

CHƯƠNG IX

HOÁ KEO

Hoá keo là một ngành học khoa học nghiên cứu các hệ phân tán trong đó kích thước của hạt phân tán nằm trong khoảng 10^{-7} - 10^{-5} cm gọi là hệ phân tán keo.

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

Trong công nghiệp, hoá keo được sử dụng rất nhiều:

- Kỹ nghệ đồ gốm sử dụng nguyên liệu đất sét, cao lanh là một loại huyền phù các Aluminosilicat hidrat hoá.

- Các ngành sản xuất giấy, nhuộm, thuốc da.

- Ngành cao su tổng hợp và chất dẻo

- Ngành bào chế thuốc

- Ngành chế biến thức ăn

I. Phân loại

1. Phân loại theo trạng thái tập hợp

1.1. Nếu môi trường phân tán là khí, còn các chất phân tán có thể là rắn, lỏng, khí, người ta gọi đó là AEROSOL.

Ví dụ: hệ bụi (R/K), hệ sương mù (L/K), hệ khói (K/K)

1.2. Nếu môi trường phân tán là lỏng, còn chất tan là rắn, lỏng, khí, người ta gọi đó là LYOSOL.

Ví dụ: dung dịch bùn (R/L), C_6H_6 trong nước (L/L), khí trong nước (K/L).

1.3. Nếu môi trường phân tán là rắn, chất phân tán là rắn, lỏng, khí, người ta gọi đó là XEROSOL.

Ví dụ: Bọt khí trong thủy tinh (K/R), thủy ngân trong phosphor (L/R), hợp kim (R/R).

2. Phân loại dựa trên sự tương tác giữa các chất phân tán và môi trường phân tán

2.1. Nếu giữa hạt phân tán và môi trường phân tán có sự tương tác, hệ keo được gọi là hệ keo ưa lưu, khi làm đông tụ thu được một khối đặc gọi là gel.

Ví dụ: Keo protit

2.2. Nếu giữa hạt phân tán và các phân tử dung môi không có sự tương tác, người ta gọi đó là hệ keo ghét lưu

Ví dụ: hệ keo vô cơ

2.3. Nếu một hệ phân tán, trong điều kiện này là hệ phân tán thật, trong điều kiện khác lại là hệ phân tán keo, người ta gọi đó là hệ bán keo.

Ví dụ: dung dịch xà phòng

II. Các phương pháp điều chế và tính chất keo

Các hệ keo chứa những hạt có kích thước trung gian giữa các phân tử và các hạt thô. Để đạt được độ phân tán keo, người ta có thể sử dụng những phương pháp sau:

- Phương pháp phân tán: chia nhỏ vật chất
- Phương pháp ngưng tụ: liên kết các ion, nguyên tử hay phân tử thành những tập hợp.

1. Phương pháp phân tán

Phân tán là quá trình dùng năng lượng (cơ năng, điện năng, năng lượng của sóng siêu âm ...) để chia nhỏ vật chất rồi phân bố vào một môi trường đồng nhất nào đó. Năng lượng này chủ yếu dùng để thắng lực liên kết giữa các phân tử của tương bị phân tán.

Những phương pháp phân tán thường gặp:

1.1. Phân tán cơ học: nghiền, xay các hạt rắn bằng cối xay keo cho đến khi có kích thước hạt keo.

1.2. Phân tán bằng siêu âm: dao động siêu âm có tần số cao hơn dao động âm thường, dưới tác dụng của dao động siêu âm, tiểu phân thô bị dẫn và nén liên tục, do đó bị gãy thành các tiểu phân có kích thước bằng hạt keo.

1.3. Phương pháp keo tán (sự pepti hoá) làm tan kết tủa do sự keo tụ gây ra - Phương pháp keo tán được thực hiện bằng cách làm giảm lực liên kết giữa các hạt lớn bằng chất điện li nào đó, kết quả những hạt lớn phân tán thành những hạt nhỏ có kích thước hạt keo.

Ví dụ: Cho FeCl_3 vào ống nghiệm đựng keo thô $\text{Fe}(\text{OH})_3$ và lắc, một lúc sau dung dịch có màu đỏ thẫm và kết tủa biến mất.

Trong thiên nhiên, sự tạo thành các dung dịch keo chủ yếu xảy ra dưới tác dụng của các yếu tố cơ học như sự rửa trôi, sự bào mòn ...

2. Phương pháp ngưng tụ

Hạt keo được hình thành do sự ngưng tụ các phân tử, nguyên tử, ion thành những hạt có kích thước hạt keo (khoảng $1\text{m}\mu$ (10^{-7}cm)). Quá trình ngưng tụ có 2 giai đoạn:

- Giai đoạn tạo mầm trong dung dịch quá bão hoà với vận tốc v_1 : cho các phân tử tập trung với nhau để tạo mầm.
- Giai đoạn phát triển mầm với tốc độ v_2 .

Các phương pháp ngưng tụ thường dùng:

2.1. Phương pháp hoá học

Ngưng tụ bằng phản ứng hoá học

Ví dụ: dung dịch keo sắt (III) được điều chế bằng phản ứng thủy phân FeCl_3 khi đun nóng.



$\text{Fe}(\text{OH})_3$ thu được không tan trong nước, nhưng không bị lắng xuống thành kết tủa, ở trong dung dịch dưới dạng keo trong suốt có dạng màu nâu đỏ.

2.3. Phương pháp thay thế dung môi

Nếu chất tan A hoà tan trong dung môi B, dung môi B lại tan trong dung môi C nhưng chất A lại không tan trong C. Ta điều chế hệ keo A trong C như sau:

Cho A hoà tan trong B, sau đó dung dịch thật này hoà tan trong C, chỉ có B tan trong C, còn A không tan trong C, nó ngưng tụ lại thành hạt keo.

Ví dụ: điều chế keo lưu huỳnh trong nước

S tan trong rượu nhưng không tan trong nước. Lấy một ít S hoà tan trong rượu sau đó cho dung dịch này vào bình đựng nước, lắc đều, do rượu ít, nước nhiều nên nước là dung môi, các phân tử S không tan trong nước, kết hợp lại thành keo S.

3. Tình chế dung dịch keo

Trong dung dịch keo mới điều chế còn lẫn tiểu phân dung dịch thật hay tiểu phân thô làm cho dung dịch kém bền, nên phải tiến hành tinh chế, tức loại bỏ các tiểu phân nói trên.

3.1. Loại tiểu phân thô

Do kích thước tiểu phân thô lớn hơn tiểu phân keo nên để loại tiểu phân thô, phải dùng giấy lọc hoặc phễu lọc xốp có kích thước khoảng 10^{-5} cm, khi đó hạt keo và dung dịch thật đi qua, còn tiểu phân thô bị giữ lại.

Ngoài ra người ta dùng phương pháp sàng để loại bỏ những tiểu phân thô.

3.2. Loại tiểu phân dung dịch thật (phân tử hay ion) Dùng phương pháp thẩm tích

Cho dung dịch keo vào túi thẩm tích (thường là túi bằng giấy bóng kính), nhúng vào cốc nước cất, các tiểu phân dung dịch thật sẽ đi ra khỏi túi (do túi có kích thước lỗ nhỏ), các hạt keo bị giữ lại. Cứ như vậy, thay nước cất trong cốc cho đến khi dung dịch trong túi đã tinh khiết.

Ngoài ra người ta còn dùng phương pháp siêu lọc, lọc dưới áp suất rất thấp, dùng phễu có lỗ rất nhỏ, nhỏ hơn kích thước hạt keo.

III. Tính chất động học của hệ keo

1. Chuyển động Brown

Chuyển động Brown là kết quả các va chạm giữa tiểu phân keo và tiểu phân dung môi đang chuyển động nhiệt.

Với kính hiển vi có độ phóng đại cao, ông Brown đã quan sát được đường đi của các hạt keo trong dung dịch, đó là đường gấp khúc và không có qui luật rõ rệt, gọi là chuyển động Brown.

Mỗi hạt keo trong dung dịch, ngoài chuyển động và dao động rất yếu (do khối lượng lớn), nó còn chịu tác dụng của các phân tử dung môi theo những lực không đồng nhất về mọi phía nên hướng của hạt keo thay đổi liên tục (10^6 lần/giây)

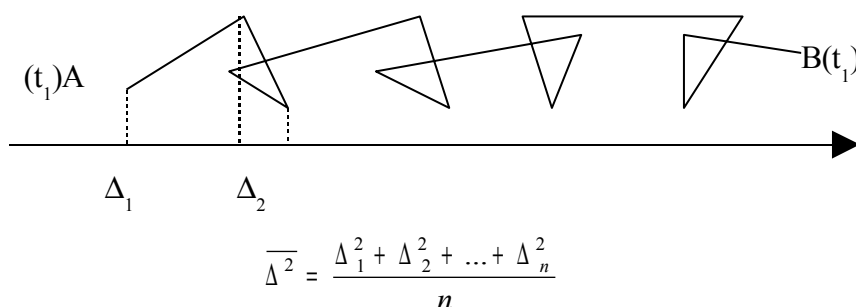
Để đặc trưng cho khả năng di chuyển của hạt keo, người ta dùng khái niệm độ dịch chuyển bình phương trung bình.

$$\overline{\Delta^2} = 2Dt \quad (\text{do Einstein tìm ra})$$

$\overline{\Delta^2}$: độ dịch chuyển bình phương trung bình của hạt

D: hệ số khuếch tán

t: thời gian hạt dịch chuyển từ điểm A đến điểm B



* Hệ số khuếch tán D là lượng chất khuếch tán trong một giây qua một tiết diện thẳng 1cm^2 khi gradient nồng độ (biến thiên nồng độ) bằng đơn vị.

Do từ định luật Fich:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} S dt$$

$$\text{nếu } \frac{dC}{dx} \text{ không phụ thuộc thời gian} \quad m = -D \frac{dC}{dx} St$$

$$\text{nếu } \frac{dC}{dx} = 1, S = 1, t = 1 \quad m = -D \frac{dC}{dx} St$$

$$\Rightarrow D = -m$$

$$D = \frac{kT}{6\pi \eta r} \quad (k = \frac{N}{R} = \text{const})$$

η : độ nhớt môi trường

R: hằng số khí

r: bán kính hạt keo

N: số Avogadro

T: nhiệt độ

Bán kính tăng thì hệ số khuếch tán giảm, hạt càng lớn thì khuếch tán chuyển động càng khó.

$$\text{Đối với hạt keo tròn} \quad D = \frac{A}{\sqrt[3]{M}}$$

A: hằng số phụ thuộc nhiệt độ và dung môi

M: khối lượng phân tử chất tan

Khối lượng phân tử chất tan tăng \rightarrow hệ số khuếch tán giảm

	M	D(20 ⁰)
Ure	60	0,81
Saccharose	342	0,31
Hemoglobin	63000	0,059

2. Áp suất thẩm thấu

Theo định luật Van't Hoff: $\pi = CRT$

Nếu trong một lít dung dịch có n' tiểu phân

$$C = \frac{n'}{N} \Rightarrow \pi = \frac{n' RT}{N} = kn' RT \quad (k = \frac{R}{N})$$

Vậy π phụ thuộc số tiểu phân chất tan có trong một đơn vị thể tích và nhiệt độ T.

Khi dung dịch thật và dung dịch keo có nồng độ khối lượng chất tan như nhau thì trong cùng một đơn vị thể tích, số phân tử thật lớn hơn số phân tử keo rất nhiều $\Rightarrow \pi$ dung dịch thật $> \pi$ dung dịch keo. Tương tự, Δt_s và Δt_d của dung dịch keo đều nhỏ hơn dung dịch thật ở cùng điều kiện rất nhiều.

3. Ứng dụng của hiện tượng khuếch tán và áp suất thẩm thấu

Hiện tượng khuếch tán và áp suất thẩm thấu π có ý nghĩa lớn trong sự trao đổi chất điện li qua màng sinh vật Donan.

Giả thiết màng sinh vật là màng thẩm tích ngăn đôi bình, một bên là dung dịch nước của keo protein RNA, bên kia là dung dịch điện li NaCl. Màng này cho phép dung môi và những ion chất điện giải đi qua, không cho hạt keo đi qua.

I. dung dịch RNA(C1)			Màng sinh vật	II. dung dịch NaCl (C2)	
R ⁻	Na ⁺	Cl ⁻		Na ⁺	Cl ⁻
Đầu C ₁	C ₁	O		C ₂	C ₂
Cuối C ₁	C ₁ +x	x		C ₂ -x	C ₂ -x

(x: lượng ion chạy từ II->I)

Theo Donan, tại cân bằng ta có:

$$[Na^+]_I [Cl^-]_I = [Na^+]_{II} [Cl^-]_{II}$$

$$(C_1 + x)x = (C_2 - x)^2$$

$$C_1x + x^2 = C_2^2 - 2C_2x + x^2$$

$$\Rightarrow x(C_1 + 2C_2) = C_2^2$$

$$x = \frac{C_2^2}{C_1 + 2C_2} \text{ hay } \frac{x}{C_2} = \frac{C_2}{C_1 + 2C_2}$$

$\frac{x}{C_2}$: số phần chất điện li di chuyển từ II đến I

Có hai trường hợp xảy ra:

* Khi $C_2 \ll C_1$ (nồng độ chất điện li \ll nồng độ chất keo)

$\Rightarrow \frac{x}{C_2} \rightarrow 0$: Hầu như không có chất điện li đi qua màng. Vậy khi yêu cầu về dinh dưỡng của sinh vật cao, sự cung cấp dinh dưỡng của môi trường quá kém thì sinh vật khó tồn tại hoặc không có năng suất cao.

* Khi $C_2 \gg C_1$ (nồng độ chất điện li \gg nồng độ chất keo)

$\Rightarrow \frac{x}{C_2} \rightarrow 1/2$: chất điện li hầu như không có chất điện li đi qua màng. Như vậy trong điều

kiện môi trường cung cấp dinh dưỡng ở mức tối đa, lượng chất dinh dưỡng sinh vật có thể hấp thụ được không quá 1/2. Vậy muốn tăng năng suất cây trồng hay vật nuôi, cần chăm sóc chúng một cách hợp lý để chúng phát triển tốt và tránh lãng phí.

IV. Tính chất quang học của hệ keo

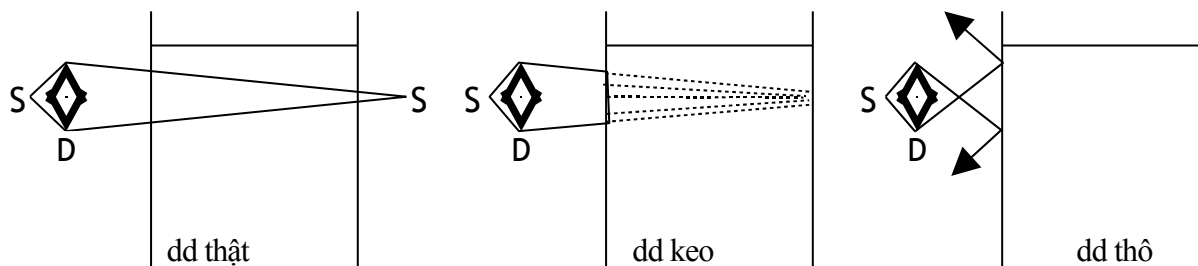
1. Sự phân tán ánh sáng

1.1. Hiện tượng

- Khi chiếu một chùm tia sáng qua một dung dịch thật, một phần bị dung dịch hấp thụ, một phần đi qua hoàn toàn và ta hứng được ảnh của nguồn sáng ở phía sau dung dịch.

- Khi chiếu một chùm sáng qua dung dịch keo, ta luôn được một giải sáng hình nón cụt trong dung dịch keo, gọi là hình nón Tyndahl. Hiện tượng này gọi là hiện tượng Tyndahl.

- Khi chiếu một chùm sáng qua dung dịch thô, một phần bị hấp thụ, phần còn lại bị phản xạ trở lại.



1.2. Giải thích hiện tượng

- Ở dung dịch thật, kích thước hạt phân tử tán nhỏ hơn bước sóng của ánh sáng, nên ánh sáng truyền qua dễ dàng.

- Ở dung dịch thô, kích thước hạt phân tử lớn hơn bước sóng của ánh sáng chiếu vào nên ánh sáng không đi qua được, trừ phần bị hấp thụ, phần còn lại bị phản xạ hoàn toàn.

- Với dung dịch keo, kích thước hạt phân tử bằng kích thước của bước sóng ánh sáng chiếu vào nên khi các hạt keo nhận được năng lượng của bức xạ, chúng trở thành các nguồn sáng thứ cấp phát sóng theo mọi phương, gọi là ánh sáng phân tán, vì thế hình thành hình nón cắt Tyndahl trong dung dịch keo.

Rayleigh đưa ra công thức tính cường độ ánh sáng phân tán đối với hạt keo tròn:

$$I_{pt} = KI_0 \frac{v V^2}{\lambda^4}$$

I_{pt} : cường độ ánh sáng phân tán

I_0 : cường độ ánh sáng tới

K: hằng số

v: nồng độ hạt

V: Thể tích của hạt phân tán

λ : bước sóng của ánh sáng tới

Đối với dung dịch keo, nếu ta dùng nguồn sáng nhất định (I_0 và λ không đổi) chiếu vào dung dịch keo có tiểu phân như nhau (V không đổi) thì cường độ ánh sáng khuếch tán chỉ phụ thuộc vào nồng độ hạt, đây là cơ sở xác định nồng độ dung dịch keo bằng phương pháp đo độ đục.

Dựa vào hiện tượng Tyndahl, người ta dùng kính hiển vi để quan sát tiểu phân keo mà mắt thường không nhìn thấy được. Trên nền tối các điểm sáng chuyển động hỗn loạn. Dùng kính này ta đếm được số hạt trong một thể tích nhất định, tức là xác định được nồng độ keo. Biết nồng độ khối lượng của dung dịch keo, ta biết được khối lượng hạt keo và thể tích hạt keo. Nếu hạt keo hình cầu, ta tính được bán kính.

2. Sự hấp thụ ánh sáng

Trên đây ta nói đến sự phân tán ánh sáng bởi các hạt keo không dẫn điện. Đối với hạt keo dẫn điện, ngoài hiện tượng phân tán ánh sáng trên bề mặt hạt, tuân theo phương trình Rayleigh mà hiệu ứng này thường nhỏ, còn có hiện tượng hấp thụ ánh sáng. Thường thì hiệu ứng này thể hiện mạnh hơn hiệu ứng trên. Xét toàn bộ, do cả hai hiệu ứng này chồng lên nhau, do đó đối với hệ chứa các hạt dẫn điện, việc dùng phương trình Rayleigh không còn nghiệm đúng nữa.

Khi có sự hấp thụ đặc biệt một tia sáng nào đó, sự phụ thuộc giữa I_{pt} vào λ^4 và V^2 bị phá vỡ, mức độ phân cực của ánh sáng phân tán cũng thay đổi. Trong hạt dẫn điện, 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 xoay chiều với tần số của sóng điện từ - Vì có dòng điện đó, điện năng biến thành nhiệt năng - Đó là sự hấp thụ ánh sáng.

3. Màu sắc của hệ keo

Các hệ keo thường có màu sắc. Những đá quý có màu vì trong đá có một lượng rất nhỏ kim loại nặng, hoặc oxit của chúng phân tán dưới dạng keo. Ví dụ trong ngọc đỏ tía có hợp chất sắt, trong ngọc bích có hợp chất crom.

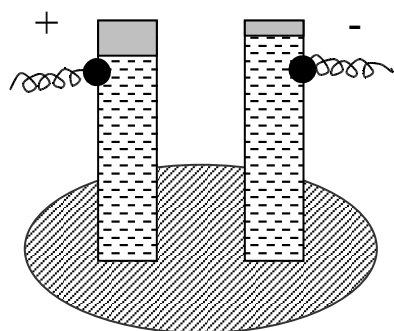
Nguyên nhân màu sắc của hệ keo rất phức tạp - Bản chất của tương phân tán, môi trường phân tán, độ phân tán của hạt, hình dạng và cấu tạo của chúng đều ảnh hưởng đến màu sắc của hệ keo vì những yếu tố đó đều ảnh hưởng đến sự phân tán và hấp thụ ánh sáng - màu sắc của các hệ còn phụ thuộc vào điều kiện quan sát và cách điều chế chúng.

V. Tính chất điện của hệ keo

1. Các hiện tượng điện động học

1808, giáo sư Rêit, nhà vật lý Nga, đã phát hiện các hạt trong hệ keo có mang điện tích.

Ông làm thí nghiệm như sau:



Sơ đồ thí nghiệm của Rêit

Cắm hai ống thủy tinh trên một tảng đất sét nhào, đổ nước đều và cắm hai điện cực vào hai ống rồi cho dòng điện một chiều chạy qua. Một lát sau, ông thấy ống cắm dương cực đục, còn ống cắm cực âm vẫn trong nhưng mực nước có cao hơn trong ống cắm cực dương một ít - Quá trình vận chuyển các hạt keo đất chứng tỏ nó tích điện âm.

- Quá trình vận chuyển hạt keo gọi là sự điện li
- Song song với quá trình vận chuyển hạt keo còn có sự chuyển môi trường, quá trình đó gọi là sự điện thẩm.

2. Cấu tạo của hạt keo - Tính bền của các dung dịch keo

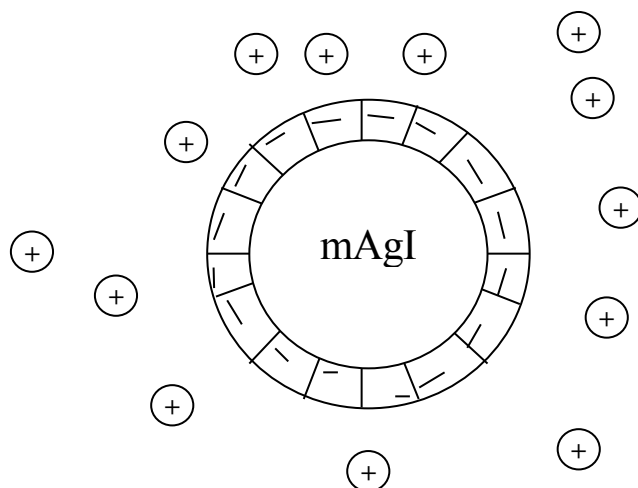
Các hạt keo có bề mặt lớn nên về mặt nhiệt động học là không bền. Trong thực tế, trong những điều kiện nhất định, dung dịch keo có thể tồn tại trong thời gian dài do cấu trúc hạt keo có những đặc điểm của nó.

Ví dụ: khi cho AgNO_3 tác dụng với dung dịch KI dư, ta được dung dịch keo AgI. Quá trình hình thành được mô tả như sau:

Đầu tiên có sự hình thành phân tử AgI, các phân tử này tập hợp với nhau thành hạt có kích thước lớn nào đó đủ làm xuất hiện bề mặt dị thể giữa hạt AgI và môi trường phân tán.

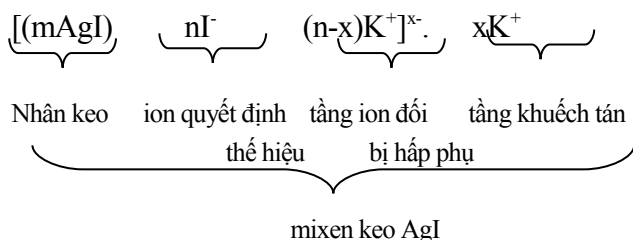
Các hạt này đóng vai trò là nhân keo. Trường hợp này dung dịch dư KI, nhân keo sẽ hấp phụ một lượng lớn ion I^- lên bề mặt (ion I^- có trong thành phần nhân keo, bề mặt nhân keo sẽ hấp phụ ưu tiên những ion nào trong thành phần của nó) và làm nhân keo tích điện âm, và ta được keo âm (Ion I^- được gọi là ion quyết định thế hiệu). Để trung hoà điện, bề mặt nhân keo hút một lượng lớn ion trái dấu (K^+) đến gần bề mặt và các ion này gắn bó tương đối chặt chẽ với bề mặt nhân keo, hình thành lớp điện kép trên bề mặt nhân keo, đó cũng là quá trình hình thành ion keo.

Toàn bộ ion keo sẽ được trung hoà điện bằng một lượng tương đương các ion K^+ nằm rải rác trong dung dịch, lớp ion K^+ này làm thành tầng khuếch tán, toàn bộ ion keo (hạt keo) và ion tầng khuếch tán tạo thành mixen keo trong dung dịch.



Sơ đồ cấu tạo mixen keo AgI

Công thức cấu tạo keo AgI âm



Các hạt keo tích điện cùng dấu sẽ đẩy nhau. Đó là nguyên nhân tại sao dung dịch keo lại bền vững.

Như vậy, tính bền vững của keo ghét lưu là do sự tích điện cùng dấu của các ion keo quyết định. Đối với keo ưa lưu, tính bền vững chủ yếu do lớp vỏ sonvat quyết định. Lớp vỏ này ngăn cản không cho các hạt keo dính lại.

Ngoài các nguyên nhân trên, tính bền vững của các dung dịch keo còn do sự chuyển động nhiệt của ion keo, nhưng nguyên nhân này là thứ yếu.

3. Các loại thể xuất hiện trên bề mặt mixen keo

3.1. Thể nhiệt động φ

Khi khảo sát sự hình thành mixen keo, ta thấy giữa bề mặt tích điện của nhân keo với các ion đối có trong dung dịch (theo một lượng tương đương) tạo nên một lớp điện kép và do đó xuất

hiện một bước nhảy thế giữa bề mặt nhân keo (pha rắn) với dung dịch. Thế đó được gọi là thế nhiệt động φ .

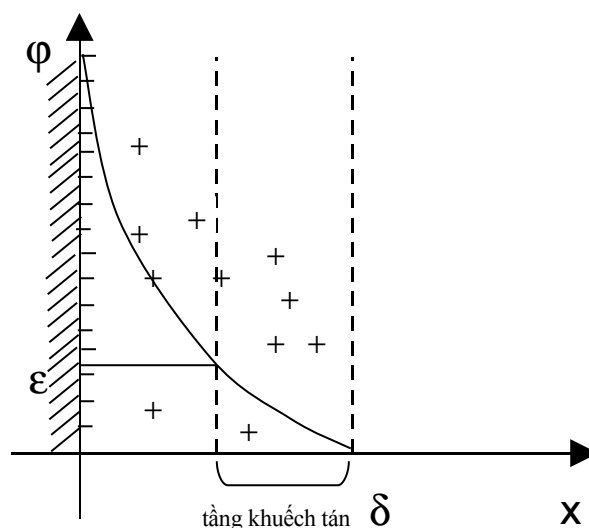
Độ lớn của thế này chỉ phụ thuộc vào các đặc trưng nhiệt động của mixen keo và dung dịch, đặc biệt phụ thuộc vào mật độ ion quyết định thế trên bề mặt nhân keo.

Thế nhiệt động φ không ảnh hưởng nhiều đến tính bền của hệ keo, giá trị của nó tương đối ổn định và được quyết định chủ yếu ở tầng hấp phụ.

3.2. Thế điện động ε

Trong cấu tạo của mixen keo, giữa hạt keo và ion tầng khuếch tán gắn bó không thật chặt chẽ với nhau. Dưới tác dụng của những yếu tố nhiệt động của hệ, các hạt keo và ion tầng khuếch tán luôn chuyển động tương đối với nhau, ta có thể xem hạt keo là phần tĩnh, các ion tầng khuếch tán là phần động. Giữa phần tĩnh và phần động tương đối, xuất hiện một lớp điện kép và một thế tương ứng. Thế này thay đổi theo sự chuyển động tương đối so với nhau giữa hạt keo và tầng khuếch tán, gọi là thế điện động ε .

Vậy thế điện động ε là thế xuất hiện giữa tầng hấp phụ và tầng khuếch tán khi chúng chuyển động tương đối so với nhau.



Độ lớn của thế điện động ε phụ thuộc vào bề dày của tầng khuếch tán, vào sự có mặt của các chất điện li trong môi trường phân tán.

$$\varepsilon = k \cdot \delta \quad \text{và} \quad \delta = \sqrt{\frac{K'}{2\mu}} = \sqrt{\frac{K'}{\sum c_i Z_i^2}}$$

δ : bề dày tầng khuếch tán

μ : lực ion của dạng dung dịch

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2$$

Thế điện động ε tỷ lệ thuận với bề dày tầng khuếch tán, tỷ lệ nghịch với lực ion của dung dịch. Vì thế, muốn làm giảm bề dày tầng khuếch tán, ta tăng lực ion của dung dịch bằng cách thêm chất điện giải vào hệ keo.

VI. Đặc tính bề mặt và sự hấp phụ của dung dịch keo

1. Sức căng bề mặt

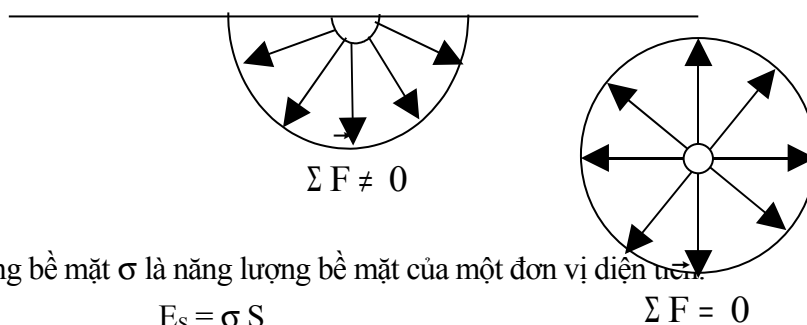
Các phân tử ở trong lòng pha ngưng tụ (rắn, lỏng) chịu tác dụng trung bình về mọi phía các lực như nhau nên lực tổng hợp tác dụng lên một phân tử bằng không, trong khi đó, với các phân tử ở trên bề mặt hay sát bề mặt, tổng hợp lực tác dụng vào nó khác không và hướng trong lòng chất lỏng theo phương vuông góc với bề mặt của pha ngưng tụ.

Vậy năng lượng "dư" của các phân tử trên bề mặt so với các phân tử nằm sâu trong lòng chất đó gọi là năng lượng bề mặt.

Giả sử một chất có bề mặt S , năng lượng bề mặt của nó là E_s thì:

$$E_s = k.S$$

Trong đó k là một hằng số phụ thuộc vào nhiệt độ và bản chất chất của chất đó, gọi là sức căng bề mặt, kí hiệu là σ .



Vậy, sức căng bề mặt σ là năng lượng bề mặt của một đơn vị diện tích.

$$E_s = \sigma.S$$

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

Nếu năng lượng bề mặt đo bằng erg, diện tích đo bằng cm^2 .

$$\sigma = \frac{\text{erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn.cm}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{dyn}}{\text{cm}}$$

Vậy sức căng bề mặt có thứ nguyên bằng lực tác dụng trên một đơn vị chiều dài của bề mặt. Đó chính là lực cần thiết (erg) để tách các phân tử nằm trên 1cm chiều dài trên bề mặt khỏi lực hút của các phân tử trong lòng chất đó.

Thực nghiệm cho thấy rằng: sức căng bề mặt của chất rắn là lớn nhất, sau đó đến các chất khác theo thứ tự:

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

Vì lực giữa các phân tử là nhỏ nên sức căng bề mặt của các hợp chất phân tử nhỏ và giảm theo chiều: phân cực + liên kết hidro > phân cực > không phân cực.

Vì lý do này mà sức căng bề mặt của nước rất lớn và các hidrocarbon có sức căng bề mặt nhỏ. Các chất điện li nóng chảy và các kim loại có sức căng bề mặt lớn vì liên kết giữa các phân tử bền.

2. Sự hấp phụ

2.1. Khái niệm về sự hấp phụ

Những chất mà sự tồn tại của nó có hình thành bề mặt sẽ có năng lượng dự trữ cao hơn những chất không tồn tại bề mặt. Theo nguyên lý II, các hệ có tồn tại bề mặt không bền, khi gặp các điều kiện có thể, chúng sẽ tự diễn biến để trở về trạng thái có năng lượng thấp hơn.

Theo biểu thức: $E_s = \sigma \cdot S$, muốn làm giảm năng lượng bề mặt có thể tự làm giảm bề mặt S hay làm giảm sức căng bề mặt σ .

Sự tự làm giảm bề mặt S đã giải thích tại sao trong quá trình rơi tự do, các chất lỏng tự biến toàn khối cầu vì khối cầu có bề mặt nhỏ nhất, ứng với cùng một khối lượng vật chất.

Khi không có khả năng làm giảm bề mặt S , hệ có thể tự diễn để giảm sức căng bề mặt bằng cách hấp phụ các chất khác có sức căng bề mặt nhỏ hơn.

Vậy sự hấp phụ là sự tập trung (tự diễn biến) một chất này lên bề mặt chất khác thường làm giảm năng lượng bề mặt.

- Nếu quá trình hấp phụ dẫn đến sự giảm năng lượng bề mặt của vật hấp gọi là sự hấp phụ dương (ví dụ nước hấp phụ rượu).

- Nếu sự hấp phụ dẫn đến sự tăng năng lượng bề mặt của vật hấp gọi là sự hấp phụ âm (ví dụ: dầu hấp phụ rượu).

2.2. Độ hấp phụ

Độ hấp phụ là lượng chất được hấp phụ trên một đơn vị diện tích hay một đơn vị khối lượng vật hấp ở trạng thái cân bằng hấp phụ.

Chất bị hấp phụ chỉ tạo một lớp trên bề mặt chất hấp phụ gọi là sự hấp phụ đơn lớp.

Nếu lực hấp phụ giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ quá lớn khiến cho sự hấp phụ tạo nên nhiều lớp chất bị hấp phụ trên bề mặt chất hấp phụ gọi là sự hấp phụ đa lớp.

Tuỳ thuộc vào bản chất của lực tương tác giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ người ta chia ra sự hấp phụ lý học và sự hấp phụ hoá học.

2.3. Sự hấp phụ lý học

Thực chất của sự hấp phụ lý học là sự hấp phụ phân tử. Sự hấp phụ xảy ra do lực hút phân tử (lực Vander Waals) quyết định.

Ví dụ: than hoạt tính hấp phụ khí Cl_2 trong các mặt nạ phòng độc.

Sự hấp phụ lý học có những đặc điểm sau:

- Lực hấp phụ nhỏ nên sự hấp phụ mang tính thuận nghịch.
- Sự hấp phụ toả nhiệt nên khi nhiệt độ tăng, độ hấp phụ giảm và quá trình phản hấp phụ được tăng cường. Đó là nguyên tắc để phục hồi lại các mặt nạ phòng độc.

2.4. Sự hấp phụ hoá học

Thực chất của sự hấp phụ hoá học là sự hấp phụ ion. Các ion bị hấp phụ tạo nên các hợp chất hoá học khó tan trên bề mặt chất hấp phụ.

Sự hấp phụ hoá học có các đặc điểm sau:

- Bề mặt chất hấp phụ bị hấp phụ những ion có điện tích trái dấu với điện tích của bề mặt chất hấp phụ.

- Lực hấp phụ rất lớn, nên sự hấp phụ hoá học có tính chất bất thuận nghịch, nhiệt hấp phụ tương đương với nhiệt của phản ứng hoá học. Nói chung khi nhiệt độ tăng, độ hấp phụ tăng.

- Sự hấp phụ hoá học mang tính chất hoá học, sự chọn lọc tuân theo những quy tắc sau đây:

- Với những ion có cùng điện tích, chất hấp phụ ưu tiên hấp phụ các ion có trong thành phần của chất hấp phụ - Việc hấp phụ những ion có trong thành phần chất hấp phụ tạo điều kiện thuận lợi cho việc xây dựng mạng lưới tinh thể.

- Với những ion có điện tích khác nhau, bề mặt ưu tiên hấp phụ có ion điện tích trái dấu với điện tích bề mặt.

Cần lưu ý là giữa hấp phụ lý học và hấp phụ hoá học không có ranh giới rõ rệt mà sự phân chia chỉ có tính tương đối.

2.5. Sự hấp phụ trên ranh giới phân chia dung dịch - khí. Chất hoạt động bề mặt

Tuỳ theo khả năng bị hấp phụ trên ranh giới phân chia dung dịch - khí mà người ta chia ra làm chất hoạt động bề mặt (viết tắt là HĐBM) và chất không hoạt động bề mặt (KHĐBM).

- Chất HĐBM là chất có khả năng bị hấp phụ trên bề mặt phân chia hai pha.

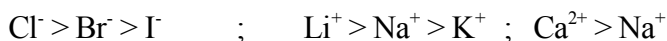
Sự hấp phụ chất HĐBM là hiện tượng bề mặt nên nó chỉ xảy ra khi chất HĐBM làm giảm sức căng bề mặt của dung môi. Do đó có thể định nghĩa chất HĐBM là chất làm giảm sức căng bề mặt của dung môi. Vậy chất HĐBM phải có sức căng bề mặt nhỏ hơn so với dung môi và ít hoà tan, vì nếu không, nó có xu hướng rời khỏi bề mặt mà tan sâu vào trong chất lỏng.

Các chất HĐBM đối với nước thường là các hợp chất hữu cơ mà phân tử của chúng có nhóm phân cực $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_3\text{H}$... và nhóm không phân cực C_nH_m (với n khá lớn). Nhóm phân cực ưa nước nên quay vào bề mặt của nước, trong khi đó nhóm không phân cực kỵ nước nên bị đẩy ra ngoài. Từ đó ta hiểu vì sao các chất HĐBM rất ít tan trong nước.

Các chất HĐBM được ứng dụng rộng rãi không những để làm bền các hệ nhũ tương, huyền phù ... mà còn được dùng làm chất tẩy rửa, làm chất ăn mòn (pha thêm một lượng nhỏ của một số chất HĐBM vào trong dầu, mỡ sẽ làm giảm tốc độ ăn mòn của thép nhiều lần).

Nếu các phân tử của chất tan không tập trung ở trên bề mặt mà đi sâu vào trong lòng dung môi và làm tăng sức căng bề mặt của dung môi thì gọi là chất không hoạt động bề mặt. Đó là các chất có sức căng bề mặt lớn hơn dung môi và tan nhiều trong dung môi đó. Nếu dung môi là nước thì đó là các axit, bazơ và muối vô cơ tan. Trong phân tử các chất này không có phần kỵ nước (đảm bảo cho chúng đi sâu vào trong lòng của nước và làm tăng sức căng bề mặt của nước), từ đó suy ra rằng:

Ion bị hidrat hoá càng mạnh thì khả năng làm tăng sức căng bề mặt dung môi của nó càng lớn.



Ngoài ra còn có những chất tan không làm biến đổi sức căng bề mặt, vì có sức căng bề mặt gần bằng sức căng bề mặt của dung môi. Ví dụ đường saccharose hầu như không làm biến đổi sức căng bề mặt của nước.

2.6. Sự hấp phụ trao đổi

Các ion ở tầng khuếch tán cũng như các ion bị vật rắn hấp phụ rất có thể tham gia trao đổi với các ion có trong môi trường - người ta gọi đó là sự hấp phụ trao đổi.

Sự hấp phụ trao đổi có những đặc điểm sau:

a. Sự hấp phụ trao đổi chỉ xảy ra đối với một số ion xác định.

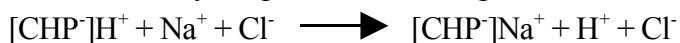
Người ta phân biệt chất hấp phụ axit và chất hấp phụ bazơ

- Chất hấp phụ axit, ví dụ SiO_2 , SnO_2 xử sự như axit, có khả năng trao đổi với cation.

- Chất hấp phụ bazơ, ví dụ $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, xử sự như bazơ, có khả năng trao đổi với anion.

Đối với chất hấp phụ lưỡng tính, tùy theo pH của môi trường mà nó có khả năng hấp phụ trao đổi với cation và anion- ví dụ Aluminosilicat.

- b. Sự hấp phụ trao đổi không phải luôn luôn thuận nghịch
- c. Xảy ra chậm hơn nhiều so với hấp phụ phân tử, nhất là đối với các ion nằm sâu trong chất hấp phụ.
- d. Có thể làm thay đổi pH của môi trường khi ion trao đổi là H^+ hay OH^- .



Sự hấp phụ trao đổi có ý nghĩa rất lớn trong việc nghiên cứu đất trong sinh vật học cũng như trong kỹ thuật. Trong đất có keo lưỡng tính, do sự hấp phụ trao đổi, đất có khả năng giúp cây trồng giữ được phân bón và giải phóng dần cung cấp cho cây trong điều kiện cần thiết, do đó phân bón không bị rửa trôi - Với đất bạc màu, keo đất dạng hữu cơ có ít nên khả năng giữ phân bón kém, phân dễ bị rửa trôi.

Trong kỹ thuật, sự hấp phụ trao đổi có ý nghĩa rất lớn. Ví dụ trong quá trình nhuộm những sợi bông thực vật hấp phụ từ môi trường các cation màu và đẩy vào dung dịch các ion Ca^{2+} . Những chất có khả năng hấp phụ trao đổi với cation gọi là Cationit, những chất có khả năng hấp phụ trao đổi với anion gọi là Anionit - Việc sử dụng các cationit và anionit đang được áp dụng rộng rãi để làm sạch nước, thu hồi các kim loại quý từ dung dịch vô cùng loãng các kim loại đó.

VII. Sự đông tụ keo

Về nguyên tắc, nếu ta loại bỏ các yếu tố duy trì tính bền của hệ keo sẽ dẫn đến sự keo tụ, các hạt keo dính lại với nhau và tạo thành kết tủa.

Các kết tủa keo có kiến trúc khác nhau. Loại keo ghét lưu khi lắng xuống không kéo theo dung môi và kết tủa dưới dạng bột rất nhỏ hoặc dưới dạng như bông. Ngược lại, các keo ưa lưu, khi lắng xuống kéo theo một lượng dung môi tương đối lớn nên kết tủa có tính nhầy. Một số keo ưa lưu khi đông tụ, tất cả trở thành một khối nhầy. Nếu dung môi là nước thì gọi là hidrogel. Thịt đông là một ví dụ điển hình về hidrogel.

Sau đây ta xét một số phương pháp làm đông tụ keo.

1. Sự làm đông tụ keo bằng chất điện li

1.1 Đối với keo ghét lưu

Khi cho một chất điện li vào dung dịch keo ghét lưu, do nồng độ ion trong dung dịch tăng lên, các hạt keo sẽ hấp phụ thêm các ion trái dấu do đó điện tích của chúng giảm nhanh, kết quả là keo sẽ đông tụ.

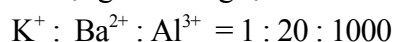
Thí dụ: Sự tạo thành các châu thổ cửa sông đổ ra biển là kết quả của sự đông tụ keo bằng chất điện li kéo dài trong nhiều năm.

1.2. Đối với keo ưa lưu, sự làm đông tụ keo khó hơn nhiều vì lớp vỏ solvat rất bền vững. Muốn làm đông tụ keo ưa lưu phải thêm một lượng lớn chất điện li để lấy mất lớp vỏ solvat.

Thí dụ: Trong nhà máy xà phòng, người ta phá keo xà phòng bằng cách cho một lượng lớn tinh thể muối ăn vào.

Tác dụng làm đông tụ keo của các chất điện li phụ thuộc nhiều vào điện tích của ion ngược dấu với hạt keo. Điện tích của ion này càng cao thì tác dụng làm đông tụ keo càng mạnh, do đó lượng chất điện li dùng để làm đông tụ keo càng nhỏ.

Thí dụ: tác dụng làm đông tụ keo âm As_2S_3 của các cation như sau:



2. Sự làm đông tụ keo bằng keo tích điện trái dấu

Khi trộn hai dung dịch keo tích điện trái dấu thì các keo tích điện trái dấu sẽ trung hoà lẫn nhau và kết tủa lắng xuống. Trong trường hợp này cần chú ý rằng muốn đông tụ keo hoàn toàn phải dùng một tỷ lệ nhất định các dung dịch keo.

Thí dụ: Người ta dùng phèn nhôm ($K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$) để làm trong nước. Các hạt đất sét, cát ... trong nước sông tích điện âm khi gặp các hạt keo nhôm hidroxít (do sự thủy phân của ion Al^{3+}) tích điện dương sẽ lắng xuống thành kết tủa.

3. Sự làm đông tụ keo bằng cách đun nóng

Khi nhiệt độ tăng làm tăng tốc độ chuyển động nhiệt của các hạt keo, do đó làm giảm khả năng hấp phụ của lớp hấp phụ và làm hạt keo tích điện kém. Vì vậy khi va chạm chúng dễ kết hợp và đông tụ.

Tuy nhiên, tính bền của các dung dịch keo đối với nhiệt là khác nhau.

Thí dụ: keo As_2S_3 dễ bị đông tụ khi đun nóng nhưng keo $Fe(OH)_3$ không biến đổi khi đun nóng.

VIII. Sự pepti hóa

Các kết tủa keo khi tiếp xúc với nước tự chuyển thành dung dịch keo gọi là các keo thuận nghịch. Ngược lại, các kết tủa keo khi tiếp xúc với nước không thể chuyển lại thành dung dịch keo gọi là keo bất thuận nghịch (thí dụ: keo $Fe(OH)_3$).

Tuy nhiên, đôi khi thêm vào một lượng nhỏ các chất điện li, kết tủa keo bất thuận nghịch có thể chuyển thành dung dịch keo.

Sự tạo thành dung dịch keo bằng cách cho một lượng nhỏ chất điện li tác dụng với kết tủa keo bất thuận nghịch được gọi là sự peptit hoá.

Hiện tượng này được giải thích như sau:

Khi cho một chất điện li vào thì các hạt của kết tủa keo sẽ hấp phụ cùng một loại ion, do đó chúng tích điện cùng dấu. Các hạt điện tích cùng dấu này sẽ đẩy nhau và đi vào dung dịch.

Sự pepti hoá là một trong những phương pháp phân tán quan trọng nhất để điều chế các dung dịch keo.