Phần thứ nhất

CƠ SỞ LÝ THUYẾT HÓA HỌC CHẤT KEO

==========

CHƯƠNG 1

KHÁI QUÁT VÀ PHÂN LOẠI HỆ KEO

1.1. KHÁI QUÁT VỀ HOÁ HỌC CHẤT KEO

Hoá học chất keo là khoa học nghiên cứu đặc tính của các hệ phân tán dị thể đặc biệt được gọi là hệ keo (hoặc dung dịch keo) và các quá trình xảy ra trong các hệ này. Những hệ này rất phổ biến trong tự nhiên và có ý nghĩa to lớn trong kĩ thuật. Để nghiên cứu các hệ này cần những phương pháp nghiên cứu đặc biệt và những dụng cụ đặc biệt như kính siêu vi, kính hiển vi điện tử, máy siêu li tâm, các loại máy điện di....

Hệ keo (dung dịch keo) là hệ phân tán dị thể bao gồm pha phân tán (chất tan) - được chia nhỏ đến dạng tập hợp các phân tử, nguyên tử, ion (kích thước hạt khoảng 10^{-9} - 10^{-7} m) và được phân bố trong môi trường phân tán đồng nhất (dung môi).

Cần lưu ý rằng thuật ngữ "*chất keo*" ở đây không chỉ đơn thuần dùng để chỉ những chất có tính chất dính, mà là vật chất ở vào trạng thái keo. Tên gọi chất keo chỉ mang tính lịch sử, còn bản chất của vấn đề là các tính chất hoá lý của vật chất ở vào trạng thái keo - tức là trạng thái phân tán rất cao. Theo đối tượng nghiên cứu của môn học này thì danh từ "Hoá học chất keo" mà ta đang gọi nên thay bằng "Hoá lý học các hệ phân tán keo" cho phù hợp hơn.

Vào những năm 40 của thế kỷ 19, nhà bác học ý Selmi là người đầu tiên lưu ý đến tính chất bất thường của một số dung dịch mà ngày nay gọi là dung dịch keo. Việc nghiên cứu hoá học chất keo được bắt đầu vào những năm 60 của thế kỷ 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. Hiện nay, việc nghiên cứu các dung dịch cao phân tử như anbumin, xenlulozơ, cao su và nhiều chất cao phân tử khác, đã tách thành môn học riêng là hoá học các chất cao phân tử.

Hệ keo là hệ dị thể có bề mặt phân cách pha rất lớn nên chúng không bền về mặt nhiệt động, có hiện tượng phân tán ánh sáng. Trong dung dịch, các hạt keo mang điện nên có các hiện tượng điện động học. Ngoài ra, các hiện tượng bề mặt như sức căng bề mặt, hiện tượng thấm ướt, chất hoạt động bề mặt ...có ý nghĩa quan trọng trong việc nghiên cứu các hệ thống keo.

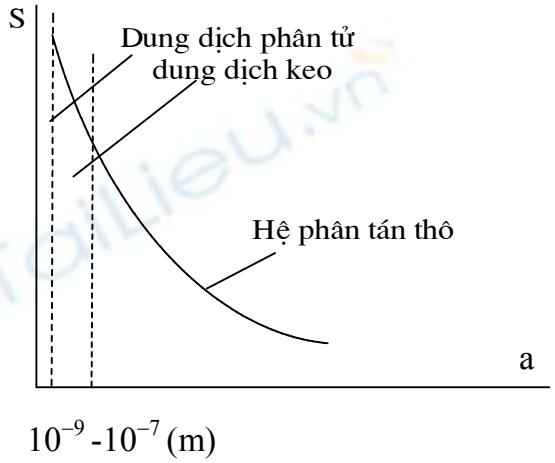
1.2. KHÁI NIỆM VỀ ĐỘ PHÂN TÁN

Để làm số đo cho hệ phân tán có thể dùng kích thước hạt a (đối với hạt cầu thì a là đường kính d, với hạt lập phương thì a là chiều dài cạnh l, với hạt có hình khác thì a có giá trị hiệu dụng) hay nghịch đảo của a là D = 1/a; D được gọi là độ phân tán. Cũng có thể dùng bề mặt riêng S_r là bề mặt của tất cả các hạt được quy về một đơn vị thể tích pha phân tán. Kích thước hạt a càng nhỏ thì D, S_r càng lớn.

Sự phụ thuộc của bề mặt riêng vào kích thước hạt được biểu diễn trên hình 1.1. Tuỳ theo kích thước hạt người ta phân biệt các hệ phân tán phân tử ($a < 10^{-9}$ m), các hệ keo ($10^{-9}m < a < 10^{-7}m$) và các hệ phân tán thô ($a > 10^{-7}m$).

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

Chiều dài cạnh 1, cm	Độ phân tán D, cm^{-1}	Số hạt (Lập phương)	Diện tích bề mặt một 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} (1 Å)	10^{8}	10^{24}	6.10^{-16}	$6.10^{8} = 6.10^{4} m^2$



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

1.3. PHÂN LOẠI CÁC HỆ KEO

Đối tượng của hoá học chất keo rất nhiều và rất phức tạp nên cần có sự phân loại thích đáng làm cơ sở cho các nghiên cứu tiếp theo. Mặc dù đã có nhiều cố gắng, cho đến nay vẫn chưa có được cách phân loại thoả đáng bao quát hết mọi tính chất của hệ phân tán. Sau đây là một số cách phân loại tương đối phổ biến hơn cả.

1.3.1. Phân loại theo 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	$10^{-7} \div 10^{-5}$	Đi qua giấy lọc, khó nhìn thấy bằng kính hiển vi thường
Hệ phân tán thô	$> 10^{-5}$	Không đi qua giấy lọc, nhìn thấy bằng kính hiển vi thường

Những hệ keo có kích thước hạt keo đồng nhất được gọi là hệ đơn phân tán, những hệ keo có kích thước hạt keo to nhỏ khác nhau được gọi là hệ đa phân tán.

Didentop (Siedentopf) và Xíchmonđi (Zigmondy) đề nghị gọi các hệ có kích thước hạt keo thấy được bằng kính hiển vi thường (a > 0,2 micron) là hệ micron, còn các hệ có kích thước hạt keo không thấy được bằng kính hiển vi thường (a < 0,2 micron) là hệ siêu micron. Hệ siêu micron lại được phân thành supmicron (0,005 < a < 0,2 micron - nhìn thấy nhờ kính siêu vi) và

amicron (a < 0,05 micron - kính siêu vi cũng không phát hiện thấy). Cách phân loại này không phản ánh bản chất của hệ keo và nói chung các hệ keo thường gặp là các hệ đa phân tán nên cách này ít được sử dụng.

1.3.2 Phân loại theo trạng thái tập hợp

Cách phân loại này do Otvan (Ostwald) đề nghị. Có 3 trạng thái tập hợp khí (K), lỏng (L), Rắn (R) cho pha phân tán cũng như cho môi trường phân tán nên có 9 loại hệ phân tán. Trừ hệ khí - khí là hệ phân tán phân tử, 8 hệ phân tán còn lại đều là các hệ dị thể.

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

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

Trong hoá học chất keo, những hệ chứa các hạt có độ phân tán keo và môi trường phân tán loãng (khí hay lỏng) được gọi là sol. Sol có nguồn gốc từ thuật ngữ solutio, có nghĩa là dung dịch (dung dịch keo). Các hệ L/K và R/K có tên là aerosol (sol khí), các hệ K/L, L/L, R/L gọi là liosol (sol lỏng). Những sol lỏng có môi trường phân tán là nước, rượu, ete... được gọi tương ứng là hidrosol, ancolsol, etesol...Danh từ acganosol được dùng để chỉ các sol có môi trường phân tán lỏng là dung môi hữu cơ. Những hệ dị thể K/L, L/L, R/L có tên là bọt, nhũ tương, huyền phù tương ứng.

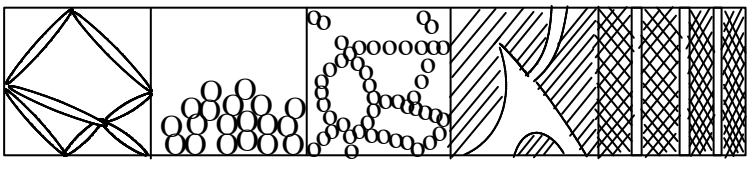
Phương pháp này tương đối hợp lý và hiện nay được dùng khá phổ biến. Do ở độ phân tán cao, các hệ có cùng môi trường phân tán có tính chất tương đối giống nhau nên để đơn giản, các hệ keo chỉ được phân loại theo trạng thái tập hợp của môi trường phân tán mà thôi.

1.3.3. Phân loại theo tương tác giữa các hạt

Tuỳ theo tương tác giữa các hạt phân tán, các hệ được phân chia thành hệ phân tán tự do và phân tán liên kết.

Hệ phân tán tự do: là các hệ không có cấu thể, các hạt tồn tại độc lập nhau và chúng chuyển động hỗn loạn. Thuộc loại hệ này có các aerosol, liosol, huyền phù và nhũ tương rất loãng.

Hệ phân tán liên kết: (hình 1.2) là hệ gồm các hạt liên kết với nhau bằng các lực phân tử tạo nên trong môi trường phân tán một mạng lưới không gian (gọi là cấu thể). Khi đó các hạt dính lại với nhau tại các điểm tiếp xúc tạo thành mạng lưới không gian gọi là gel. Tuỳ theo số điểm tiếp xúc của mỗi hạt gel có thể ở dạng liên kết lỏng lẻo (a, c) hoặc sắp xếp đặc khít (b), ví dụ như huyền phù đậm đặc (kem), nhũ tương đậm đặc (bọt). Các hạt cũng có thể kết dính với nhau để lại các lỗ xốp gọi là các hệ mao quản (d, e), ví dụ như gỗ, da, giấy, các loại màng.



(a) (b) (c) (d) (e)

Hình 1.2. Các hệ phân tán liên kết.
a, c - Gen lỏng lẻo; b - Gen đặc khít; d, e - Các hệ mao quản.

1.3.4. Phân loại theo tương tác giữa pha phân tán và môi trường phân tán

Theo Xichmondi khi cho kết tủa khô (thu được bằng cách làm bay hơi cẩn thận dung dịch keo) hoà tan vào môi trường phân tán: nếu sự hoà hợp tự xảy ra cho dung dịch keo thì hệ được gọi là thuận nghịch, còn sự hoà tan không tự xảy ra thì gọi là hệ bất thuận nghịch.

Frendlich (Freundlich) cho rằng tính thuận nghịch hay bất thuận nghịch của hệ keo cần được xác định bằng tương tác giữa tướng phân tán và môi trường phân tán. Trong hệ keo thuận nghịch có sự tương tác giữa pha phân tán với các phân tử môi trường nên chúng hoà tan trong môi trường đó, ông đề nghị gọi các hệ keo này là hệ keo ưa lưu. Trong hệ keo bất thuận nghịch pha phân tán không tự ý tương tác giữa các phân tử môi trường nên chúng không hòa tan trong môi trường này, ông đề nghị gọi chúng là hệ keo ghét lưu, môi trường phân tán là nước thì các hệ này được gọi tương ứng là ưa nước và ghét nước.

Các hệ keo điển hình đều là các hệ keo ghét lưu (trừ một vài trường hợp đặc biệt). Vì khi thành lập một hệ keo, bề mặt phân cách pha của hệ keo tăng lên rất nhiều làm cho năng lượng tự do bề mặt cũng tăng lên, do đó quá trình không tự ý xảy ra được. Cũng cần chú ý rằng, cách phân loại này chỉ có thể dùng cho những hệ có môi trường phân tán lỏng mà thôi.

1.4. VAI TRÒ VÀ Ý NGHĨA CỦA HOÁ KEO TRONG ĐỜI SỐNG VÀ KĨ THUẬT

Các hệ keo rất phổ biến trong tự nhiên và có ý nghĩa vô cùng to lớn trong kĩ thuật hiện đại. Trong công nghiệp hầu như nghành nào cũng có liên quan đến hoá học chất keo.

Các hiện tượng khí tượng có liên quan chặt chẽ với các vấn đề của hoá học chất keo: mây và sương mù là những hệ keo L/K trong đó pha lỏng là các hạt nước có kích thước rất nhỏ và thường là mang điện. Mưa, tuyết là những hiện tượng gắn liền với các quá trình hoá keo.

Việc tạo thành các vùng châu thổ tại những chỗ cửa sông nối liền với biển được giải thích bằng sự keo tụ các hạt keo chứa trong nước sông khi gặp các ion chứa trong nước biển.

Hoá học chất keo có ý nghĩa to lớn trong thổ nhưỡng học, canh tác học. Đất là một hệ thống keo phức tạp, hình dạng, kích thước cũng như bản chất của các hạt keo đất quyết định khả năng thấm ướt, khả năng hấp thụ 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.

Kĩ nghệ đồ gốm sử dụng nguồn nguyên liệu là khoáng sét - dạng huyền phù đậm đặc của vật liệu alumiosilicat hydrat hoá. Phẩm chất của nguyên liệu tuỳ thuộc vào tính chất hoá lý của các hạt chứa trong nguyên liệu đó. Chính điều này quyết định chất lượng của các sản phẩm gốm sứ. 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 micro (công nghệ nanomet) liên quan đến kích thước hạt siêu mịn cỡ 10^{-9}m.

Các nghành sản xuất như giấy, nhuộm, thuộc da có liên quan nhiều đến các quá trình keo. Nhuộm sợi, thuộc da là làm cho các hạt keo (phẩm nhuộm, chất thuộc da) khuyếch tán vào vải, vào da và bị keo tụ trên bề mặt các vật liệu này.

Trong ngành cao su, chất dẻo thì các quá trình keo cũng có vai trò đáng kể. Nhiều quá trình điều chế polime được tiến hành ở dạng nhũ tương. Bản chất chất dẻo cũng là các hệ keo với sự có mặt các chất độn ở dạng các hạt rất nhỏ (dạng keo).

Nhiều quá trình bào chế thuốc là những quá trình keo, ví dụ chế tạo các loại dược phẩm dưới dạng huyền phù, nhũ tương, kem, dầu, cao. Khi đưa thuốc vào cơ thể dưới dạng keo có hai ưu điểm: định chỗ được tác dụng của nó và làm cho thuốc có tác dụng lâu dài.

Trong nghiên cứu cũng như trong công nghiệp hóa học, chất xúc tác dạng keo có tác dụng tốt hơn nhiều so với dạng hạt lớn.

Các quá trình khử nước trong dầu mỏ, phá vỡ huyền phù trong những sản phẩm mà khi chế tạo cần rửa bằng nước, các quá trình tuyển khoáng...đều là những quá trình keo.

==========

CHƯƠNG 2
CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ VÀ TINH CHẾ DUNG DỊCH KEO

Các hạt keo có kích thước trung gian giữa các phân tử và các hạt thô. Để có vật chất ở trạng thái phân tán keo có thể dùng 2 phương pháp:

Thứ nhất: chia nhỏ vật chất rắn hoặc lỏng đến kích thước keo rồi phân tán chúng trong môi trường phân tán (thường có sẵn chất ổn định) - đó là phương pháp phân tán.

Thứ hai: liên kết các phân tử, nguyên tử, ion thành các tập hợp có kích thước keo - đó là phương pháp ngưng tụ.

Để tạo được dung dịch keo cần có hai điều kiện cơ bản sau:

1. Pha phân tán không tan hoặc tan không đáng kể trong môi trường phân tán.
2. Trong hệ cần có chất ổn định để giữ cho các hạt keo không liên kết lại thành những tập hợp lớn. Những chất làm bền này có thể được đưa từ bên ngoài vào, cũng có thể được tạo thành do phản ứng hoá học xảy ra trong hệ.

2.1. CÁC PHƯƠNG PHÁP ĐIỀU CHẾ DUNG DỊCH KEO

2.1.1. Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp phân tán

a. Nguyên tắc: Dùng năng lượng (cơ, điện, từ, sóng siêu âm...) để chia nhỏ vật chất thô rồi phân bố chúng vào môi trường phân tán đồng nhất nào đó đã có sẵn chất làm bền. Năng lượng này chủ yếu dùng để phá vỡ liên kết giữa các phân tử, nguyên tử, ion trong pha phân tán.

Nếu gọi A là năng lượng dùng trong sự phân tán để cho bề mặt phân cách pha giữa pha phân tán và môi trường phân tán tăng lên một lượng ΔS thì năng lượng phân tán riêng E được tính theo công thức: $E = \frac{A}{\Delta S}$. Về thực chất, năng lượng phân tán A được dùng để thắng lực ma sát (năng lượng biến dạng đàn hồi q) và để làm tăng năng lượng bề mặt bề mặt của hệ $\Delta S.\sigma$. Như vậy $A = q + \Delta S . \sigma$.

Trước khi có sự phá vỡ vật chất, công của sự biến dạng đàn hồi được giữ dưới dạng thế năng đàn hồi, còn khi vật chất bị phá vỡ, phần năng lượng này chuyển thành nhiệt. Vì công không có ích q cũng là một loại công của lực phân tử nên E và σ tỷ lệ với nhau. Do đó ta có thể viết:

$$E = \frac{A}{\Delta S} = k.\sigma \quad \text{(với k là hệ số tỷ lệ).} \qquad (2.1)$$

Cần chú ý rằng công sử dụng thực tế thường nhỏ hơn giá trị thu được khi tính toán theo lý thuyết. Điều này được giải thích bằng hiệu ứng Rebinđia: trong quá trình phân tán, do tác dụng của lực bên ngoài, ở những chỗ khiếm khuyết của bề mặt vật chất cần phân tán thường xuất hiện các khe nứt, chúng làm giảm độ chắc chắn của vật rắn, Nếu lực tác dụng nhỏ thì những chỗ nứt này sẽ liền lại khi thôi tác dụng. Nếu lực tác dụng lớn thì vật rắn bị phá vỡ ở những chỗ nứt này. Nhờ thế, sự phân tán xảy ra dễ dàng hơn và công cần để chia nhỏ thường bé hơn giá trị tính theo lý thuyết khi dựa vào cấu tạo của vật rắn. Nếu trong hệ có chất điện ly hay chất hoạt động bề mặt thì những chất này hấp phụ lên bề mặt vật rắn và xen vào các khe nứt đó, vật rắn càng dễ vỡ hơn.

Bằng phương pháp phân tán, thông thường ta chỉ thu được các hệ với những hạt có kích thước > 60 μ. Sở dĩ như vậy vì song song với quá trình phân tán còn có qúa trình ngược lại, đó

là quá trình dính kết các hạt lại với nhau. Để ngăn ngừa quá trình này cần thêm chất ổn định vào trong hệ. Tuy vậy, ở trường hợp này cũng chỉ thu được các hệ có kích thước hạt > 1 μ.

Có nhiều phương pháp phân tán. Phân tán bằng cơ học hoặc bằng siêu âm là hai phương pháp cơ bản nhất. Ngoài ra, phương pháp cho kim loại bay hơi trong hồ quang điện để chế tạo các sol kim loại và phương pháp keo tán (pepti hóa) cũng thuộc loại này.

b. Phương pháp phân tán bằng cơ học

Nguyên liệu đầu là một hệ phân tán thô, thu được bằng một cách nào đó - chẳng hạn đập nhỏ. Quá trình phân tán nhỏ hơn được thực hiện trong môi trường lỏng trong những cối say tròn hoặc các cối xay keo*. Trong các cối xay này, các hạt thô chịu các lực va đập mạnh mẽ và vỡ ra thành các hạt mịn hơn, nhờ có chất làm bền có sẵn trong môi trường, hệ phân tán thu được có thể bền vững. Nếu sử dụng cối xay tròn để nghiền nhỏ vật thể, trong môi trường không khí hạt thu được thường không bé hơn 60 μ; trong môi trường phân tán lỏng (có thêm chất làm bền) hạt thu được có thể đạt tới độ phân tán keo.

c. Phương pháp phân tán bằng sóng siêu âm

Trong phương pháp này người ta sử dụng sóng siêu âm có tần số trên 20.000 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. Cũng có thể dùng sóng siêu âm để làm keo tán những kết tủa mới hình thành (sự pepti hoá bằng siêu âm) với các chất cao phân tử, phương pháp này thường dẫn đến sự phá vỡ phân tử nên ít được sử dụng.

Sóng siêu âm thường đượ tạo ra bằng dao động tử áp điện, biến doa động 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 dầu này sóng siêu âm truyền vào bình chứa chất cần phân tán.

Cơ chế của sự phân tán vật rắn bằng sóng siêu âm còn ít được nghiên cứu. Có thể là dưới tác dụng của sóng siêu âm, trong hệ xuất hiện các chỗ nén và chỗ dãn (năng lượng) kế tiếp nhau rất nhanh, nhờ thế mà vật chất được phân tán. Cần lưu rằng trong những điều kiện nhất định, siêu âm có thể gây ra sự keo tụ. Sự keo tụ xảy ra tại các nút sóng, tại đó có sự dồn nén các hạt. Kết quả dẫn đến một cân bằng động, nghĩa là tốc độ keo tụ trở nên bằng tốc độ phân tán.

d. Phương pháp phân tán bằng hồ quang điện

Phương pháp này thường được sử dụng để điều chế sol kim loại. Để tạo hồ quang, dùng dòng điện 1 chiều cỡ 30 - 100V, cường độ 5 - 10A cho chạy qua 2 điện cực bằng kim loại cần chế tạo sol nhúng trong bình nước được làm lạnh bởi nước đá. Khi hai điện cực tiến đến gần nhau ở một khoảng cách nhất định thì giữa hai cực phát sinh hồ quang. Khi hồ quang được tạo thành kim loại bay hơi rồi gặp môi trường lạnh ngưng tụ lại thành hạt. Hệ phân tán sẽ bền vững nếu cho sẵc vào đó chất ổn định. Như vậy, phương pháp này vừa là phương pháp phân tán, vừa là phương pháp ngưng tụ.

e. Phương pháp phân tán bằng keo tán

Khi làm tan kết tủa do sự keo tụ gây ra tức là ta đã thực hiện sự keo tán. Như vậy keo tán là quá trình ngược lại với sự keo tụ. Quá trình keo tán có thể tiến hành bằng 4 cách khác nhau:

+ ***Keo tán bằng cách rửa kết tủa:*** thực chất là quá trình tách loại chất điện ly keo tụ. Trong quá trình này, lớp điện kép quanh hạt keo dãn rộng ra, nhờ đó lực đẩy tĩnh điện trội hơn lực hút phân tử và các hạt sẽ tách rời nhau rồi phân bố vào môi trường. Trong quá trình phân tích, quá trình này là không có lợi vì khi rửa kết tủa, một phần kết tủa bị mất đi do sự keo tán.

+ ***Keo tán bằng chất điện ly:*** xảy ra khi thêm chất điện ly chứa ion có thể tham gia xây dựng mạng lưới phân tử của pha phân tán hoặc bị hấp thụ vào bề mặt hạt. Ví dụ kết tủa $Fe(OH)_3$ có thể keo tán bằng $FeCl_3$. Do sự thuỷ phân không hoàn toàn tạo ra FeOCl là chất ổn định cho sol $Fe(OH)_3$. Như vậy $FeCl_3$ đã keo tán kết tủa $Fe(OH)_3$.

+ ***Keo tán bằng chất hoạt động bề mặt (HĐBM):*** các chất HĐBM và các chất cao phân tử có thể bị hấp phụ trên bề mặt các hạt keo và truyền cho nó điện tích hay lớp vỏ solvat hoá bền

vững có tác dụng keo tán. Ví dụ: keo tán $Fe(OH)_3$ bằng xà phòng, bằng alizarin và keo tán bột cao lanh có độ phân tán cao, ưa nước bằng axit humic...

+ ***Keo tán bằng chất hoá học:*** thường xảy ra khi chất thêm vào hệ có phản ứng hoá học với kết tủa tạo ra chất điện ly có tác dụng ổn định cho pha phân tán. Chẳng hạn keo tán $Fe(OH)_3$, bằng HCl thì có phản ứng tạo ra FeOCl là chất ổn định cho sol $Fe(OH)_3$.

2.1.2. Điều chế dung dịch keo bằng phương pháp ngưng tụ

a. Nguyên tắc

Phương pháp ngưng tụ là quá trình ngược lại với phương pháp phân tán. Hạt keo hình thành do sự ngưng tụ các phân tử, nguyên tử hay ion lại thành những hạt có kích thước keo. Phương pháp này cho phép nhận được các hệ keo từ môi trường đồng thể. Sự xuất hiện pha mới xảy ra trong môi trường quá bão hoà khi nồng độ chất vượt quá nồng độ cân bằng trong điều kiện cho sẵn. Quá trình xảy ra phải giữ không cho hạt lớn lên quá giới hạn cần thiết (kích thước keo), nếu không ta sẽ thu được những hệ vi dị thể hoặc hệ phân tán thô và pha phân tán sẽ kết tủa.

Lý thuyết về sự tạo pha phân tán mới cho thấy quá trình ngưng tụ tạo pha mới chính là sự kết tinh. Sự kết tinh gồm 2 giai đoạn:

1. Giai đoạn tạo mầm trong dung dịch quá bão hoà.

Tốc độ tạo mầm tỷ lệ với nồng độ quá bão hoà: $v_1 = k.\frac{Cq - Cb}{Cb}$ (2.2)

trong đó: k là hệ số tỷ lệ

Cq là nồng độ dung dịch quá bão hoà

Cb là nồng độ dung dịch bão hoà

Hiệu số $(C_q - C_b)$ đặc trưng cho khả năng tạo tinh thể của pha phân tán, còn Cb đặc trưng cho khả năng tương tác của nó với môi trường. Nếu Cq - Cb càng lớn và Cb càng bé thì tốc độ tạo nấm v_1 sẽ càng lớn và số mầm thu được sẽ càng nhiều và ta có thể thu được các hạt keo càng nhỏ, bởi vì hầu như phần lớn lượng chất có khả năng tạo tinh thể được phân bố cho một lượng mầm rất lớn đóng vai trò quan trọng và là các trung tâm kết tinh, chỉ còn lại một lượng nhỏ dành cho sự lớn lên của các mầm.

2. Giai đoạn phát triển mầm

Trong giai đoạn này, những tinh thể lớn dần từ các mầm ban đầu. Tốc độ lớn lên của mầm phụ thuộc vào nhiều yếu tố: $v_2 = \frac{DS}{\delta}.(Cq - Cb)$ (2.3)

Trong đó: D là hệ số khuyếch tán

S là diện tích bề mặt tinh thể

δ là chiều dày lớp dung dịch mà qua đó xảy ra sự khuyếch tán (từ Cb ở bề mặt đến Cq trong dung dịch quá bão hòa)

Do sự phát triển mầm, độ bão hòa của dung dịch giảm vì lượng chất tan chuyển dần vào tinh thể đồng thời sự hoà tan của các tinh thể (hạt keo) cũng giảm do kích thước của chúng tăng.

Khi điều chế dung dịch keo thì v_1 phải lớn và v_2 phải nhỏ, vì chỉ trong trường hợp đó thì mới hình thành nhiều tinh thể nhỏ ứng với kích thước của hạt keo và hệ thu được sẽ gần đơn phân tán. Người ta có thể điều khiển quá trình kết tinh để thu được những hệ keo với độ phân tán cần thiết bằng cách đưa một số mầm nhất định từ ngoài vào hệ để sự kết tinh chỉ xảy ra trên các mầm đó và đưa các chất ức chế vào hệ để kìm hãm từng giai đoạn một.

Sự ngưng tụ có thể xảy ra trực tiếp, hoặc bằng cách thay dung môi, hoặc bằng phản ứng hoá học.

b. Ngưng tụ trực tiếp

Phương pháp này xảy 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 sol Hg, S, Se, Te khi cho hơi các nguyên tố này vào nước lạnh. Bằng phương pháp hồ quang nói ở trên người ta có thể điều chế được các

sol Cu, Ag, Au, Pt trong môi trường nước, rượu, glixerin hay benzen. Để tăng độ bền vững của sol người ta phải thêm các chất ổn định, thường là chất điện ly. Cấu tạo của các hạt keo loại này còn chưa được biết rõ. Người ta giả thiết rằng chất ổn định là các oxít hình thành khi hơi của chúng tiếp xúc với không khí ở nhiệt độ cao.

c. Phương pháp thay thế dung môi

Cho pha phân tán hòa tan vào một dung môi thích hợp, trong đó có sẵn chất ổn định. Sau đó nếu pha phân tán không tan vào một dung môi thứ 2 mà trong dung môi này, dung môi thứ nhất lại có thể hoà tan hoàn toàn, thì người ta trộn lẫn một lượng dung dịch của chất tan trong dung môi 1 vào một lượng lớn dung môi 2. Do tính chất không tan được trong dung môi 2, các phân tử của pha phân tan sẽ ngưng tụ lại thành hạt và ổn định trong môi trường mới nhờ chất ổn định có sẵn. 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 sol.

d. Phương pháp dùng phản ứng hoá học

Hầu hết các dạng phản ứng hóa học đều được sử dụng để điều chế các dung dịch keo. Tuy nhiên sự hình thành sol đòi hỏi phải thực hiện trong những điều kiện khắt khe về nồng độ chất phản ứng, thứ tự trộn lẫn, nhiệt độ và các điều kiện khác nữa. Sau đây là một số ví dụ:

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

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

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

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

(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 sol lưu huỳnh:

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

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

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

Các hệ keo ghét lưu là không bền, dễ keo tụ. Để làm tăng độ bền vững của sol, trong quá trình điều chế người ta phải thêm chất bảo vệ hạt keo, thường là chất điện li.

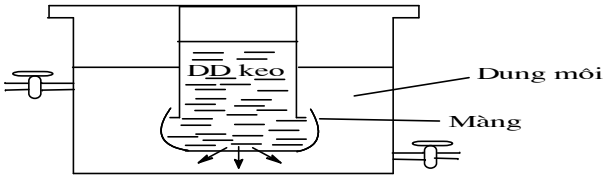
2.2. TINH CHẾ DUNG DỊCH KEO

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

2.2.1. Thẩm tích

Để thẩm tích, người ta dùng thẩm tích kế. Đó là một túi làm bằng chất bán thấm trong đó có chứa dung dịch keo cần tinh chế. Túi này được nhúng vào bình chứa dung môi sạch. Do sự chênh lệch hóa 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 loại bỏ 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 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 xenlulozơ hoặc màng xenlophan (giấy bóng kính) chế từ hiđrat xenlulozơ.

Sơ đồ dụng cụ thẩm tích được trình bày trên hình 2.1

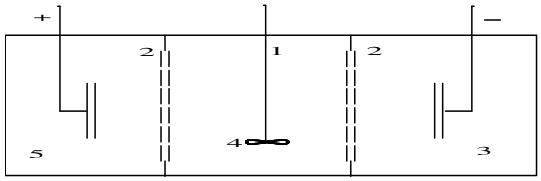


Hình 2.1. Sơ đồ dụng cụ thẩm tích .

2.2.2. Điện thẩm tích

Vì tạp chất thường là các chất điện ly, do đó có thể sử dụng điện trường để làm tăng tốc độ thẩm tích. Sơ đồ dụng cụ điện thẩm tích được trình bày trên hình 2.2.

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

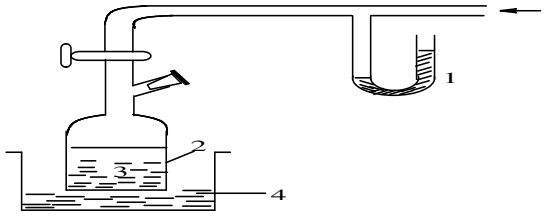


Hình 2.2. Sơ đồ dụng cụ điện thẩm tích.

Dung dịch keo đổ vào khu giữa (1) được ngăn cách với khu catot (3) và khu anot (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 xenlulozơ có nhược điểm là điện trở cao làm giảm tốc độ thẩm tích, do đó người ta dùng màng chế từ nhựa trao đổi ion. Điện thẩm tích chỉ có hiệu quả khi sol đã được tinh chế sơ bộ bằng thẩm tích, khi có thể sử dụng điện trường mạnh mà không sợ hệ nóng nên nhiều (có thể dẫn tới việc phân huỷ các đối tượng sinh học cần tinh chế).

2.2.3 Siêu lọc Sơ đồ dụng cụ siêu lọc được trình bày trên hình 2.3.

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

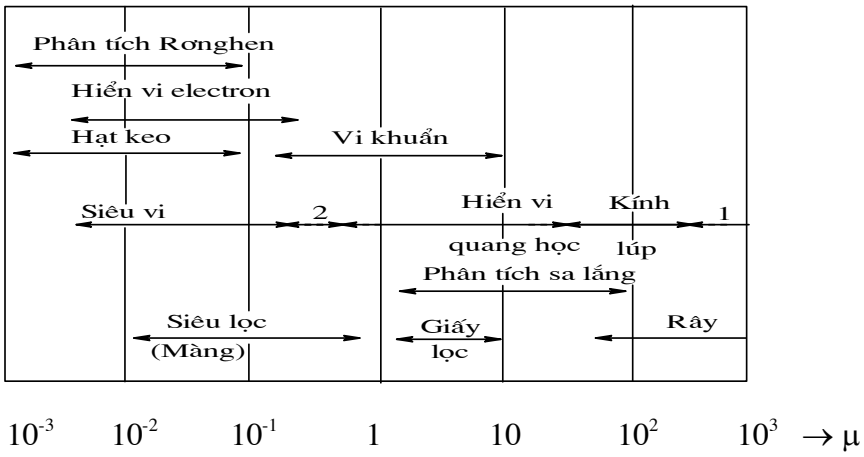


Hình 2.3. Sơ đồ dụng cụ siêu lọc

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.

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

1. Mắt thường
2. Hiển vi UV



Hình 2.4: Sơ đồ giới hạn kích thước của hệ phân tán.

CHƯƠNG 3

CƠ SỞ LÝ THUYẾT

CÁC QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ

3.1. CƠ SỞ LÝ THUYẾT VỀ HẤP PHỤ

3.1.1. Một số khái niệm cơ bản

Hấp phụ là quá trình chất chứa các phân tử chất khí, lỏng hay chất hoà tan lên bề mặt phân cách pha. Bề mặt phân cách pha có thể là khí - lỏng, khí - rắn hay lỏng - lỏng, lỏng - rắn...

Vì sự hấp phụ diễn ra trên bề mặt phân cách pha cho nên có ý nghĩa to lớn đối với các hệ thống keo là những hệ có bề mặt phân cách pha rất phát triển.

Trong quá trình hấp phụ, người ta phân biệt: vật hấp phụ và chất bị hấp phụ. Chất có bề mặt trên đó xảy ra sự hấp phụ gọi là *chất (vật) hấp phụ;* còn chất được tích luỹ trên bề mặt gọi là *chất bị hấp phụ.*

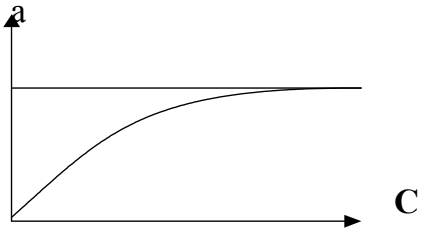
Nếu chất bị hấp phụ xuyên qua lớp bề mặt đi sâu vào thể tích chất hấp phụ giống như sự hòa tan thì hiện tượng gọi là sự hấp thụ. Hấp phụ và hấp thụ gọi chung là *hấp thu*.

Lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị diện tích bề mặt hoặc trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ được gọi là *đại lượng hấp phụ* ký hiệu a. Lượng nhiệt giải phóng ra trong quá trình hấp phụ được gọi là nhiệt hấp phụ. Quá trình ngược lại với hấp phụ gọi là *sự giải hấp*: nó giống như sự khuyếch tán, có xu hướng phân bố đều đặn chất bị hấp phụ vào môi trường do chuyển động nhiệt gây ra. Sau một thời gian tốc độ quá trình hấp phụ bằng tốc độ quá trình giải hấp phụ, khi đó trong hệ thiết lập một cân bằng hấp phụ.

Đối với một hệ xác định, đồ thị biểu diễn 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 hấp phụ đẳng nhiệt.*

Tại vùng có P hay C thấp thì a tỷ lệ bậc thấp với P, C.

Tại vùng có P hay C cao thì a = a_{max} không phụ thuộc vào P, C nữa vì quá trình hấp phụ đã đạt bão hoà.



Hình 3.1. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt

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

+ Hấp phụ vật lý: lực hấp phụ là lực phân tử (lực Vandecvan). Do nhiệt hấp phụ vật lý thường bé khoảng 2 - 6 kcal/mol nên quá trình này là quá trình thuận nghịch.

+ Hấp phụ hóa học: lực hấp phụ có bản chất hóa học. Do nhiệt hấp phụ hóa học thường lớn hơn cỡ một vài chục kcal/mol nên quá trình này là quá trình bất thuận nghịch.

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 hidrat hoá tinh thể), than hoạt tính. Chất hấp phụ được sử dụng vào mục đích sấy khô (silicagen), tẩy màu (cao lanh, than hoạt tính), tách chất (zeolit), chất mang xúc tác (SiO_2, Al_2O_3)...

Trong chương này chúng ta chủ yếu xét quá trình hấp phụ lý học, vì nó có vai trò quan trọng với các hệ keo.

3.1.2. Các phương trình hấp phụ

3.1.2.1. Phương trình Frendlich

Frendrich nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ (áp suất của chất khí) đến đại lượng hấp phụ ở nhiệt độ không đổi nhận thấy rằng: các đường hấp phụ đẳng nhiệt có dạng gần giống với 1 nhánh của đường parabol nên ông đã đề nghị công thức thực nghiện sau:

Với chất khí: $a = x/m = k.P^{1/n}$

Với chất tan trong dung dịch $a = x/m = k.C^{1/n}$ (3.1)

Trong đó: x là số mol chất bị hấp phụ.

m là khối lượng vật hấp phụ (gam).

P là áp suất cân bằng của khí (C là nồng độ cân bằng của chất tan) quanh vật hấp phụ.

k và n là các hằng số đặc trưng cho khả năng hấp phụ của từng chất.

Tại vùng có P hay C thấp thì a tỷ lệ bậc thấp với P, C. Tại vùng có P hay C cao thì $a = a_{max}$ không phụ thuộc vào P, C nữa vì quá trình hấp phụ đã đạt bão hoà.

Hình 3.1. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt Frendlich

Có thể tìm các hằng số trong phương trình Frendlich từ đồ thị bằng cách lấy lg 2 vế để chuyển về dạng đường thẳng: lga = lgk+ /n.lgP. (Phương trình bậc nhất dạng y = ax + b).

3.1.2.2. Phương trình Langmuir

Khi nghiên cứu về sự hấp phụ của chất khí trên bề mặt vật rắn. Langmuir đã đưa ra lý thuyết về sự hấp phụ lý học đơn phân tử dựa trên các giả thiết sau:

1. Sự hấp phụ do lực hóa trị gây ra.
2. Sự hấp phụ xảy ra trên các hoá trị tự do của các nguyên tử hay phân tử trên bề mặt vật hấp phụ.
3. Vì bán kính tác dụng của lực hoá trị bé nên mỗi hóa trị tự do chỉ hấp phụ một phân tử - nghĩa là trên bề mặt vật hấp phụ chỉ hình thành một lớp hấp phụ đơn phân tử.
4. Phân tử bị hấp phụ chỉ bị giữ trên bề mặt vật hấp phụ một thời gian nhất định: sau đó do thăng giáng về năng lượng, nó bị rứt ra - đó là sự giải hấp phụ. Khi tốc độ giải hấp phụ bằng tốc độ hấp phụ, khi đó trong hệ thiết lập một cân bằng hấp phụ.
5. Lực tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt vật hấp phụ được bỏ qua.

Tại thời điểm t, áp suất chất bị hấp phụ trong pha khí là P. Xét một đơn vị diện tích bề mặt vật hấp phụ, phần bề mặt (đã bị che phủ bởi V thể tích chất bị hấp phụ ở điều kiện tiêu chuẩn). là θ thì $(1 - \theta)$ sẽ là phần bề mặt tự do. Gọi a_{max} là đại lượng hấp phụ cực đại khi 100% bề mặt bị che phủ (thể tích đơn lớp) thì $\theta = a/a_{max}$

Vì tốc độ hấp phụ tỷ lệ với áp suất và phần bề mặt tự do nên ta có tốc độ quá trình hấp phụ là: $v_{hp} = kP.(1 - \theta)$; còn tốc độ giải hấp tỷ lệ với phần bề mặt bị che phủ nên: $v_{php} = k'.\theta$

Ở trạng thái cân bằng tốc độ hấp phụ bằng tốc độ giải hấp, ta có $v_{hp} = v_{php}$:

$kP.(1 - \theta) = k'.\theta$ (ở đây k và k' tương ứng là hằng số hấp phụ và giải hấp).

Như vậy: $\frac{\theta}{1-\theta} = \frac{k}{k'}P$;

Đặt $b = \frac{k}{k'}$ $\Rightarrow \frac{\theta}{1-\theta} = Bp$ $\Rightarrow \theta = \frac{bP}{1+bP}$ (3.2)

Ta có $\theta = a/a_{max}$ nên $a = a_{max}.\frac{bP}{1+bP}$ (3.3)

Hệ thức (3.1) 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 áp suất thấp: ta có bP << 1

=> (1 + bP) = 1 => a = a_{max}.bP (3.4)

Hệ thức (3.1) mô tả sự phụ thuộc tuyến tính giữa đại lượng hấp phụ vào áp suất.

+ Khi áp suất cao: ta có bP >> 1

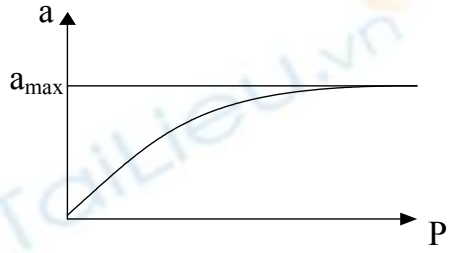
=> (1 + bP) = bP => => a = a_{max}. (3.5)

Hệ thức (3.5) ứng với sự hấp phụ cực đại.

Biết Vm ta có thể tính được diện tích bề mặt của chất hấp phụ theo hệ thức:

$$S = \frac{Vm}{22414}.N_0.A_m.10^{-20},\ m^2/g$$

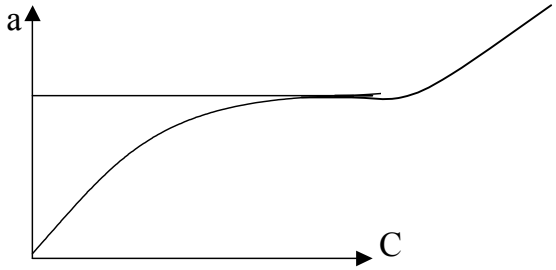
Trong đó: Vm - thể tích hấp phụ cực đại tính bằng cm^3 ở 0^0C và 1atm; N_0 - số Avogađro; A_m - diện tích chiếm bởi một phân tử bị hấp phụ trên bề mặt. Đối với nitơ lỏng (-195^0C), A_m = 16,2. Đối với benzen $A_m = 10^2$.



Hình 3.2. Đường đẳng nhiệt hấp phụ Langmuir

3.1.2.3. Phương trình BET

Ở một số trường hợp, đường hấp phụ đẳng nhiệt không tiệm cận với đường nằm ngang mà có dạng hình chữ s ngược.



Hình 3.3. Đường cong hấp phụ đẳng nhiệt dạng hình chữ s ngược.

Có 2 khả năng cho trường hợp này:

Một là: với các vật hấp phụ xốp, các phân tử chất bị hấp phụ có thể bị ngưng tụ trong các lỗ xốp mao quản của vật hấp phụ, ở đó áp suất hơi bão hoà bé hơn áp suất hơi bão hoà của nó ở trên bề mặt thoáng. Đây là sự ngưng tụ mao quản.

Hai là: theo Poliani, trong một số trường hợp, bán kính tác dụng của lực phân tử lớn hơn bán kính tác dụng của lực hoá trị dư trong thuyết Langmuir, khi đó sự hấp phụ không chỉ tạo lớp hấp phụ đơn phân tử mà thành nhiều lớp phân tử chồng lên nhau (lớp đa phân tử).

Brunaoe, Emet và Tele đã khái quát hoá các lý luận của Langmuir và Poliani và đưa ra phương trình hấp phụ đẳng nhiệt cho quá trình này như sau:

$$\frac{P}{V(Po-P)} = \frac{1}{Vm.C} + \frac{C-1}{Vm.C}.\frac{P}{Po} \qquad (3.7)$$

Trong đó: Po là áp suất hơi bão hoà

V là thể tích khí bị hấp phụ ở áp suất đã cho.

V_m là thể tích khí bị hấp phụ ở lớp đơn phân tử.

C là thừa số năng lượng với C = $e^{\Delta\varepsilon/RT}$

Theo các tác giả này thì miền tạo lớp đơn phân tử là từ gốc toạ độ đến điểm uốn, còn sau đó là sự hấp phụ lớp đa phân tử.

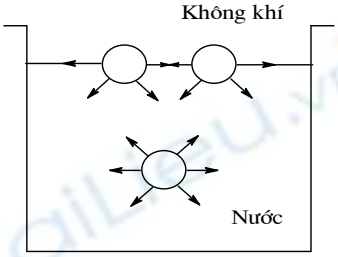
3.2. CÁC QUÁ TRÌNH HẤP PHỤ CƠ BẢN

3.2.1. Sự hấp phụ trên giới hạn dung dịch khí

a. Sức căng 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 nước nằm trong thể tích tương tác (hút) đồng đều với các phân tử xung quanh (lực hút hiển thị bằng các mũi tên), còn phân tử nước nằm trên bề mặt 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.

Giả thiết có một cốc nước với bề mặt phân cách pha nước - không khí (hình 3.4)



Hình 3.4. Sức căng bề măt nước

Sự chênh lệch về năng lượng tự do ΔG của các phân tử bề mặt (so với thể tích) quy về một đơn vị diện tích bề mặt gọi là sức căng bề mặt, ký hiệu σ :

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} \qquad (3.8)$$

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.

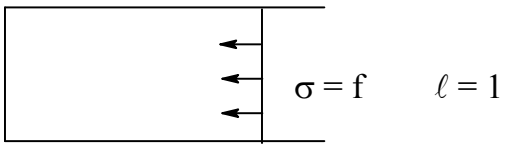
Vì công bằng lực nhân với độ dài, do đó có thể viết:

$$\sigma = \frac{\Delta G}{\Delta S} = [J]/[m^2] = [N].[m]/[m^2] = [N]/[m] = 10^5 dyn/100cm = 10^3 dyn.cm^{-1} \qquad (3.9)$$

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

Từ (3.9) có thể định nghĩa sức căng bề mặt là lực tác dụng nên một đơn vị độ dài.

Để hiểu rõ bản chất của lực này, ta 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 3.5)



Hình 3.5. Sức căng bề mặt trên màng nước xà phòng.

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: $\sigma = f/2l$.

Hệ số 2 được đưa vào vì lực f tác dụng nên cả 2 mặt (trước và sau) của màng. Vậy có định nghĩa thứ 2 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.

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 đư 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).

Bảng 3.1. Sức căng bề mặt của một số chất.

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

Giả thiết có 1m^3 chất được phân chia thành phân tử tự do, năng lượng tiêu tốn cho quá trình này là nhiệt hoá hơn ΔH. Mặt khác nếu giả thiết các phân tử hình lập phương có cạnh l thì ta sẽ nhận được $1/l^3$ hình lập phương, mỗi hình lập phương có diện tích bề mặt là $6l^2$, tổng diện tích bề mặt $S = 6l^2.1/l^3 = 6/l$, công hình thành bề mặt S là $S.\sigma$, đó chính là nhiệt hoá hơi.

Ta có: $\Delta H = 6\sigma/l$ hay $\sigma = \Delta H .l/6$ (3.11)

Kích thước phân tử l có thể tính theo công thức: $l = [V/No]^{1/3}$ (3.12)

Trong đó: V - thể tích mol của chất lỏng; No - số Avogađro.

Các kết quả tính toán σ theo công thức (3.11) và giá trị thực nghiệm của một số chất lỏng được đưa ra ở bảng 3.2.

Bảng 3.2. 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	$\sigma = \Delta H .l/6$
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}

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

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

Từ bảng 3.2, 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.

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: $\sigma = r.d.gh/2$ (3.13)

Người ta dùng một mao quản lần lượt nhúng vào hai chất lỏng khác nhau, trong đó một chất làm chuẩn là nước (n) mà sức căng bề mặt đã biết chính xác, còn chất lỏng thứ 2 (x) là chất cần đo. Viết hệ thức: $\sigma = r.d.gh/2$ cho hai chất lỏng n và x ta có:

$$\sigma_n = r.d_n.gh_n/2 \quad \text{và} \quad \sigma_x = r.d_x.gh_x/2$$

Chia hai biểu thức này cho nhau ta được:

$$\sigma_x / \sigma_n = d_x h_x / d_n h_n \qquad (3.14)$$

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 (3.14). Sở dĩ người ta không sử dụng ngay hệ thức (3.13) vì việc xác định bán kính mao quản thường kém chính xác.

Ví dụ 3: Xác định sức căng bề mặt của benzen ở 20^0C 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 (3.14) các số liệu thực nghiệm h_n, h_x và số liệu tra bảng (ở 20^0C).

$\sigma_n = 72,75$dyn/cent; $d_n = 0,997$g/cm^3; $d_x = 0,899$g/cm^3

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

b. Phương trình Gibbs

Phương trình Gibbs thiết lập mối liên hệ giữa lượng chất bị hấp phụ trên lớp bề mặt, nồng độ chất tan trong dung dịch C, nhiệt độ T và biến thiên sức căng bề mặt theo nồng độ $\dfrac{d\sigma}{dC}$

$$a = -\frac{d\sigma}{RTd\ln C} = -\frac{Cd\sigma}{RTdC} \qquad (3.15)$$

[Thiết lập: Giả thiết có một dung dịch gồm 2 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:

$$G = \sigma s + \mu_1 n_1 + \mu_2 n_2$$

Trong đó : σ - sức căng bề mặt; μ_1- hoá thể, n_i - số mol cấu tử i

Lấy vi phân toàn phần ta có:

$$dG = \sigma ds + sd\sigma + \mu_1 dn_1 + n_1 d\mu_1 + \mu_2 dn_2 + n_2 d\mu_2 \qquad (3.15a)$$

Mặt khác, G là một hàm của nhiệt đọ, 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:

$$dG = [\partial G/\partial T]_{Psni}\, dT + [\partial G/\partial P]_{Tsni}\, dP + [\partial G/\partial S]_{TPni}\, dS + [\partial G/\partial n_1]_{TPSn2}\, dn_1 + [\partial G/\partial n_2]_{TPSn1}\, dn_2$$

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

$[\partial G/\partial T]_{Psni} = -S$(entropi); $[\partial G/\partial P]_{Tsni} = V$ (thể tích)

$[\partial G/\partial S]_{TPni} = \sigma$ (sức căng bề mặt); $[\partial G/\partial n_i]_{TPSni} = \mu_i$ (hoá thể)

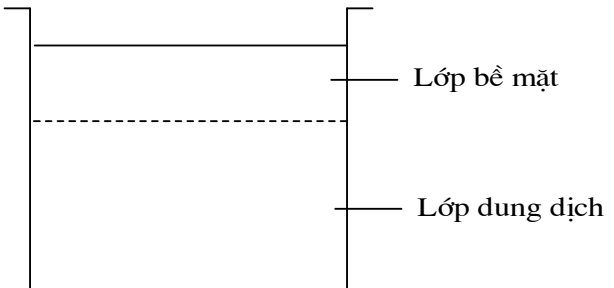
Thì ta có: $dG = -SdT + Vdp + \sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2$ (3.15b)

So sánh (3.15a) và (3.15b) ta rút ra:

$$SdT - Vdp + \sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$$

Ở T, P = const (2.18) trở thành: $\sigma ds + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 = 0$ (3.15c)

Bây giờ ta tưởng tượng chia dung dịch thành lớp bề mặt và lớp thể tích



$\frac{n_2}{n_1}$

$\frac{n_2^0}{n_1^0}$

Hình 3.6. Lớp bề mặt và lớp thể tích chất lỏng.

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 (3.15c) ; đối với lớp thể tích, vì s = 0 nên thay cho (3.15c) ta có: $n_1^0 d\mu_1 + n_2^0 d\mu_2 = 0$

Từ đó suy ra: $d\mu_1 = -n_2^0 d\mu_2 / n_1^0$ thay $d\mu_1$ vào ta được

$sd\sigma + (n_2 - n_1)n_2^0 d\mu_2/n_1^0 = 0$ hoặc $- d\sigma/d\mu_2 = (n_2 - n_1)n_2^0/n_1^0/s$

Tử số ở vế phải là hiệu giữa 2 đại lượng: n_2 - số mol chất tan 2 (trong n_1 mol dung môi) ở trong lớp bề mặt; $n_2^0 n_1/n_1^0$ - số mol 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 qui về 1 đơn vị diện tích bề mặt thì đó chính là đại lượng hấp phụ, kí hiệu a. Vậy ta có: $a = -d\sigma/d\mu_2$

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

$$\mu_2 = \mu_2^0 + RT\ln C \quad \text{hay} \quad d\mu_2 = RTd\ln C.$$

Do đó: $a = -\frac{d\sigma}{RTd\ln C} = -\frac{Cd\sigma}{RTdC}$]

c. Chất hoạt động bề mặt

Từ phương trình Gibbs (3.15) ta phân biệt 2 trường hợp sau đây:

Trường hợp 1: Ta thấy a > 0 khi $\frac{d\sigma}{dC} < 0$ nghĩa là: sức căng bề mặt giảm khi nồng độ chất tan tăng. Còn a < 0 có nghĩa là nồng độ chất tan ở bề mặt cao hơn trong thể tích. Ta gọi đó là sự hấp phụ dương. Các chất tan làm giảm sức căng bề mặt 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 hidrocacbon mạch thẳng hoặc mạch vòng.

Trường hợp 2. Ta thấy a < 0 khi $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ nghĩa là: sức căng bề mặt tăng khi nồng độ chất tan tăng. a < 0 có nghĩa là nồng độ chất tan ở bề mặt cao hơn trong thể tích. Ta gọi đó là sự hấp phụ âm. Các chất làm tan làm tăng sức căng bề mặt được gọi là chất không hoạt động bề mặt. phần lớn các chất này là các chất điện ly.

d. Phương trình Sitkopxky

Khi nồng độ chất HĐBM nhỏ, σ của dung dịch giảm tỉ lệ bậc nhất với nồng độ C của chất HĐBM và: $\sigma_o - \sigma = \Delta\sigma = k.C$ Trong đó: k là hệ số tỷ lệ

σ_o là sức căng bề mặt của dung môi

σ là sức căng bề mặt của dung dịch

Khi nồng độ chất HĐBM lớn, tỉ lệ này không phải bậc nhất mà tuân theo phương trình Sitkopxky: $\sigma_o - \sigma = \Delta\sigma = \sigma_o.B.\ln(C/A + 1)$ (3.16)

Trong đó: B là hằng số (thường có giá trị bằng 0,2 tạI 20^{o}C) và ít phụ thuộc vào bản chất của chất HĐBM; còn 1/A là hằng số mao quản và là đại lượng đặc trưng cho từng chất HĐBM.

Phương trình này áp dung tốt cho các axits béo có mạch C không quá lớn. Phương trình Sitkopxky dạng vi phân có thể được sử dụng để chuyển phương trình Gibbs thành phương trình Langmua

e. Quy tắc Traube - Ducle

Thực nghiệm cho thấy độ HĐBM càng tăng khi mạch cacbon trong phân tử chất HĐBM càng dài. Chẳng hạn, trong một dãy đồng đẳng (ví dụ dãy các axit béo) độ HĐBM tăng trung bình 3,2 lần khi tăng thêm một nhóm CH_2. Điều này được tổng kết trong quy tắc Traube - Ducle sau đây: " Khi chiều dài của các axit béo tăng theo cấp số cộng thì đại lượng Gibbs tăng theo cấp số nhân". Cần lưu ý rằng, ngoài các axit béo, quy tắc này còn nghiệm đúng cho các dãy đồng đẳng khác của chất HĐBM như rượu, amin...Ngoài ra, nó chỉ đúng với dung môi là nước (dung môi phân cực mạnh).

Quy tắc Traube - Ducle 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 axít sau đây:

Axit butyric C_3H_7COOH tan trong nước (hạn chế)

Axít valeric C_4H_7COOH ít tan (khoảng 4%)

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

f. Cấu tạo lớp bề mặt trên gianh giới dung dịch - khí

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) b)

Hình 3.7. a. màng khí ; b. màng ngưng tụ .

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) nằm trong nước, còn nhóm không phân cực (đuôi thẳng) hướng ra không khí. Để giảm bớt năng lượng, các đuôi hidrôcacbon không hướng thẳng góc bề mặt, mà nằm ngang trên bề mặt.

3.2.2. Sự hấp phụ trên giới hạn bề mặt rắn - dung dịch.

Đây là quá trình quan trọng nhất với hoá học chất keo, vì nó gắn liền với các hiện tượng và ứng dụng của hệ keo.

a. Sự hấp phụ phân tử

Khi chất phân tán trong dung dịch dạng phân tử thì xảy ra sự hấp phụ phân tử. Chẳng hạn: quá trình tẩy trắng dầu thực vật bằng than hoạt tính, đất sét hoạt hoá....Lượng chất bị hấp phụ được tính theo công thức: $a = \frac{V(Co - C)}{m} 10^3$ (3.17)

Trong đó: a là đại lượng hấp phụ (mol/gam)

V là thể tích dung dịch (lit)

Co là nồng độ chất tan trong dung dịch trước khi hấp phụ (mol/lít)

C là nồng độ chất tan trong dung dịch sau khi hấp phụ (mol/lít)

m là khối lượng vật hấp phụ (g)

Nếu biết bề mặt riêng của vật hấp phụ, lượng chất hấp phụ này sẽ được quy về một đơn vị diện tích bề mặt (cm^2).

Có nhiều yếu tố ảnh hưởng đến quá trình hấp phụ phân tử, bao gồm:

Ảnh hưởng của nồng độ chất bị hấp phụ: với nồng độ loãng, sự phụ thuộc này có thể mô tả bằng phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Frendlich hay phương trình Langmuir. Cũng có thể dùng phương trình Gibbs, song vì thường không xác định được sức căng bề mặt σ trên giới hạn vật rắn-dung dịch nên không thể tính toán trực tiếp từ phương trình này được.

Ảnh hưởng của dung môi: Giữa môi trường và chất tan thường xảy ra sự cạnh tranh trong quá trình hấp phụ lên bề mặt vật rắn. Về mặt nhiệt động họ, chất nào có σ nhỏ hơn sẽ bị hấp phụ mạnh hơn.

Ảnh hưởng của bản chất vật hấp phụ: bản chất và độ xốp của vật hấp phụ ảnh hưởng rất lớn đến khả năng hấp phụ của nó. Vật hấp phụ càng xốp thì khả năng hấp phụ càng cao và ngược lại. Chất hấp phụ phân cực sẽ hấp phụ tốt chất phân cực và ngược lại.

Ảnh hưởng của bản chất bị hấp phụ: Theo Rebiđia, nếu sự có mặt của chất bị hấp phụ có tác dụng làm giảm càng nhiều sự khác biệt về độ phân cực trên bề mặt phân cách pha thì khả năng bị hấp phụ của nó càng cao.

Ảnh hưởng của thời gian và nhiệt độ: sự hấp phụ trong dung dịch xảy ra chậm hơn nhiều so với trong pha khí vì sự khuyếch tán ở đây diễn ra chậm hơn. Đặc biệt các chất bị hấp phụ có kích thước rất lớn khó khuyếch tán vào các vật hấp phụ có đường kính lỗ xốp nhỏ, do đó cần thời gian tiếp xúc dài để đạt được trạng thái cân bằng.

Khi tăng nhiệt độ, quá trình khuyếch tán tăng làm giảm thời gian đạt cân bằng, nhưng độ hấp phụ bị giảm xuống do tăng quá trình hấp phụ các phân tử khỏi bề mặt vật hấp phụ. Tuy nhiên, mức độ giảm ở đây thấp hơn so với trong pha khí.

b. Sự hấp phụ ion trong dung dịch các chất điện li

Các chất điện li là những chất không hoạt động bề mặt. Sự có mặt của chúng trong dung dịch làm tăng sức căng bề mặt của dung dịch so với dung môi nguyên chất, khi đó $\frac{d\sigma}{dC} > 0$ nên $\Gamma < 0$, nghĩa là trên bề mặt thoáng của dung dịch, chúng bị hấp phụ âm.

Khi cho vật hấp phụ rắn vào trong dung dịch sẽ xảy ra sự hấp phụ dương các ion chất điện li lên bề mặt rắn của vật hấp phụ. Quá trình này thường có tính chất chọn lọc và mang đặc tính trao đổi. Vật hấp phụ trao đổi với các ion dương được gọi là cationit; với các ion âm được gọi là anionit; với các ion dương và ion âm (tuỳ thuộc vào phản ứng của môi trường) được gọi là vật hấp phụ lưỡng tính.

Mức độ hấp phụ ion phụ thuộc vào hóa trị, bán kính và mức độ solvat hóa của các ion.

Các cation hoá trị cao bị hấp phụ mạnh hơn các cation hoá trị thấp,

với các cation cùng hoá trị thì bán kính ion càng lớn sẽ bị hấp phụ càng mạnh (lớp vỏ solvat hóa của chúng càng mỏng).

Do có khả năng hấp phụ trao đổi với các ion H^+ và OH^- chúng có thể làm thay đổi pH của môi trường.

3.2.3. Hiện tượng thấm ướt

a. Sự thấm ướt

Khi cho một giọt chất lỏng lên trên bề mặt chất rắn, nếu các phân tử chất lỏng có tương tác mạnh với các phân tử trên bề mặt rắn hơn là giữa các phân tử chất lỏng với nhau thì chất lỏng sẽ chảy loang ra trên bề mặt rắn. Đó là sự thấm ướt. Mức độ thấm ướt của chất lỏng trên bề mặt rắn được quyết định bởi tương quan giữa các sức căng bề mặt rắn - lỏng, rắn - khí và lỏng - khí và được đặc trưng bởi góc thấm ướt (hay góc tiếp xúc θ).

Hình 3.3. 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 θ giữa các cặp pha tương ứng.

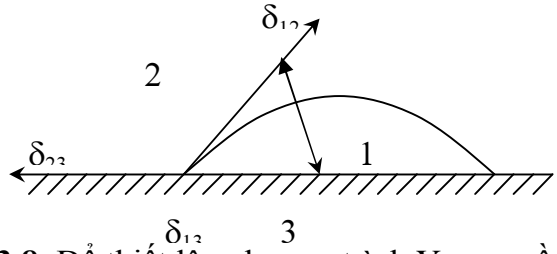
Nếu xét cân bằng lực trên bề mặt chất rắn thì tổng hợp lực tại T phải bằng không nên ta có:

$$\sigma_{RL} + \sigma_{LH}\cos\theta = \sigma_{RH} . \qquad (3.18)$$

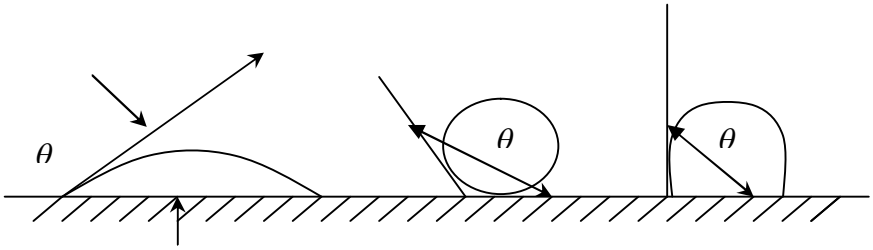
Khi cân bằng được thiết lập, giữa góc thấm ướt và sức căng bề mặt có một mốI liên hệ:

$$\cos\theta = \frac{\delta_{23} - \delta_{13}}{\delta_{12}}$$

Trong đó, δ_{12}, δ_{13} vai δ_{23} lần lượt là sức căng bề mặt trên giới hạn lỏng - không khí, rắn - lỏng và rắn – khí.



Hình 3.8. Để thiết lập phương trình Young về góc tiếp xúc.



Hình 3.9. Các trường hợp thấm ướt không hoàn toàn

Phương trình (3.18) 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 $\cos\theta$ được gọi là *hệ số thấm ướt,* có thể nhận giá trị từ +1 đến -1. Nếu $\theta < 90^0$, $\cos\theta > 0$ chất lỏng được gọi là thấm ướt bề mặt. Nếu $\theta > 90^0$, $\cos\theta < 0$ chất lỏng được gọi là không thấm ướt bề mặt.

Bề mặt thấm ướt được gọi là bề mặt ưa nước, bề mặt không thấm ướt nước được gọi là bề mặt ghét nước. Tính ưa nước của bề mặt có thể thay đổi do xử lí hoá học, ta gọi đó là sự biến tính bề mặt. Ví dụ: tính ghét nước của bề mặt tăng lên khi sử dụng xà phòng kim loại nặng hoặc khi sử lý 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. 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 ao. 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 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. Góc tiếp xúc của nước trên bề mặt một số chất rắn được ghi ở bảng 3.3.

Bảng 3.3. Góc tiếp xúc θ của nước trên một số bề mặt rắn.

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

b. 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 chất thấm ướt.

Điều này được giải thích như sau: Giả thiết góc tiếp xúc của nước tinh khiết trên bề mặt nào đó là θ (hình 3.3) phù hợp với phương trình Young (3.18).

$$\sigma_{RL} + \sigma_{LH}\cos\theta = \sigma_{RH}$$

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: $\sigma'_{RL} + \sigma'_{LH}\cos\theta' = \sigma_{RH}$ (3.18b).

So sánh (3.18) và (3.18b) ta có: $\sigma_{RL} + \sigma_{LH}\cos\theta = \sigma'_{RL} + \sigma'_{LH}\cos\theta'$

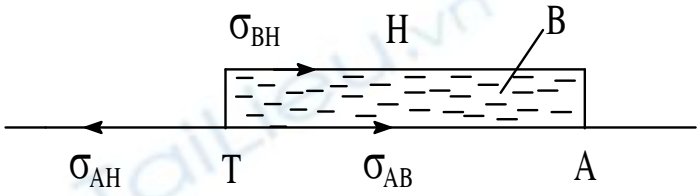
Vì $\sigma'_{RL} < \sigma_{LH}$ và $\sigma'_{LH} < \sigma_{LH}$ nên $\cos\theta' > \cos\theta$ hoặc $\theta' < \theta$

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. Chẳng hạn, trong mực viết 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 $\theta = 90^0 - 110^0$ (khả năng thấm ướt kém), mực không chảy loang trên giấy, nếu $\theta < 90^0$ tính thấm ướt quá mạnh, nét chữ bị nhoè.

c. Sự chảy loang: Sự chảy loang là trường hợp thấm ướt hoàn toàn của một giọt chất lỏng B lên bề mặt 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.

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 3.10). Dễ dàng nhận thấy rằng điều kiện chày loang là: $\sigma_{AH} > \sigma_{BH} + \sigma_{AB}$ hoặc $S = \sigma_{AH} - \sigma_{BH} - \sigma_{AB} > 0$ (3.19)

S trong hệ thức (3.19) được gọi là hệ số chảy loang.



Hình 3.10. Sự chảy loang. A, B – pha lỏng; H – pha hơi.

Các chất này loang tốt trên bề mặt nước: rượu ROH, axít hữu cơ R-COOH, amin R-NH_2; các chất không chảy loang: dầu vazelin, 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 2m trên mặt nước. Để làm tăng tốc độ chảy loang của những chất lỏng loang chậm người ta thường thêm rượu vào.

==========

CHƯƠNG 4
TÍNH CHẤT ĐỘNG HỌC PHÂN TỬ CỦA CÁC HỆ PHÂN TÁN

Thuyết động học phân tử coi các hệ keo như là một trường hợp riêng của các dung dịch thật: chất phân tán là chất tan, còn môi trường phân tán là dung môi. Điều này cho phép giải thích các hiện tượng thẩm thấu, khuyếch tán, cân bằng sa lắng là những tính chất không đặc trưng cho các hệ keo.

Sự khuếch tán chậm của hạt keo trong môi trường lỏng và khí cũng như áp suất thẩm thấu của dung dịch keo có giá trị rất nhỏ là sự khác biệt cơ bản của dung dịch keo với dung dịch thực. Tuy nhiên sự khác biệt này chỉ mang tính chất định lượng chứ không phải định tính. Không có sự khác nhau về cơ bản các tính chất động học phân tử của dung dịch thật và dung dịch keo.