ ra khỏi bề mặt bằng cách tạo thành mixen ưa nước.

3- Tạo bọt để lôi cuốn mixen.

Các tác dụng này được mô tả trên hình 2.14.

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN



Hình 2.14. Cơ chế tẩy rửa của xà phòng

R – Bề mặt rắn; M – Vết mỡ; L – Nước;
θ – Góc tiếp xúc của nước trên bề mặt R; M' – Hạt mixen.

Hình (a) mô tả hạt mỡ M bám dính bề mặt R. Trong môi trường nước, θ là góc tiếp xúc của nước với bề mặt R. Khi cho xà phòng là chất HĐBM vào nước, sức căng bề mặt của dung dịch giảm, do đó góc tiếp xúc giảm ($\theta' < \theta$) (cách giải thích xem mục chất thấm ướt). Kết quả là hạt mỡ được vo tròn lại (hình b); các phân tử chất HĐBM hấp phụ trên bề mặt hạt mỡ, phần đuôi hiđrocacbon hướng vào trong, đầu phân cực hướng ra ngoài biến giọt mỡ thành hạt mixen ưa nước (hình c); các hạt mixen dễ dàng tách khỏi bề mặt, bị bọt giữ lại không cho tái kết tủa lên bề mặt. Giũ hay dội nước vài lần ta được bề mặt sạch.

Nồng độ tới hạn tạo mixen (NTM)

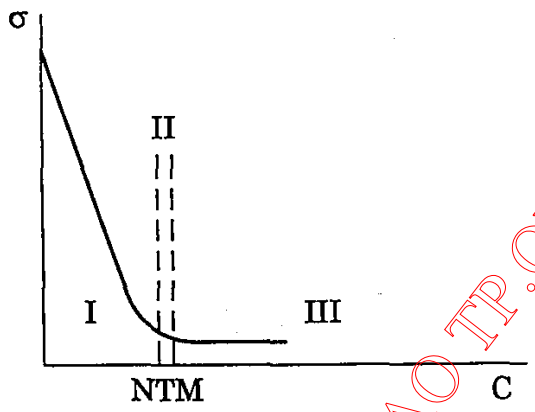
Trong việc tẩy trửa, việc dùng dung dịch xà phòng có nồng độ càng cao càng tốt nhưng chỉ đến một giới hạn, mà nếu vượt quá thì chỉ gây lãng phí chất tẩy rửa. Điều này được giải thích như sau:

Vai trò đầu tiên của xà phòng là làm giảm sức căng bề mặt σ của dung dịch. Sự biến thiên của σ theo nồng độ C của chất HĐBM được biểu diễn trên hình 2.15.

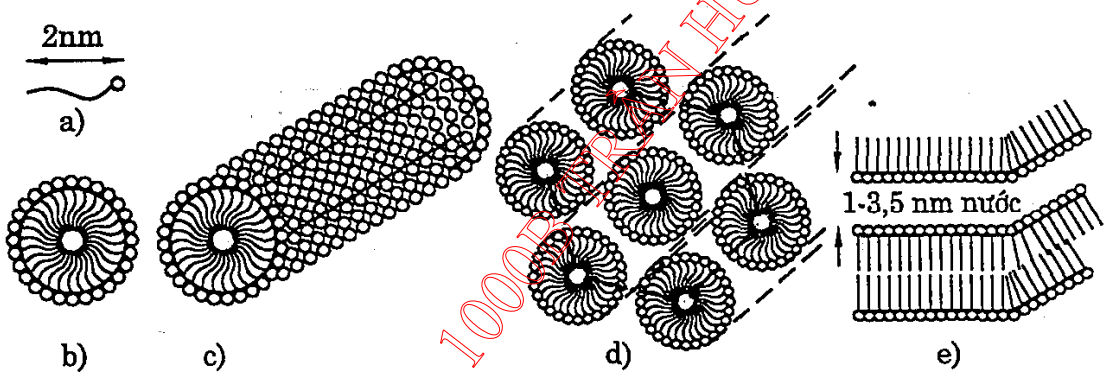
DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA TOÀN TRẦN HƯỚNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Ở vùng nồng độ thấp của chất HĐBM (vùng I), sức căng bề mặt giảm khi nồng độ tăng; ở vùng nồng độ cao (vùng III), σ = const; vùng II ở giữa rất hẹp là vùng NTM.



Hình 2.15. Sự phụ thuộc sức căng bề mặt vào nồng độ chất HĐBM trong dung dịch



Hình 2.16. Sự tạo thành hạt mixen

a- Monome chất HĐBM; b - mixen cầu (50 ÷ 100 monome); c- mixen hình trụ; d- Mixen hình trụ ghép lại theo kiểu lục giác; e - mixen hình tấm.

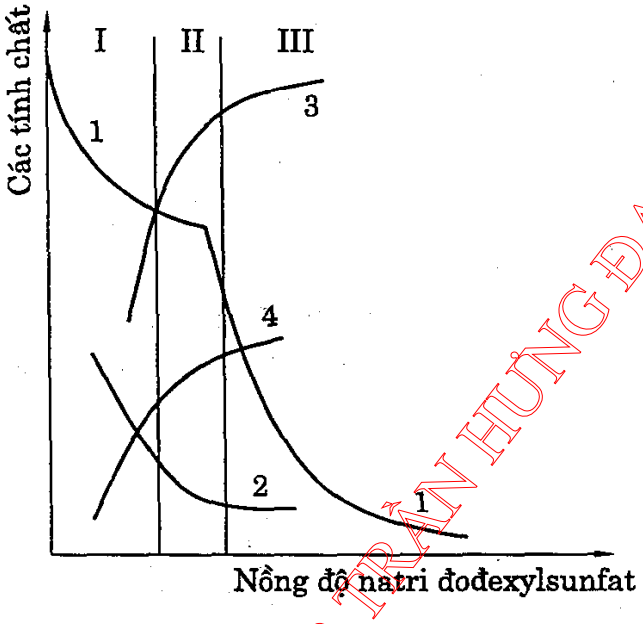
Khi đạt tới NTM, các monome chất HĐBM bắt đầu cụm lại thành hạt mixen như được biểu diễn trên hình (2.16). Tuỳ theo nồng độ các hạt mixen có thể có dạng hình cầu (b), hình trụ (c) hoặc hình tấm (e).

Như vậy, chỉ có trạng thái monome (vùng I) chất HĐBM mới có khả năng làm giảm σ. Khi C > NTM sự tạo thành mixen

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

không ảnh hưởng tới σ. Tại vùng NTM nhiều tính chất khác của dung dịch cũng thay đổi đột ngột (xem hình 2.17).



Hình 2.17. Sự biến đổi các tính chất của dung dịch natri đođexylsunfat theo nồng độ

1- Độ dẫn điện; 2- Sức căng bề mặt; 3- Tính tẩy rửa; 4- Áp suất thẩm thấu

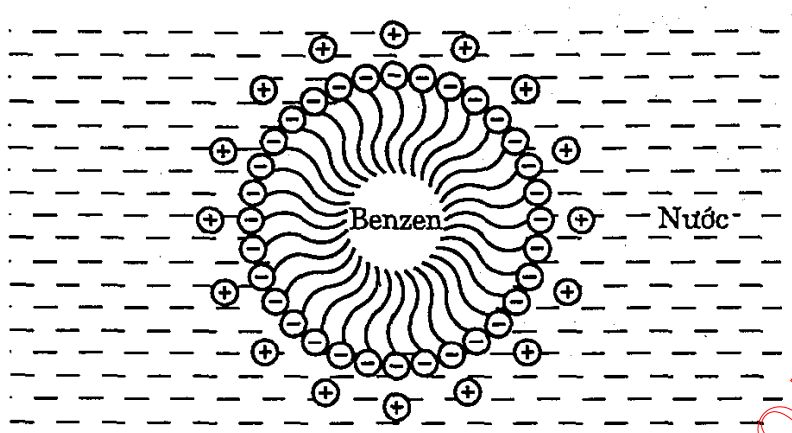
Dựa vào sự thay đổi đột ngột các tính chất này người ta có thể xác định được NTM.

Sự hoà tan keo

Các chất hữu cơ không phân cực như benzen, heptan, dầu hoả v.v... không tan trong nước. Tuy nhiên khi có mặt các chất HĐBM ở nồng độ C > NTM, do sự hình thành mixen của chất HĐBM, các phân tử không phân cực sẽ chui vào mixen trong không gian tạo bởi đuôi không phân cực của chất HĐBM (xem hình 2.18a). Hiện tượng đó gọi là sự hoà tan keo, nó được ứng dụng trong việc trùng hợp cao phân tử trong nhũ tương.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

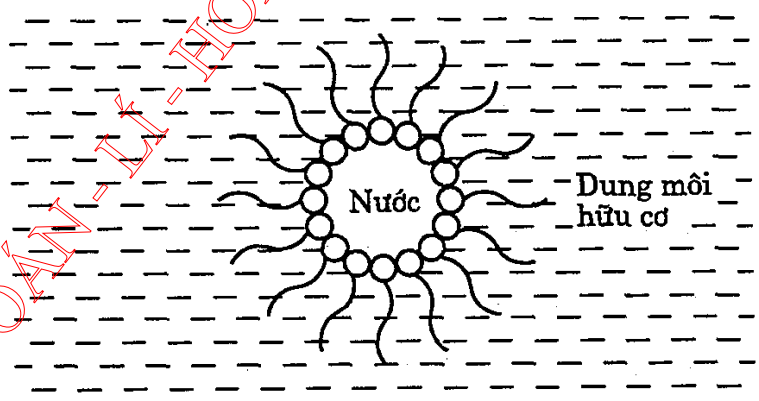
Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 2.18a. Sự hoà tan keo

Benzen trong hạt mixen trong môi trường nước:
⊖ Anion chất HĐBM; ⊕ Cation

Ngược lại, nước cũng có thể hoà tan keo trong dung môi hữu cơ khi có mặt chất HĐBM. Trong trường hợp này nước chui vào trong mixen (gọi là mixen nghịch) trong không gian tạo bởi các đầu phân cực của chất HĐBM, còn phần đuôi không phân cực của chất HĐBM hướng ra ngoài (hình 2.18b). Trường hợp này được gọi là sự hoà tan keo nghịch, có ứng dụng trong công nghệ thực thẩm.



Hình 2.18b. Cấu tạo mixen nghịch

DIỄN ĐÀN TOÁN-LÍ-HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Các loại xà phòng

Xà phòng (chất tẩy rửa) thường là các chất HĐBM lưỡng ái, nghĩa là phân tử gồm phần phân cực và phần không phân cực. Phần phân cực ưa nước thường là các nhóm chức: cacboxy ($-COO^-$), sunfonic ($-RSO_3^-$); phần không phân cực ghét nước thường là mạch parafin thẳng hoặc nhánh (R), vòng benzen... Chất tẩy rửa được chia thành 3 loại sau đây:

a) Xà phòng anion

Xà phòng anion thường là muối của các axit béo, ví dụ:

muối của axit panmitic: $C_{15}H_{31}COO^- \ldots Na^+$.

muối của axit stearic: $C_{17}H_{35}COO^- \ldots Na^+$.

muối của axit oleic: $C_{17}H_{33}COO^- \ldots Na^+$.

thu được bằng cách thuỷ phân chất béo bằng kiềm. Xà phòng anion sản xuất từ dầu mỏ thường là các ankylsunfonat $RSO_3^- \ldots Na^+$ ($R = C_{12} \div C_{20}$), ví dụ:

miristylsunfonat Na: $CH_3(CH_2)_{13}SO_3^- \ldots Na^+$

đođexylbenzensunfonat Na: $C_{12}H_{25}C_6H_4SO_3^- \ldots Na^+$

b) Xà phòng cation

Xà phòng cation thường là các muối amoni bromua bậc 4 ($[N^+R_1R_2R_3R_4]X^-$), ví dụ:

xetyltrimetyl amoni bromua: $C_{16}H_{33}(CH_3)_3N^+ \ldots Br^-$

c) Xà phòng trung tính

Xà phòng trung tính không phân li thành ion trong dung dịch nước, thường là sản phẩm trùng ngưng của etylen oxit với phenol hoặc ancol:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

$$ROH + nCH_2\text{—}CH_2 \longrightarrow R\text{–}(OCH_2\text{–}CH_2)_n\text{–}OH$$

với $n \approx 10 \div 18$; $R = C_6 - C_{12}$.

Ví dụ: octađexylpolietoxyl ancol

$$C_{18}H_{37}(O\text{–}CH_2\text{–}CH_2)_nOH,\ n = 10.$$

Trong việc tẩy rửa cần chọn loại xà phòng thích hợp. Ví dụ đối với đồ vật bằng thuỷ tinh người ta dùng xà phòng anion. Đó là vì bề mặt thuỷ tinh tích điện âm. Khi dùng xà phòng cation, các mixen mỡ hấp phụ cation sẽ tích điện dương và dễ dàng tái kết tủa lên bề mặt.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

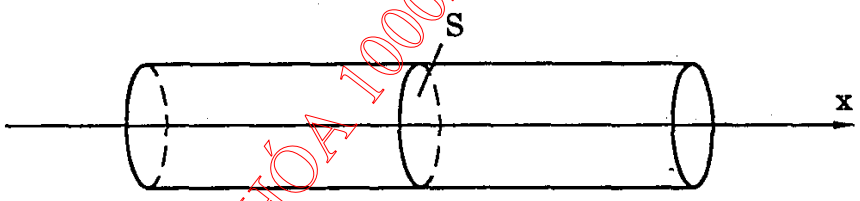
WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Chương 3
Tính chất các hệ keo

3.1 Tính chất động học phân tử

3.1.1 Sự khuếch tán

Nếu trong một hệ (hệ khí, dung dịch phân tử hay dung dịch keo) có sự không đồng nhất về mật độ hạt hay nồng độ thì sẽ có sự di chuyển các hạt từ vùng nồng độ cao tới vùng nồng độ thấp, quá trình *san bằng* nồng độ đó gọi là *sự khuếch tán*.



Hình 3.1. Dòng khuếch tán đi qua tiết diện S

Để cụ thể chúng ta hình dung một ống hình trụ tiết diện S, trong đó nồng độ hạt thay đổi theo trục ống (trục x), C = C(x). Giả thiết trên khoảng cách dx nồng độ thay đổi dc, đạo hàm $\frac{dC}{dx}$ được gọi là gradien nồng độ. Trong điều kiện đó, lượng chất dm đi qua tiết diện S trong thời gian dt bằng:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

$$dm = -DS.\frac{dC}{dx}dt \qquad (3.1)$$

trong đó: D là hệ số khuếch tán. Vì $dm > 0$, $\frac{dC}{dx} < 0$ (c giảm khi x tăng) nên ở vế phải có dấu "–". (Từ 3.1) có thể viết:

$$i = \frac{dm}{Sdt} = -D.\frac{dC}{dx} \qquad (3.2)$$

trong đó i là dòng khuếch tán, đó là lượng chất đi qua một đơn vị diện tích trong đơn vị thời gian. Hai hệ thức (3.1) và (3.2) được gọi là định luật Fik.

Từ (3.2) dễ dàng suy ra đơn vị của D. Trong hệ đơn vị CGS, D có đơn vị cm^2/s. Các khí có hệ số khuếch tán lớn nhất, D được tính theo công thức:

$$D = \frac{1}{3}\lambda\bar{U} \qquad (3.3)$$

trong đó: λ – quãng đường tự do trung bình, còn $\bar{U}$ – tốc độ trung bình của phân tử khí.

Hệ số khuếch tán của các hạt keo bé hơn nhiều, D được tính theo công thức:

$$D = \frac{kT}{B} \qquad (3.4)$$

trong đó: k – hằng số Boltzman, T – nhiệt độ tuyệt đối, B – hệ số ma sát của hạt keo trong môi trường phân tán. Đối với các hạt hình cầu lớn bán kính r trong môi trường có độ nhớt η, ta có $B = 6\pi\eta r$, do đó:

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta r} \qquad (3.5)$$

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Ví dụ 1. Tính hệ số khuếch tán của các hạt son có r = 50 nm trong môi trường nước ở nhiệt độ phòng.

Giải. Nước có độ nhớt $\eta = 10^{-2}$ P (Poise). Thay giá trị trong (3.5) ta có:

$$D = \frac{1,38.10^{-16} \times 300}{6 \times 3,14.10^{-2} \times 50 \times 10^{-7}} = 4,3.10^{-8}\ cm^2/s$$

3.1.2 Áp suất thẩm thấu

Cũng tương tự như dung dịch phân tử, dung dịch keo được đặc trưng bằng áp suất thẩm thấu là áp suất phải đặt lên dung dịch để cho dung môi không đi vào dung dịch qua màng bán thấm.

Đối với dung dịch loãng có nồng độ C, áp suất thẩm thấu π được tính theo phương trình:

$$\pi = CRT \qquad (3.6)$$

So với dung dịch phân tử, dung dịch keo có đặc điểm là nồng độ hạt rất bé, do đó áp suất thẩm thấu cực bé.

Ví dụ 2. Tính áp suất thẩm thấu của dung dịch đường có nồng độ 1 mol/l ở nhiệt độ 30°C.

Giải. Theo hệ thức (3.6) ta có:

$$\pi = CRT = 1.0,082.303 = 24,8\ atm$$

Ví dụ 3. Tính áp suất thẩm thấu của son vàng trong nước có nồng độ 10^{15} hạt/cm^3 ở 30°C (đây là nồng độ lớn nhất) của dung dịch son có thể điều chế được.

Giải. Ta có:

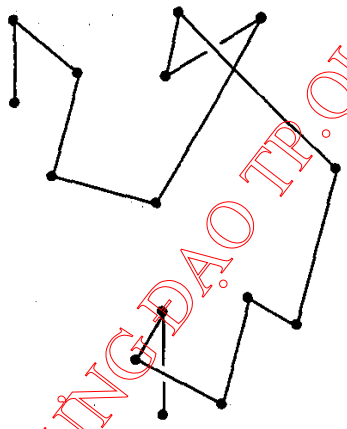
$$C = 10^{15}\ hạt/cm^3 = 10^{18}\ hạt/\ell = 10^{18}/6.10^{23}\ mol/\ell$$

$$\pi = CRT = \frac{10^{18} \times 0,082 \times 303}{6.10^{23}} = 4,1.10^{-5}\ atm$$

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

3.1.3 Chuyển động Brao

Chuyển động Brao được mô tả trên hình 3.2. Đó là sự chuyển động hỗn loạn của các hạt keo do kết quả va chạm với các phân tử dung môi. Đối với hạt lớn, sự va chạm với các phân tử dung môi có thể coi là đồng đều ở mọi phía, do đó không có chuyển động Brao. Chỉ đối với hạt bé, khi xung lượng mà hạt nhận được do va chạm từ một phía không cân bằng với xung lượng nhận được từ phía đối diện thì hạt mới chuyển động.



Hình 3.2. Hình chiếu đường đi của một hạt trong chuyển động Brao

Các điểm trên kí hiệu vị trí hạt ở các thời điểm khác nhau

Hình 3.2 là hình chiếu của đường đi của một hạt lên trang giấy. Nếu ta lại chiếu hình này lên một đường thẳng nào đó trên tờ giấy ta được chuyển động Brao trên một trục. Nếu lấy trung bình cộng các hình chiếu tương tự của sự chuyển động của hạt trong thời gian t thì kết quả sẽ bằng không, vì độ dời trung bình về phía trái bằng độ dời trung bình về phía phải. Để đặc trưng cho sự chuyển dời của hạt trong thời gian t xác định, người ta bình phương các hình chiếu, sau đó lấy trung bình. Đại lượng thu được gọi là độ dời bình phương trung bình Δ^2 trong thời gian t. Đại lượng $\overline{\Delta} = \sqrt{\frac{\Delta_1^2 + \Delta_2^2 + \Delta_3^2 + ... + \Delta_n^2}{n}}$ (căn bình phương trung bình) đặc trưng hoặc cho sự chuyển dời của hạt trong thời gian t.

DIỄN ĐÀN TOÁN-LÍ-HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

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

$$\Delta = \sqrt{2Dt} \qquad (3.7)$$

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

3.1.4 Sự sa lắng

Sa lắng là sự kết tủa của các hạt keo tương đối lớn dưới ảnh hưởng của trọng trường.

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

$$mg = BU \qquad (3.8)$$

Đối với hạt hình cầu ta có:

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 (d - d_0) \qquad (3.9)$$

(d và d_0 tương ứng là khối lượng riêng của hạt và của môi trường)

và $$B = 6\pi\eta r \qquad (3.10)$$

(η là độ nhớt của môi trường).

Từ (3.8) và (3.10) suy ra:

$$U = \frac{2}{9}\frac{r^2}{\eta}(d - d_0)g \qquad (3.11)$$

Nếu $d < d_0$ hạt sẽ nổi lên; nếu $d > d_0$ hạt sẽ chìm xuống (sa lắng). Từ (3.11) ta rút ra:

$$r = \sqrt{\frac{9\eta U}{2(d - d_0)g}} \qquad (3.12)$$

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ HÓA 100OB TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Hệ thức (3.12) là cơ sở của phương pháp phân tích sa lắng – xác định sự phân bố kích thước hạt của một hệ huyền phù đa phân tán. Nguyên tắc của phương pháp như sau:

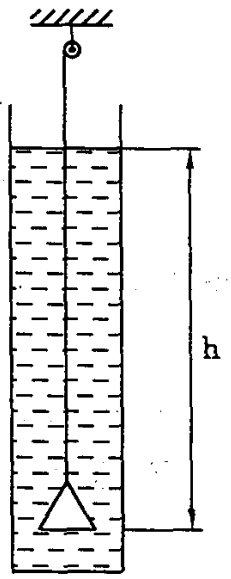
Chuẩn bị một huyền phù có nồng độ xác định cho vào một ống đong hình trụ, trong đó treo một đĩa cân ở độ sâu h so với mặt thoáng. Nếu t là thời gian cần thiết để hạt có bán kính r_t đi hết đoạn đường h thì tốc độ sa lắng của hạt là $U = \frac{h}{t}$, thay vào (3.12) ta có:

$$r_t = \sqrt{\frac{9\eta}{2(d-d_0)g}\cdot\frac{h}{t}} \qquad (3.13)$$

Như vậy, hạt càng lớn thì thời gian sa lắng càng bé. Tại thời điểm t tất cả các hạt có bán kính $r \geq r_t$ đều đã sa lắng lên đĩa, còn các hạt có bán kính $r < r_t$ chỉ mới sa lắng một phần. Kí hiệu S_m là đại lượng sa lắng cực đại (tổng khối lượng huyền phù có trong cột dung dịch hình trụ mà đáy là đĩa cân), K là khối lượng hạt đã sa lắng có $r \geq r_t$, L là khối lượng hạt đã sa lắng có $r < r_t$ ở thời điểm t. Tỷ số:

$$Q(r) = \frac{K}{S_m} \qquad (3.14)$$

được gọi là *hàm phân bố tích phân*, đó là khối lượng hạt có bán kính $r \geq r_t$ trong một đơn vị khối lượng của pha phân tán.



Hình 3.3. Sơ đồ dụng cụ phân tích sa lắng

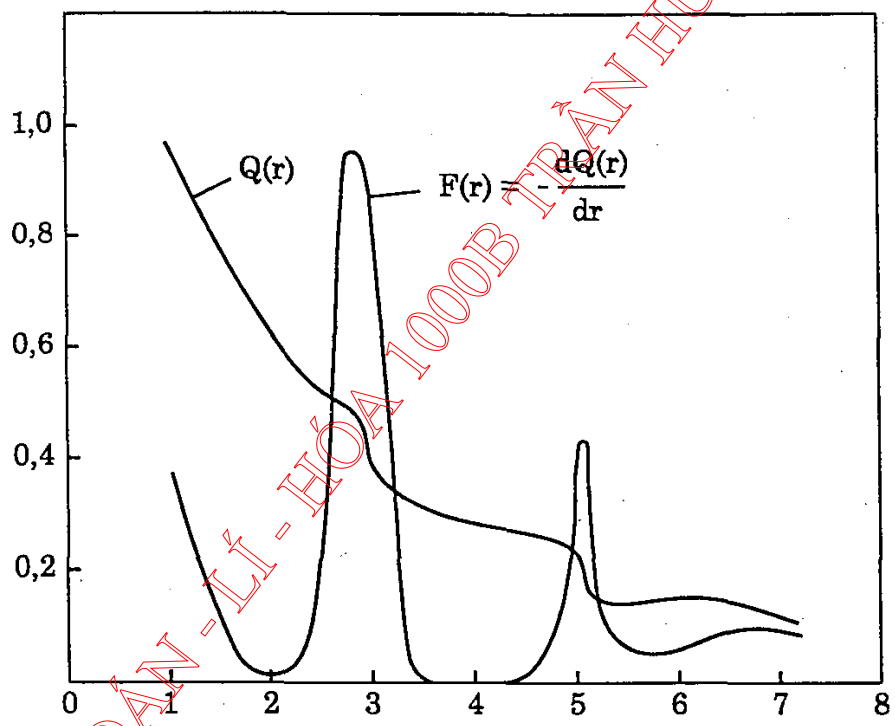
DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Người ta còn gọi *hàm phân bố vi phân* F(r) là hàm mà tích F(r)dr là khối lượng hạt có bán kính từ r đến r + dr trong một đơn vị khối lượng pha phân tán.

Từ định nghĩa trên ta có: $\int_0^\infty F(r)dr = 1$

$$Q(r) = \int_r^\infty F(r)dr = \int_0^\infty F(r)dr - \int_0^r F(r)dr = 1 - \int_0^r F(r)dr$$

$$\frac{dQ(r)}{dr} = -F(r) \qquad (3.15)$$



Hình 3.4. Đường phân bố tích phân Q(r) và vi phân $F(r) = -\frac{dQ(r)}{dr}$ của huyền phù oxit nhôm Al_2O_3 trong nước

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Để làm ví dụ trên hình (3.4) trình bày các đường phân bố tích phân Q(r) và vi phân F(r) của bột Al_2O_3. Có thể nhận thấy các hạt có r = 2,2 ÷ 2,9 μ chiếm tỷ lệ khá lớn (khoảng 60%), các hạt có r = 4,2 ÷ 5,2 μ chiếm tỷ lệ ít hơn (khoảng 6%). Các hạt có r < 1,8 μ chiếm tỷ lệ cũng cao nhưng khó xác định chính xác và nó đòi hỏi thời gian sa lắng rất lâu.

Phương pháp phân tích sa lắng áp dụng đối với các hệ có cỡ hạt r = 5 ÷ 100 μ. Các hạt có r < 5 μ có khả năng khuếch tán mạnh chống lại sự sa lắng. Kết quả là trong dung dịch thiết lập một cân bằng khuếch tán – sa lắng.

3.1.5 Cân bằng khuếch tán – sa lắng

Cân bằng khuếch tán – sa lắng xảy ra khi dòng khuếch tán i_k bằng dòng sa lắng i_S (số hạt đi qua tiết diện 1 cm^2 trong 1 giây:

$$i_S = i_k \qquad (3.16)$$

Từ hệ thức này có thể chứng minh được hệ thức sau đây:

$$\frac{C_h}{C_0} = e^{-mgh/kT} \qquad (3.17)$$

trong đó: C_h và C_0 là nồng độ hạt ở độ cao h và h = 0;

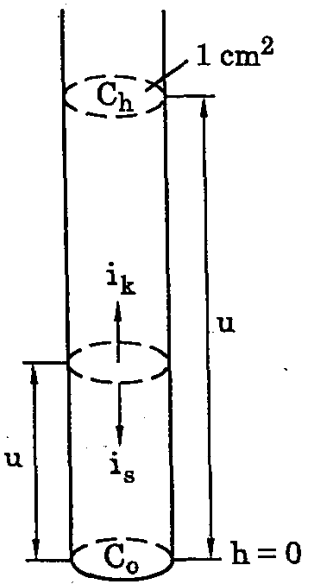
m – khối lượng hạt;

g – gia tốc trọng trường;

k – hằng số Bonzơman;

T – nhiệt độ tuyệt đối.

(Xem hình 3.5).



Hình 3.5. Trạng thái cân bằng khuếch tán – sa lắng, $i_k = i_s$

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 10003 TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUYNHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Hệ thức (3.17) thể hiện quy luật phân bố mật độ hạt theo độ cao trong cân bằng khuếch tán – sa lắng.

Ví dụ 1. Tính độ cao h mà tại đó nồng độ oxi trong khí quyển giảm 2 lần so với mặt đất.

Giải. Từ (3.17) ta có:

$$h = \frac{kT}{mg}.\ln\frac{C_0}{C_h} \qquad (3.18)$$

Thay $\frac{C_0}{C_h} = 2$, T = 298 K, $k = 1{,}38.10^{-16}$ ec.K^{-1}, $m = \frac{32}{6.10^{23}}$, g = 980 cm.s^{-2} vào (3.18) ta tính được h = 5,4 km.

Ví dụ 2. Tính độ cao để cho nồng độ các hạt son vàng có bán kính 4,15 nm trong dung dịch giảm đi 2 lần.

Giải. Khối lượng của hạt son vàng (khối lượng riêng 19,3 g/cm^3)

$$m = \frac{4}{3}\pi r^3 d = \frac{4}{3} \times 3{,}14 \times (4{,}15.10^{-7}\ \text{cm})^3 \times 19{,}3\ \text{g/cm}^3$$

$$= 5{,}7.10^{-18}\ \text{g}.$$

Thay các giá trị hằng số vào (3.18), ta được:

$$h = \frac{(1{,}38.10^{-16}\ \text{ec.K}^{-1})(298\ \text{K})\ln 2}{(5{,}7.10^{-18}\ \text{g})(980\ \text{cm/s}^2)} = 5\ \text{cm}$$

Máy siêu li tâm

Ngoài trọng trường của trái đất thì lực li tâm cũng được sử dụng để gây ra sự sa lắng. Dumanski (1912) là người đầu tiên dùng trường li tâm để nghiên cứu sự sa lắng, sau đó Svedberg (1923) đã chế ra máy siêu li tâm với gia tốc cao hơn.

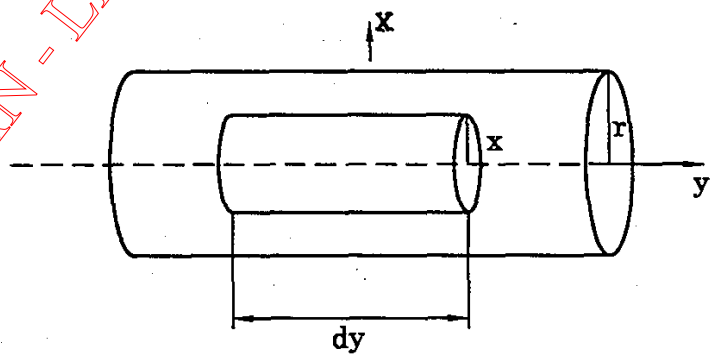
DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Các máy siêu li tâm hiện đại đạt được tốc độ quay cỡ 1000 vòng/giây, tạo ra gia tốc gấp hàng trăm lần so với gia tốc của trọng trường. Với gia tốc này có thể làm sa lắng các chất cao phân tử trong dung dịch với tốc độ đo được. Máy siêu li tâm cũng có thể dùng để nghiên cứu cân bằng sa lắng, trường hợp này đòi hỏi gia tốc bé hơn ứng với tốc độ quay cỡ 100 vòng/giây. Máy siêu li tâm được sử dụng rộng rãi trong nghiên cứu các đối tượng sinh học.

3.1.6 Độ nhớt

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

Giả thiết có một chất lỏng chảy trong ống hình trụ bán kính r theo hướng trục y (hình 3.6). Tốc độ chảy là một hàm của x, U = U(x) (x là khoảng cách tính từ trục y và thẳng góc với y), $U = U_{max}$ khi x = 0 và U = 0 khi x = r, đó là điều kiện của chế độ chảy tầng.



Hình 3.6. Sự chảy của chất lỏng trong ống hình trụ

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Theo định luật Newton ta có: $f = \eta S \frac{dU}{dx}$ (3.19)

trong đó: f – lực ma sát; S – diện tích tiếp xúc giữa 2 lớp ma sát; $\frac{dU}{dx}$ – gradien tốc độ theo hướng x thẳng góc với trục y; η – hệ số tỷ lệ được gọi là độ nhớt.

Từ (3.19) có thể tính được thể tích chất lỏng Q chảy ra khỏi ống trong 1 giây:

$$Q = \frac{P\pi r^4}{8\ell\eta} \quad (3.20)$$

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

Nhớt kế Ostwald. Từ (3.20) có thể tính được thời gian t cần thiết để một thể tích xác định V của chất lỏng chảy ra khỏi ống. Ta có Qt = V, suy ra:

$$t = V.\frac{8\ell\eta}{P\pi r^4} \quad (3.21)$$

Từ (3.21) ta thấy thời gian chảy tỷ lệ thuận với độ nhớt của chất lỏng, đó là cơ sở lí thuyết của phương pháp đo độ nhớt bằng nhớt kế Ostwald.

Đơn vị của độ nhớt

Đơn vị của độ nhớt có thể suy ra từ hệ thức (3.19).

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

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

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

$$1\ P\ell = 1N.s.m^{-2} = 1\ Pa.s \qquad (Pa - Pascal)$$

Trong hệ đơn vị CGS, η có thứ nguyên $dyn.s.cm^{-2}$ gọi là Poa (Poise), kí hiệu P: $1P = 1\ dyn.s.cm^{-2} = g.cm^{-1}.s^{-1} = \frac{1}{10}\ P\ell = \frac{1}{10}\ Pa.s$.

Độ nhớt trong hệ thức (3.19) là độ nhớt động lực (dynamic viscosity). Nếu chia độ nhớt động lực cho khối lượng riêng của chất lỏng ta được độ nhớt động học. Thứ nguyên của độ nhớt động học là $m^2.s^{-1}$. Đơn vị của độ nhớt động học là Stốc (St). $1\ st = 10^{-4}\ m^2/s$.

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

3.2 Tính chất quang học

3.2.1 Sự phân tán ánh sáng

Một tính chất đặc trưng của các hệ keo không dẫn điện là khả năng phân tán ánh sáng mạnh, tính chất này được Tindal phát hiện năm 1869 gọi là hiện tượng Tindal. Hiện tượng được giải thích như sau:

Khi chiếu sáng một môi trường vật chất, trường điện từ của ánh sáng làm phân cực hoá các nguyên tử và phân tử của môi trường. Sự phân cực hoá xảy ra với tần số bằng tần số ánh sáng đi tới, và các nguyên tử và phân tử tự nó trở thành nguồn phát sáng là ánh sáng phân tán. Trong môi trường đồng thể, ví dụ tinh thể lý tưởng, sự phân tán ánh sáng như nhau ở

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

mọi điểm, do đó theo nguyên lý Huyghen, sự giao thoa làm tắt thành phần biên, và tia sáng đi qua vật thể không bị phân tán (vật trong suốt).

Nếu môi trường không đồng nhất, sự phân cực ở các vi vùng không giống nhau, sự giao thoa không làm tắt hoàn toàn thành phần biên, ánh sáng được phân tán theo mọi phía.

Tính phân cực của vật chất được đặc trưng bằng độ thấm điện môi ε, còn độ thấm điện môi liên hệ với chỉ số khúc xạ n của vật chất bởi hệ thức:

$$\varepsilon = n^2 \qquad (3.22)$$

Do vậy, mọi sự không đồng nhất đối với ε hoặc n đều gây ra sự phân tán ánh sáng (ánh sáng mờ đục).

Lý thuyết định lượng đầu tiên về sự phân tán ánh sáng trong môi trường đục được Raylây (Rayleigh) xây dựng năm 1871.

Theo lý thuyết Raylây cường độ ánh sáng phân tán của một đơn vị thể tích dung dịch loãng chứa c hạt hình cầu có kích thước nhỏ so với độ dài sóng của tia tới là:

$$I_{pt} = 24\pi^3 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2}\right]^2 \frac{cV^2}{\lambda^4} I_0 \qquad (3.23)$$

trong đó: n_1 và n_2 – chiết suất của pha phân tán và môi trường phân tán;

c – nồng độ hạt;

V – thể tích một hạt;

λ – độ dài sóng của ánh sáng tới;

I_0 – cường độ ánh sáng của tia tới.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Hệ thức (3.23) áp dụng được cho những hạt không dẫn điện có kích thước $< \frac{\lambda}{10}$, nghĩa là $< 40 \div 50$ mμ khi chiếu bởi ánh sáng trắng. Khi kích thước hạt lớn hơn λ, sự phân tán ánh sáng chuyển thành sự phản xạ ánh sáng. Từ phương trình (3.23) có thể nêu những nhận xét sau đây:

1- I_{pt} tỷ lệ thuận với nồng độ hạt c.

2- I_{pt} tỷ lệ với bình phương thể tích hạt V^2 trong phạm vi áp dụng của phương trình Raylây.

3- I_{pt} tỷ lệ với $\frac{1}{\lambda^4}$, có nghĩa là sóng càng ngắn càng phân tán mạnh.

Vì vậy, khi chiếu một luồng ánh sáng trắng vào một dung dịch keo thì khi nhìn thẳng góc với tia tới ta thấy dung dịch có màu xanh (sóng ngắn bị phản xạ), còn nhìn ngược chiều tia tới ta thấy dung dịch có màu đỏ (sóng dài ít bị phản xạ). Khi xây dựng lí thuyết về sự phân tán ánh sáng, mục đích của Raylây chính là nhằm giải thích màu xanh của bầu trời. Khác với các dung dịch keo, sự không đồng nhất của khí quyển (dẫn đến sự phân tán ánh sáng) là do hiện tượng thăng giáng của mật độ khí quyển. Một trong những ứng dụng của hiện tượng này là người ta dùng đèn đỏ để báo hiệu nguy hiểm (khả năng xuyên qua sương mù của ánh sáng đỏ tốt).

3.2.2 Sự hấp thụ ánh sáng

Đối với các hạt dẫn điện, ví dụ ion kim loại, khi bị chiếu sáng từ trường biến thiên của sóng ánh sáng làm xuất hiện một sức điện động cảm ứng, do đó trong hạt xuất hiện dòng điện

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

xoay chiều với tần số của sóng điện từ, kết quả là điện năng biến thành nhiệt, đó là sự hấp thụ ánh sáng. Điều này giải thích vì sao ánh sáng không xuyên qua được các kim loại.

Sự hấp thụ ánh sáng tuân theo định luật Lambert – Beer thể hiện bởi hệ thức:

$$\frac{I}{I_o} = e^{-kc\ell} \qquad (3.24)$$

hoặc $$\ln\frac{I}{I_o} = -kc\ell \qquad (3.25)$$

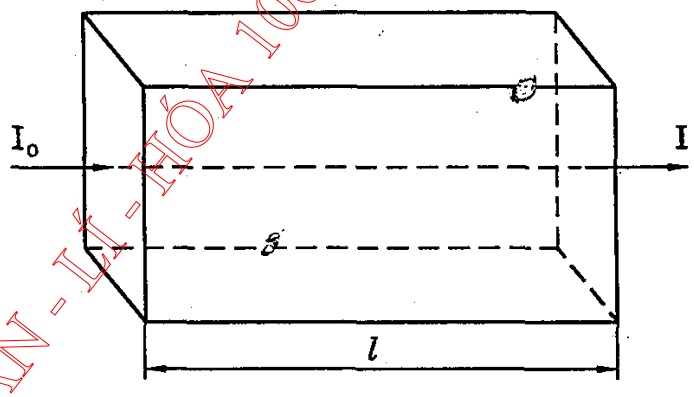
trong đó: I – Cường độ ánh sáng đi qua dung dịch;

I_0 – Cường độ ánh sáng tới;

k – Hệ số hấp thụ;

c – Nồng độ chất hấp thụ (mol/l);

ℓ – Chiều dày lớp dung dịch.



Hình 3.7. Sự hấp thụ ánh sáng bởi dung dịch

Tỷ số $T = \frac{I}{I_o}$ được gọi là độ đi qua.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

WWW.DAYKEMQUYNHON.UCOZ.COM WWW.FACEBOOK.COM/DAYKEM.QUYNHON

Còn $\lg\frac{1}{T} = \lg\frac{I_o}{I} = D$ được gọi là mật độ quang.

Định luật Lambe - Bia được thiết lập cho dung dịch đồng thể nhưng có thể áp dụng cho dung dịch keo có nồng độ loãng và độ phân tán cao.

3.2.3 Kính siêu vi

Hạt keo không nhìn thấy qua kính hiển vi thường, vì kích thước hạt nhỏ hơn khả năng phân giải d của kính. Theo Hemhon và Abbe:

$$d = \frac{\lambda}{2n.\sin\frac{\alpha}{2}} \qquad (3.26)$$

trong đó: λ – Độ dài sóng ánh sáng được sử dụng;

n – Chiết suất của môi trường;

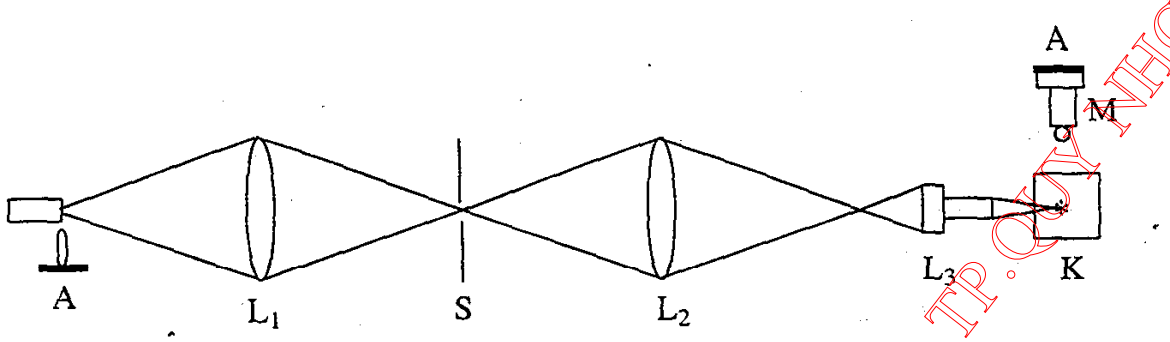
α – Khẩu độ tức góc tạo thành bởi 2 tia biên từ đối tượng khảo sát đến vật kính.

Nếu dùng ánh sáng thường ($\lambda = 400 \div 700$ mμ) thì có thể đạt được độ phân giải 0,2 μ. Nếu dùng ánh sáng tử ngoại có thể tăng độ phân giải đến 0,1 μ (10^{-5} cm) là giới hạn trên của các hạt keo.

Để có thể nhìn thấy hạt keo, năm 1903 Zieđentopf và Zigmondi đã chế ra kính siêu vi làm việc theo nguyên lí sau đây. Người ta chiếu một tia sáng đi qua dung dịch keo và dùng kính hiển vi thường quan sát hạt keo từ hướng thẳng góc với tia tới (xem hình 3.8). Như vậy người ta quan sát thấy hạt keo là những chấm sáng trên nền tối. Nhờ đó có thể phát hiện sự có mặt của hạt keo và theo dõi sự chuyển động của chúng.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 3.8. Sơ đồ về nguyên lí hoạt động của kính siêu vi

A – Đèn hồ quang; L_1, L_2, L_3 – Hệ thống kính quang học;
K – Cuvet đựng dung dịch keo; M – Kính hiển vi thường; S – Khe

Khi dùng kính siêu vi để quan sát các son kim loại có thể đạt được độ phân giải 0,005 μ, nghĩa là hơn 2 cấp so với kính hiển vi thường. Tuy nhiên đối với các son phi kim thì độ phân giải không vượt quá 0,1 μ, do đó phương pháp siêu vi không dùng được cho các dung dịch cao phân tử và các đối tượng sinh học.

Để có thể quan sát được các hạt rất nhỏ người ta dùng kính hiển vi electron. Khi chiếu chùm electron với độ dài sóng 0,02 ÷ 0,05 Å vào vật khảo sát, độ phóng đại đạt đến 10^5 lần, độ phân giải có thể đạt 5 ÷ 10 Å.

3.3 Tính chất điện

3.3.1 Cấu tạo của hạt keo

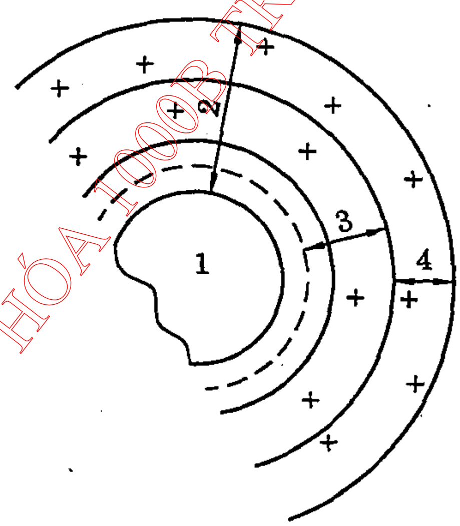
Giả thiết ta thực hiện phản ứng kết tủa:

$$AgNO_3 + KI \longrightarrow AgI\downarrow + KNO_3$$

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

AgI sẽ kết tủa dưới dạng các hạt keo. Nếu trong dung dịch thừa KI các onion I^- sẽ hấp phụ lên bề mặt hạt keo (ưu tiên hấp phụ các ion là thành phần của hạt keo), làm cho bề mặt hạt keo tích điện âm, ta gọi ion I^- trong trường hợp này là ion quyết định thế hiệu. Nhưng hạt keo phải đảm bảo tính trung hoà điện, nên phía ngoài lớp I^- sẽ có một lớp ion dương bù trừ điện tích gọi là lớp ion nghịch, đó là ion K^+. Lớp này được chia thành hai phần, một phần gắn chặt với lớp I^- được gọi là lớp hấp phụ, còn một phần gắn lỏng lẻo hơn ở ngoài cùng gọi là lớp khuếch tán. Cả hai lớp ion âm (I^-) và ion dương (K^+) tạo thành lớp điện kép trên bề mặt hạt keo. Cấu tạo của hạt keo âm AgI trong trường hợp dư KI trong dung dịch được biểu diễn trên hình (3.9).



Hình 3.9. Cấu tạo của hạt keo

1. Nhân; 2. Lớp điện kép; 3. Lớp trong; 4. Lớp khuếch tán

Cấu tạo hạt keo AgI trong trường hợp này cũng có thể biểu diễn bằng công thức sau đây:

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

$$[(mAgI)\ nI^-\ (n-x)]\ x\ K^+$$

Trong trường hợp dư $AgNO_3$ hạt keo AgI sẽ tích điện dương do hấp phụ ion Ag^+.

Tương tự như trên, khi thực hiện phản ứng:

$$FeCl_3 + 3NaOH \longrightarrow Fe(OH)_3\downarrow + 3NaCl$$

$Fe(OH)_3$ kết tủa dưới dạng các hạt keo dương có công thức sau:

$$[(mFe(OH)_3)\ nFe^{3+},\ 3(n-x)\ Cl^-]\ 3x\ Cl^-$$

Trong cả 2 trường hợp, hạt keo bao gồm nhân và lớp điện kép được gọi là mixen.

Một số ví dụ:

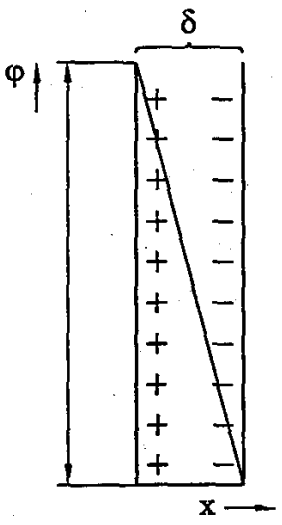
Hạt keo âm: H_2SiO_3, As_2S_3, CuS, PbS, CdS, son Au, Ag, Pt...

Hạt keo dương: $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

3.3.2 Cấu tạo lớp điện kép

a) Mô hình Hemhon (Helmholtz)

Theo mô hình này, lớp điện kép được cấu tạo giống như một tụ điện phẳng gồm 2 lớp điện tích trái dấu nhau q_+ và q_- cách xa nhau một khoảng bằng 2 lần bán kính ion. Lớp điện tích bề mặt là lớp ion quyết định thế hiệu (ví dụ Fe^{3+}



Hình 3.10. Lớp điện kép và bước nhảy điện thế theo mô hình Hemhon

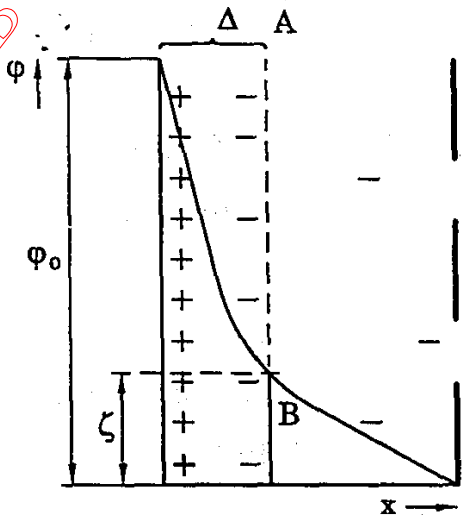
DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 1000 BÙI TRÀI HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

trong trường hợp keo $Fe(OH)_3$), còn lớp điện tích trái dấu nằm trong dung dịch là lớp ion nghịch (ion Cl^- trong ví dụ trên). Thế hiệu của lớp điện kép giảm rất nhanh theo đường thẳng như được biểu diễn trên hình 3.10.

Mô hình Hemhon không phù hợp với thực tế vì không xét đến sự phân bố khuếch tán của các ion nghịch.

b) Mô hình Gouy – Chapman

Theo mô hình này các ion nghịch được phân bố khuếch tán trong lớp điện kép. do ảnh hưởng của chuyển động nhiệt, các ion nghịch không tập trung trên một mặt phẳng và nồng độ của chúng giảm dần từ bề mặt ra ngoài thể tích dung dịch. Vì vậy, đường biểu diễn thế $\varphi(x)$ (x – khoảng cách từ bề mặt) không phải là đường thẳng mà là đường cong (hình 3.11). Khi hạt keo chuyển động trong dung dịch, một số lớp chất lỏng bám dính vào bề mặt và chuyển động theo. Vì vậy bề mặt trượt AB không phải là bề mặt chất rắn mà ở cách xa bề mặt một khoảng Δ. Mặc dầu người ta không xác định được Δ một cách chính xác, nhưng trong mọi trường hợp $\Delta > \delta$ trong mô hình Hemhon. Giá trị thế ζ (dzeta) của hạt keo tính từ bề mặt trượt AB so với thế trong



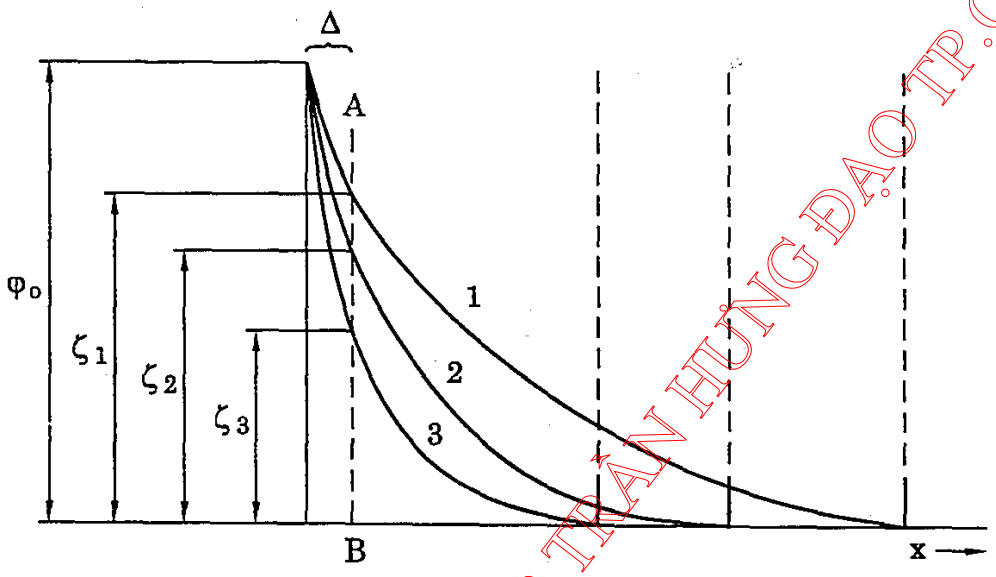
Hình 3.11. Lớp điện kép và bước nhảy điện thế theo mô hình Gouy – Chapman

AB – Bề mặt trượt; φ_0 – Thế điện hoá; ζ – Thế điện động học.

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

dung dịch ($\varphi = 0$) được gọi là thế điện động học hay thế dzeta. Chính thế ζ gây ra các hiện tượng điện động học (mục tiếp theo). Một đặc điểm của thế ξ là nó giảm khi tăng nồng độ chất điện li, người ta nói khi tăng nồng độ chất điện li lớp kép bị co lại (xem hình 3.12).



Hình 3.12. Ảnh hưởng của nồng độ chất điện li đến bề dày của lớp điện kép và thế ζ (nồng độ chất điện li tăng từ đường 1 đến đường 3)

c) Mô hình Stec (Stern)

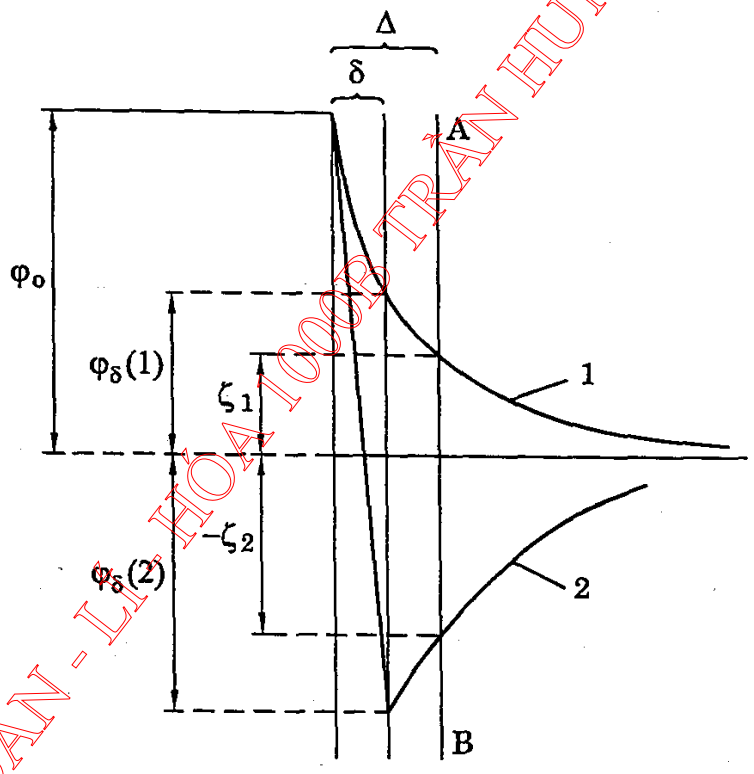
Trong mô hình Gouy Chapman chấp nhận lực tương tác giữa các ion nghịch hấp phụ trên bề mặt có bản chất tĩnh điện. Stern đã bổ sung thêm, cho rằng bên cạnh lực tĩnh điện (tương tác âm dương) còn có lực hấp phụ (tương tác phân tử).

Do lực hấp phụ chỉ tác dụng ở khoảng cách ngắn, do đó lớp hấp phụ có bề dày $\delta < \Delta$ (xem hình 3.13). Nếu lực hấp phụ yếu thì thế bề mặt được biểu diễn bởi đường 1, thế hạ từ φ_0 đến φ_δ (1) trong lớp hấp phụ, rồi hạ đến ζ_1 tại bề mặt trượt AB và hạ đến $\varphi = 0$ trong thể tích.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÝ - HÓA 10 10B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

Nếu lực hấp phụ mạnh, số ion nghịch trong lớp hấp phụ có thể vượt quá số lượng so với yêu cầu trung hoà bề mặt, khi đó xảy ra sự đổi dấu điện tích bề mặt, thế hạ từ φ_0 đến $-\varphi_\delta$ (2). Nhưng hạt keo phải được trung hoà về điện, do đó lớp ion nghịch tiếp theo phải cùng dấu với các ion quyết định thế hiệu lúc đầu, đường biểu diễn thế 2 cắt bề mặt trượt AB tại $-\zeta_2$ rồi tiến đến giá trị $\varphi = 0$ trong thể tích.



Hình 3.13. Biến thiên thế hiệu theo khoảng cách x

1– Bề mặt không đổi dấu; 2– Bề mặt đổi dấu điện tích;
δ – Lớp hấp phụ ion nghịch; AB – Bề mặt trượt; φ_0 – Thế điện hoá;
$\varphi_\delta(1)$, $\varphi_\delta(2)$ – Thế Hemhon; ζ_1; ζ_2 – Thế điện động học

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ, HÓA 10000 TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON

3.3.3 Các hiện tượng điện động học

Hiện tượng điện động học là hiện tượng khi điện trường có tác dụng làm dịch chuyển pha phân tán hoặc môi trường phân tán, hoặc ngược lại, sự dịch chuyển của một trong hai pha làm xuất hiện sức điện động. Có 4 hiện tượng điện động học được nghiên cứu kĩ.

a) Điện di

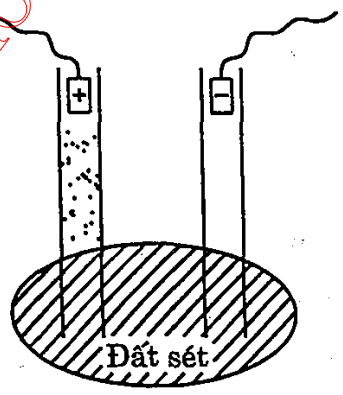
Điện di là sự dịch chuyển của các hạt keo tích điện dưới tác dụng của điện trường về phía điện cực trái dấu.

Thí nghiệm

Cắm hai ống thuỷ tinh lên một tảng đất sét, đổ nước vào hai ống, gài điện cực vào và cho dòng điện một chiều chạy qua. Một lúc sau ta thấy ống cực dương trở nên đục, còn ống cực âm vẫn trong (hình 3.14).

Giải thích

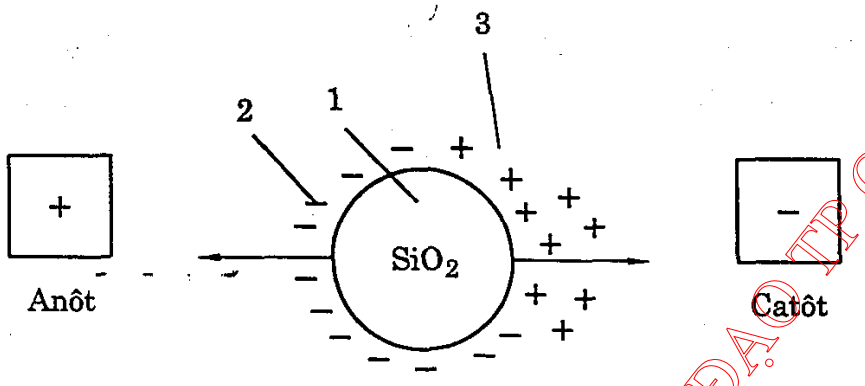
Các hạt keo đất sét tích điện âm, vì vậy trong điện trường nó dịch chuyển đến cực dương.



Hình 3.14. Sơ đồ thí nghiệm điện di

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 3.15. Sơ đồ giải thích hiện tượng điện di

1-Hạt keo đất sét; 2- Lớp ion quyết định thế hiệu; 3- Lớp ion nghịch.

Ứng dụng

Phương pháp điện di được ứng dụng để phủ một lớp mỏng các hạt keo lên bề mặt vật liệu dẫn điện, ví dụ phủ một lớp oxit kim loại kiềm thổ lên dây đốt hoặc lên catôt của bóng đèn điện tử hoặc phủ một lớp mỏng cao su lên bề mặt kim loại, vì mủ cao su (latếch) là những hạt keo âm.

b) Điện thẩm

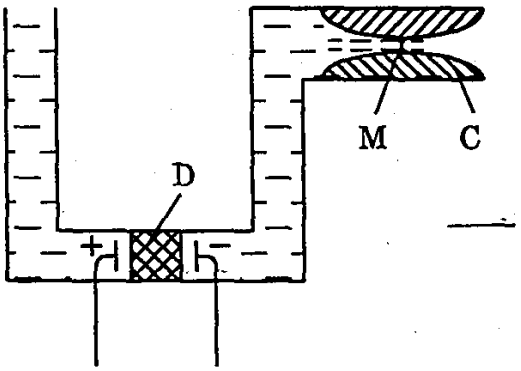
Điện thẩm là hiện tượng nước đi qua mao quản hoặc màng xốp đưới tác dụng của điện trường.

Thí nghiệm: (Hình 3.16).

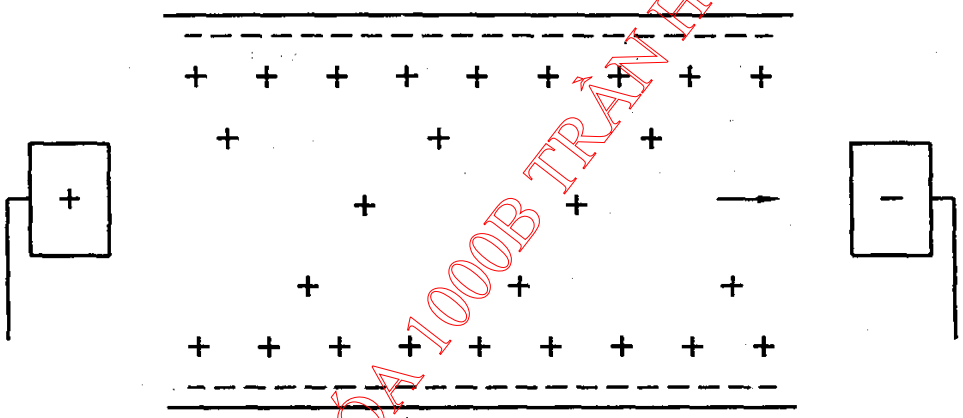
Một ống chữ U được ngăn đôi bởi một màng xốp D mà hai bên đặt hai điện cực. Khi đặt một thế hiệu giữa hai điện cực, nước sẽ đi qua màng xốp, lượng nước đi qua có thể xác định qua sự dịch chuyển của ngấn nước M trong ống mao quản C, nó tỷ lệ với cường độ dòng điện và không phụ thuộc diện tích hoặc chiều dày của màng xốp.

DIỄN ĐÀN TOÁN LÍ - HÓA 100% TRẦN HƯNG ĐẠO TP. QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON



Hình 3.16. Sơ đồ thí nghiệm điện thẩm



Hình 3.17. Sơ đồ giải thích hiện tượng điện thẩm

Giải thích

Giả thiết thành mao quản cấu tạo nên màng xốp tích điện âm. Trong trường hợp đó ion nghịch tạo thành lớp điện kép là các ion dương. Khi đặt một điện trường dọc theo trục của mao quản sẽ xuất hiện lực kéo các ion dương về phía cực âm và các ion này lôi cuốn các phân tử nước đi theo.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 1000B TRẦN HƯNG ĐẠO TP.QUY NHƠN

Ứng dụng

Phương pháp điện thẩm được dùng để làm khô nước các vật liệu xốp. Đặt vật cần làm khô giữa hai điện cực và tạo một thế hiệu nhất định nước sẽ chảy ra về phía một trong hai cực, thường là cực âm. Cũng có thể dùng phương pháp điện thẩm vào mục đích lọc dưới áp suất, trong kĩ thuật gọi là lọc ép điện thẩm. Người ta cũng đã thử dùng phương pháp điện thẩm để làm khô than nâu, nhưng không kinh tế vì chi phí điện năng cao.

c) Thế sa lắng và thế chảy

Hai hiện tượng này về thực chất là ngược với hai hiện tượng trên.

Khi thực hiện sự sa lắng trong một ống thẳng đứng có gắn điện cực ở phía trên và phía dưới, các hạt keo tích điện sẽ truyền điện tích cho điện cực ở dưới, điện cực ở trên sẽ được tích điện trái dấu. Kết quả xuất hiện một thế hiệu giữa hai cực điện gọi là *thế sa lắng*.

Tương tự như vậy, khi ta nén chất lỏng (nước) đi qua màng xốp mà hai bên có hai điện cực, nước sẽ cuốn theo các ion nghịch trong lớp điện kép của thành mao quản và truyền điện tích cho điện cực ở phía sau màng xốp, điện cực phía trước sẽ tích điện trái dấu, kết quả là xuất hiện một thế hiệu giữa hai điện cực gọi là *thế chảy*.

DIỄN ĐÀN TOÁN - LÍ - HÓA 10 CB TRẦN HƯNG ĐẠO TP QUY NHƠN

Đóng góp PDF bởi GV. Nguyễn Thanh Tú WWW.FACEBOOK.COM/BOIDUONGHOAHOCQUYNHON