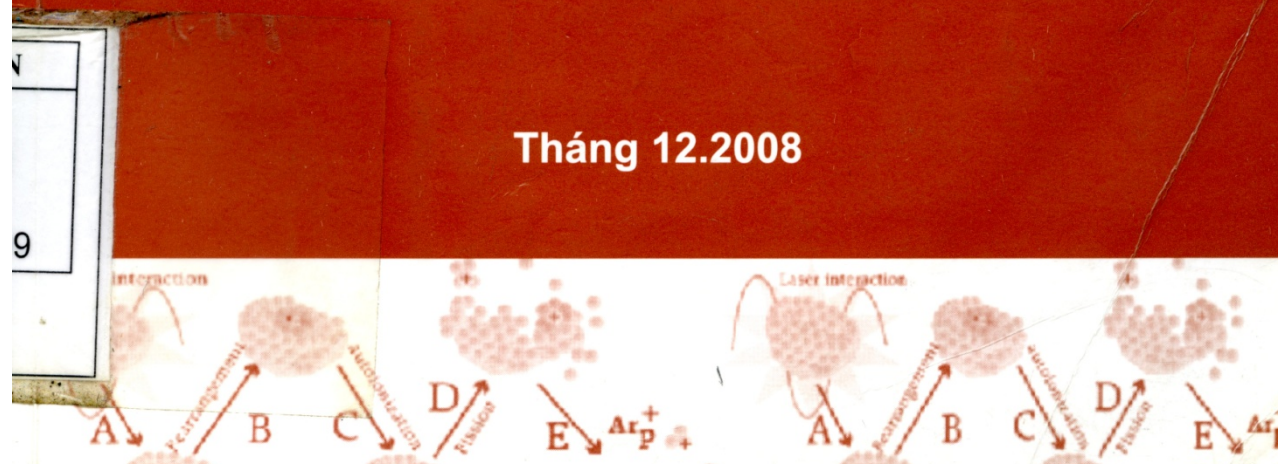


ĐẠI HỌC CÔNG NGHIỆP TP. HỒ CHÍ MINH
TRUNG TÂM CÔNG NGHỆ HÓA HỌC

Lê Thị Thanh Hương (Chủ biên), Nguyễn Hoàng Minh
Lê Thiết Hùng, Nguyễn Trọng Tăng, Phạm Quốc Thái

HÓA LÝ 2

Tháng 12.2008



MỞ ĐẦU

Hóa lý 2 là môn học cung cấp các kiến thức cơ bản về hấp phụ, động học xúc tác và điện hóa cho sinh viên thuộc chuyên ngành hóa, thực phẩm, sinh học và môi trường.

Nhằm tạo điều kiện cho sinh viên học sinh có tài liệu tham khảo học tập, Bộ môn Đại cương, Trung tâm Công nghệ Hóa học, trường Đại học Công nghiệp Tp Hồ Chí Minh đã biên soạn giáo trình Hóa lý 2. Cuốn sách bao gồm 2 phần: phần 1 gồm 2 chương, phần 2 gồm 3 chương, mỗi chương đều có phần lý thuyết, bài tập giải mẫu, bài tập tự giải và câu hỏi trắc nghiệm.

Đây là lần phát hành đầu tiên, rất mong sự đóng góp ý kiến của đồng nghiệp, sinh viên và bạn đọc để giáo trình Hóa lý 2 ngày càng hoàn thiện hơn.

Các tác giả

Lê Thị Thanh Hương (chủ biên)

Nguyễn Hoàng Minh

Nguyễn Trọng Tăng

Phạm Quốc Thái

Lê Thiết Hùng

MỤC LỤC

PHẦN A: ĐỘNG HÓA HỌC.....	9
CHƯƠNG 1: HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ HẤP PHỤ.....	9
1.1. Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt chất hấp phụ rắn.....	9
1.1.2. Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt chất hấp phụ rắn	15
1.2. Sự hấp phụ trên ranh giới lỏng - khí.....	26
1.2.1. Sức căng bề mặt.....	26
1.2.2. Chất hoạt động bề mặt.....	31
1.2.3. Phương trình Gibbsb.....	32
1.2.4. Quy tắc Traube.....	33
1.2.5. Cấu tạo lớp bề mặt trên giới hạn dung dịch – khí	34
1.3. Hấp phụ trên ranh giới lỏng – rắn.....	35
1.3.1. Sự hấp phụ phân tử.	29
1.3.2. Sự hấp phụ các chất điện ly.....	30
1.4. Hiện tượng thấm ướt.....	41
1.5. Các chất hấp phụ	42
1.6. Bài tập mẫu	48
1.7. Bài tập tự giải	51
CHƯƠNG 2: ĐỘNG HÓA HỌC.....	53
2.1. Các khái niệm cơ bản	53
2.1.1. Cơ chế của phản ứng	53
2.1.2. Tốc độ phản ứng hóa học	54
2.2. Định luật cơ bản của động hóa học. Định luật tác dụng khối lượng.....	56
2.3. Áp dụng định luật cơ bản của động học cho các phản ứng đơn giản	59

2.3.1. Phản ứng bậc nhất.....	60
2.3.2. Phản ứng bậc hai.....	63
2.3.3. Phản ứng bậc 3.....	67
2.4. Các phương pháp đo tốc độ phản ứng và xác định bậc phản ứng.....	69
2.4.1. Đo tốc độ phản ứng.....	69
2.4.2. Xác định bậc phản ứng	70
2.5. Áp dụng định luật cơ bản của động học cho phản ứng phức tạp	73
2.5.1. Phản ứng thuận nghịch	74
2.5.2. Phản ứng song song	76
2.5.3 Phản ứng nối tiếp	78
2.5.4. Phương pháp nồng độ ổn định và cơ chế của phản ứng phức tạp	79
2.6. Ảnh hưởng của nhiệt độ đến tốc độ phản ứng.....	82
2.7. Thuyết va chạm hoạt động.....	84
2.8. Thuyết trạng thái chuyển tiếp	86
2.9 Xúc tác	88
2.9.1. Phân loại xúc tác	89
2.9.2. Tính chất của xúc tác	89
2.9.3. Cơ chế của xúc tác	90
2.10. Bài tập mẫu	92
2.11. Bài tập tự giải	103
PHẦN B: ĐIỆN HÓA.....	105
CHƯƠNG 1: TÍNH CHẤT VÀ SỰ VẬN CHUYỂN ĐIỆN TÍCH CỦA DUNG DỊCH CÁC CHẤT ĐIỆN Y.....	105
1.1. Tính chất của dung chất điện ly.....	105

1.1.1. Sự điện ly	105
1.1.2. Sự ảnh hưởng của dung môi	107
1.1.3. Sự solvate hóa các ion	108
1.1.4. Hoạt độ, hệ số hoạt độ của dung dịch điện ly.....	108
1.2. Sự vận chuyển điện tích trong dung dịch điện ly.....	110
1.2.1. Khái niệm cơ bản	110
1.2.1. Phân loại dây dẫn.....	110
1.2.2. Định luật Faraday	111
1.2.3. Độ dẫn điện.....	113
1.2.4. Số chuyển vận của các ion.....	116
1.3 Bài tập mẫu	118
CHƯƠNG 2: PIN VÀ ĐIỆN CỰC.....	125
2.1. Đại cương	125
2.1.1. Pin điện hóa	125
2.1.2. Thế điện cực	128
2.2. Nhiệt động học của pin và điện cực	132
2.2.1. Công điện của pin	132
2.2.2. Ảnh hưởng của nồng độ đến sức điện động và thế điện cực - Phương trình Nernst.	133
2.2.3. Ảnh hưởng của nhiệt độ.....	134
2.2.4. Phương pháp khảo sát một phản ứng	135
2.2.5. Hệ thức Luther	135
2.3. Các loại điện cực và mạch điện hóa	136
2.3.1. Phân loại điện cực.....	136
2.3. Các mạch điện hóa	141
2.3.1. Mạch hóa học.....	141
2.3.2. Mạch nồng độ.....	141

2.3.3 Mạch có tải	142
2.3.4. Mạch không tải	142
2.3.5 Mạch thuận nghịch và mạch không thuận nghịch	142
2.4. Ứng dụng của sức điện động	143
2.4.1. Đo pH của dung dịch	143
2.4.2. Điện cực chỉ thị là điện cực Hydro	143
2.4.3. Điện cực chỉ thị là điện cực quinhydron	144
2.4.3. Chuẩn độ điện thế	144
2.4.4. Xác định tích số tan của muối khó tan	145
2.5. Các nguồn điện hóa học	145
2.5.1. Pin	145
2.5.2. Acquy	146
2.6 Bài tập mẫu	147
2.7. Bài tập tự giải	155
CHƯƠNG 3: ĐỘNG HỌC CỦA QUÁ TRÌNH ĐIỆN HÓA.....	157
3.1. Hiện tượng điện phân và thế phân hủy	157
3.2. Sự phân cực hóa học	163
3.3. Phân cực nồng độ	164
3.4. Quá thế	165
3.5. Bài tập mẫu	165
3.6. Bài tập tự giải	167
NGÂN HÀNG CÂU HỎI TRẮC NGHIỆM.....	168

PHẦN A

ĐỘNG HÓA HỌC

CHƯƠNG 1

HIỆN TƯỢNG BỀ MẶT VÀ HẤP PHỤ

Trong tự nhiên cũng như trong công nghiệp, nhất là trong công nghiệp hoá chất, thực phẩm và môi trường chúng ta thường hay gặp các quá trình dị thể. Ví dụ như sự phân huỷ hoặc hình thành một hợp chất hoá học rắn, sự hoà tan chất tan, chất khí và chất lỏng trong một dung môi nào đó..., các quá trình xúc tác dị thể, các phản ứng điện cực, keo tụ, các công đoạn làm sạch và phân riêng các hỗn hợp khí và lỏng, v.v...đều là những quá trình dị thể. Trong đó, trạng thái và tính chất của các phân tử, nguyên tử hay ion ở bề mặt phân chia pha (khí – rắn, lỏng – rắn, rắn – rắn, lỏng – lỏng, và lỏng – khí) rất khác so với bên trong pha thể tích. Sự khác nhau đó tạo ra một hiện tượng bề mặt đặc biệt.

Nghiên cứu hiện tượng bề mặt đó giúp chúng ta hiểu được rất nhiều hiện tượng khác nhau xảy ra trong các quá trình hoá học, vật lý, sinh học... liên quan đến những hoạt động khoa học và công nghệ của chúng ta.

1.1. Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt chất hấp phụ rắn

1.1.1. Một số khái niệm

1.1.1.1 Hấp phụ

Bên trong một vật rắn thường bao gồm các nguyên tử, ion hoặc phân tử, giữa chúng có các liên kết cân bằng để tạo ra các mạng liên kết cứng (chất vô định hình) hoặc các mạng tinh thể có quy luật (chất tinh thể). Trong khi đó, các nguyên tử, ion hoặc phân tử nằm ở bề mặt ngoài không được cân bằng liên kết, do đó khi tiếp xúc với một chất khí, vật rắn luôn có khuynh hướng thu hút các phân tử khí lên bề mặt của nó để cân bằng liên kết. Kết quả là, nồng độ của chất khí ở trên pha bề mặt lớn hơn trong pha thể tích, người ta gọi đó là hiện tượng hấp phụ.

Như vậy, hấp phụ là sự tăng dần nồng độ của khí (hơi) trên bề mặt phân cách pha (rắn – khí). Quá trình ngược lại gọi là quá trình nhả hấp phụ hay là giải hấp phụ. Khi cân bằng hấp phụ thì vận tốc hấp phụ bằng vận tốc giải hấp phụ.

Ví dụ: Khi cho than tiếp xúc với O_2 thì than sẽ hút O_2 làm khí O_2 tập trung lên bề mặt của nó, ta nói than hấp phụ O_2 .

Người ta phân biệt chất hấp phụ là pha rắn hay lỏng thu hút và giữ ở bề mặt của mình những chất bị hấp phụ như: ion, nguyên tử, phân tử...

Đồng thời với quá trình hấp phụ có thể xảy ra quá trình hấp thụ là quá trình thu hút vào sâu bên trong thể tích pha. Trong chương này chúng ta chỉ xét đến hiện tượng hấp phụ vì nó liên quan đến trạng thái bề mặt của hệ dị thể.

Tổng quát cho các bề mặt, ta có khái niệm hấp phụ là sự tập hợp vật chất lên trên bề mặt phân chia pha (như rắn – khí và cả các trường hợp rắn – lỏng, lỏng – lỏng, lỏng – khí). Chất mà ở trên bề mặt của nó có xảy ra sự hấp phụ được gọi là chất hấp phụ, còn chất bị thu hút lên trên bề mặt chất hấp phụ gọi là chất bị hấp phụ. Như vậy, nồng độ chất bị hấp phụ trên bề mặt luôn luôn lớn hơn trong pha thể tích.

Quá trình hấp phụ là quá trình tự diễn biến và thường toả nhiệt do đó $\Delta G < 0$, $\Delta S < 0$ và $\Delta H < 0$.

Quá trình hấp phụ phụ thuộc vào:

- Bản chất của chất hấp phụ và chất bị hấp phụ
- Phụ thuộc vào nhiệt độ: Khi nhiệt độ tăng thì hấp phụ giảm do hấp phụ là quá trình toả nhiệt.
- Bề mặt hấp phụ: Bề mặt càng lớn thì hấp phụ càng tốt.

1.1.1.2. Phân loại hấp phụ

Dựa vào lực tương tác giữa phân tử chất bị hấp phụ với chất hấp phụ, người ta phân làm 2 loại hấp phụ: hấp phụ vật lý và hấp phụ hoá học.

Trong hấp phụ vật lý, chất bị hấp phụ tương tác với bề mặt chất hấp phụ bởi những lực vật lý (như lực Van Der Waals...) và không có sự trao đổi điện tử giữa 2 chất này.

Ngược lại, trong hấp phụ hoá học, liên kết hoá học sẽ được hình thành giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ.

1.1.1.3. Bề mặt riêng

Một chất có bề mặt càng phát triển thì khả năng hấp phụ càng tốt. Để có thể so sánh khả năng hấp phụ giữa các chất người ta sử dụng khái niệm *bề mặt riêng*: đó là diện tích bề mặt của chất hấp phụ được tính cho một gam chất hấp phụ, kí hiệu S_0 và có đơn vị (m^2/g).

Ví dụ: bề mặt riêng của Silicagel có thể từ 200 – 700 m^2/g (tùy theo cách điều chế), Zeolit 500 – 800 m^2/g , than hoạt tính $\approx 1000 \text{ m}^2/\text{g}$ hoặc lớn hơn, v.v...

1.1.1.4. Các kiểu lực hấp phụ

Trong hấp phụ, các phân tử (nguyên tử) của chất bị hấp phụ liên kết với bề mặt chất hấp phụ bằng các lực tương tác khác nhau. Các tương tác này khác nhau cho ta các loại hấp phụ khác nhau.

Lực Van der Waals

Đó là các lực tương tác lưỡng cực – lưỡng cực giữa các phân tử (hoặc các nhóm phân tử). Lực đó yếu và giảm rất nhanh theo khoảng cách giữa các phân tử. Đối với nguyên tử, do các electron chuyển động xung quanh hạt nhân tạo ra một điện trường ngoài của nguyên tử. Điện trường đó làm biến dạng một ít điện trường của nguyên tử khác khi chúng tiến sát lại nhau và tạo một lực tương tác giữa chúng. Trong khí thực, lực Van der Waals gây ra các tương tác giữa các nguyên tử (phân tử) khí, do đó dẫn đến các sai khác về tính chất của khí thực so với khí lý tưởng.

Sự hấp phụ do các lực tương tác Van der Waals được gọi là hấp phụ vật lý. Trong trường hợp này, năng lượng tương tác E_a giữa các chất rắn (chất hấp phụ) và các khí (chất bị hấp phụ) chỉ cao hơn một ít hoặc xấp xỉ với năng lượng hóa lỏng E_L của khí đó. Nhiệt hấp phụ vật lý chỉ khoảng 2-4 kcal/mol khí.

Liên kết hóa học

Các phân tử (nguyên tử) của các chất khí tác dụng với các “hóa trị tự do” của các tiểu phân bề mặt vật rắn để hình thành các liên kết có bản chất hóa học, nghĩa là có sự phân bố lại mật độ electron trong phân tử (nguyên tử) của khí trong phức hấp phụ trung gian (khí – rắn).

Sự hấp phụ xảy ra do lực liên kết hóa học được gọi là hấp phụ hóa học.

Hấp phụ hóa học là cơ sở cho các quá trình xúc tác dị thể. Song, cần phải lưu ý rằng, trong xúc tác dị thể, các liên kết hóa học không được yếu quá và không được bền quá. Nếu yếu quá thì chưa

đủ để hình thành các liên kết mới với chất xúc tác, còn bền quá thì chất xúc tác không còn là tác nhân trung gian mà sẽ là một sản phẩm bền vững.

Nhiệt hấp phụ hóa học xấp xỉ khoảng 10 kcal/mol khí.

Chúng ta có thể phân biệt 2 loại hấp phụ vật lý và hoá học dựa trên những cơ sở sau:

- Giá trị của nhiệt hấp phụ (lượng nhiệt toả ra trong quá trình hấp phụ).
- Giá trị của năng lượng hoạt hoá.
- Nhiệt độ hấp phụ.
- Số lớp hấp phụ.
- Tính đặc thù.

Cơ sở để phân biệt 2 loại hấp phụ vật lý và hoá học được cho chi tiết trong bảng 1.1.

Bảng 1.1: So sánh hấp phụ vật lý và hóa học.

Đặc điểm	Hấp phụ Vật lý	Hấp phụ Hóa học
Loại liên kết	Tương tác vật lý không trao đổi điện tử giữa chất hấp phụ và chất bị hấp phụ. <i>Tương tác Van der Waals Kéo dãn liên kết</i>	Liên kết hóa học có sự trao đổi điện tử. <i>Liên kết ion, liên kết cộng hóa trị</i>
Nhiệt hấp phụ	Vài Kcal/mol <i>Chỉ H₂, O₂, N₂ cho nhiệt cao hơn</i>	Vài chục Kcal/mol
Năng lượng hoạt hóa	Không quan trọng	Quan trọng
Khoảng nhiệt độ hấp phụ	<i>xảy ra ở nhiệt độ thấp</i> Nhiệt độ thấp	Ưu đãi ở nhiệt độ cao

có thể thuận ngược

Số lớp hấp phụ	Nhiều lớp	Một lớp
Tính đặc thù	Ít phụ thuộc vào bản chất của bề mặt, phụ thuộc vào những điều kiện về nhiệt độ và áp suất.	Có tính đặc thù, sự hấp phụ chỉ diễn ra khi chất bị hấp phụ có khả năng tạo liên kết hóa học với chất hấp phụ.
Tính thuận nghịch	Có tính thuận nghịch	Thường bất thuận nghịch, quá trình giải hấp tương đối khó vì sản phẩm giải hấp thường bị biến đổi thành phần hoá học.

1.1.1.5. Độ hấp phụ a, x

Để đặc trưng cho quá trình hấp phụ ta dùng độ hấp phụ, đó là lượng chất bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng chất hấp phụ hay là lượng chất bị hấp trên một đơn vị bề mặt chất hấp phụ, kí hiệu: a , x , Γ . Trong đó:

- a là lượng chất bị hấp phụ trên 1 đơn vị khối lượng chất hấp phụ (mol/g)
- x là lượng chất bị hấp trên 1 đơn vị bề mặt chất hấp phụ (mol/cm^2)
- Γ do Gibbs tìm ra chỉ lượng dư của chất bị hấp phụ trong lớp hấp phụ có chiều dày $h(\text{cm})$ và diện tích 1cm^2 so với lượng chất đó trong cùng thể tích $h(\text{cm}^3)$ ở trong pha thể tích (mol/cm^2).

$\Gamma = x$ khi nồng độ chất bị hấp phụ trong pha thể tích bé.

1.1.2. Sự hấp phụ khí và hơi trên bề mặt chất hấp phụ rắn

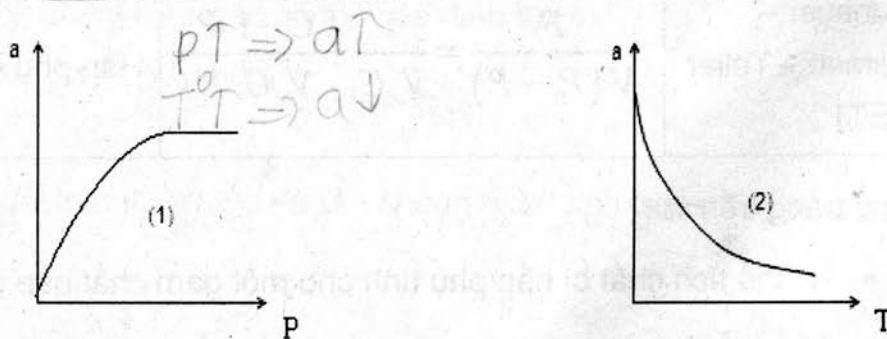
Sự hấp phụ của chất khí (hơi) trên bề mặt chất hấp phụ rắn là một trong những dạng đơn giản nhất của quá trình hấp phụ. Vì có thể thực hiện quá trình mà chất bị hấp phụ chỉ gồm một cấu tử, do đó quá trình không bị phức tạp hoá do sự có mặt của cấu tử thứ hai.

Sự hấp phụ ở đây được đánh giá bằng lượng khí hay hơi (tính bằng mol) bị hấp phụ trên một đơn vị khối lượng của chất hấp phụ, $a(\text{mol/g})$. Ngoài ra, người ta còn sử dụng đại lượng thể tích ở điều kiện các giá trị chuẩn:

$$x = \frac{V}{22400} \quad (\text{cm}^3/\text{g})$$

Trong đó: x hay V có thể xác định bằng thực nghiệm.

Độ hấp phụ a là một hàm số của hai thông số nhiệt độ và áp suất $a = f(P, T)$. Quá trình hấp phụ có thể được biểu diễn theo các đường đẳng nhiệt ($T = \text{const}$) hoặc đẳng áp ($P = \text{const}$). Thông thường đường hấp phụ đẳng nhiệt được sử dụng nhiều nhất.



Hình 1.1. Đường đẳng nhiệt (1) - Đường đẳng áp (2)

Quan hệ này cũng có thể được biểu diễn bằng các phương trình, các phương trình này được gọi là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt.

Tùy thuộc vào bản chất lực hấp phụ, bản chất và đặc điểm của chất hấp phụ mà có những phương trình đẳng nhiệt hấp phụ

khác nhau. Song, một số phương trình hấp phụ đẳng nhiệt thường được biết đến và hay sử dụng nhất cho trong bảng 1.2.

Bảng 1.2: Các phương trình hấp phụ đẳng nhiệt

Tên	Phương trình	Lĩnh vực ứng dụng
Langmuir	$\theta = \frac{K.P}{1 + K.P}$	Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học
Henry	$V = K.P$	Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học
Freundlich	$x = b.P^{1/n}$	Hấp phụ vật lý và hấp phụ hóa học
TemKin	$V = K_T.\log k.P$	Hấp phụ hóa học
Brunauer – Emmett – Teller (BET)	$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0}$	Hấp phụ vật lý

Trong bảng trên thì:

- V: thể tích chất bị hấp phụ tính cho một gam chất hấp phụ rắn
- V_m : thể tích chất bị hấp phụ cần thiết để tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt của một gam chất rắn ở áp suất cân bằng P
- P_0 : áp suất hơi bão hòa của chất bị hấp phụ
- Tất cả các ký hiệu khác là hằng số.

1.1.2.1. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freunlich

Đường hấp phụ đẳng nhiệt gần với dạng parapol, do đó Freunlich đề nghị phương trình thực nghiệm:

$$x = b.P^{1/n} \quad (1.1)$$

Trong đó:

x: Độ hấp phụ.

P: Áp suất khí cân bằng trên chất hấp phụ

b và n: là các hằng số.

Từ phương trình (1.1), ta có thể rút ra phương trình đường thẳng bằng cách lấy log hai vế của phương trình:

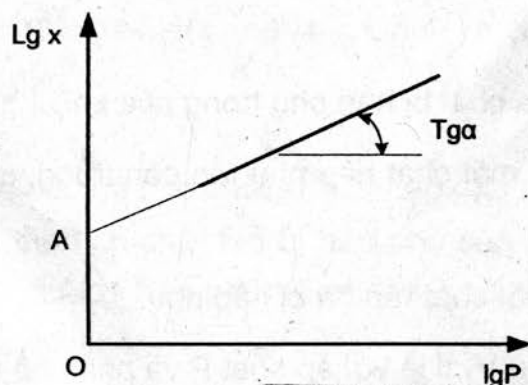
$$\lg x = \lg b + \frac{1}{n} \lg P \quad (1.2)$$

Dựa vào số liệu thực nghiệm, xây dựng đồ thị với trục tung là $\lg x$ và trục hoành là $\lg P$, ta có thể xác định được các hằng số b và $1/n$ như trên hình 1.2.

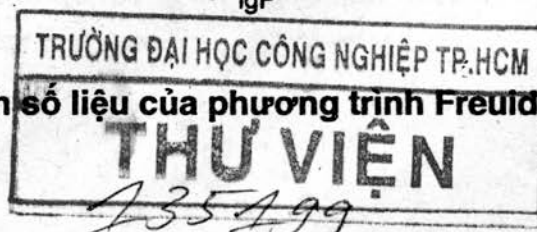
Từ đồ thị chúng ta có thể xác định được:

$$\operatorname{tg} \alpha = \frac{1}{n} \text{ và } OA = \lg b$$

Biết các giá trị nghiệm $\operatorname{tg} \alpha$ và OA chúng ta sẽ tính được b và n.



Hình 1.2. Cách xác định số liệu của phương trình Freunlich



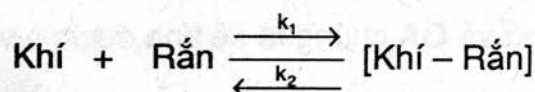
Phương trình Freunlich chỉ thích hợp trong khoảng áp suất trung bình. Dạng phương trình cũng có thể sử dụng trong trường hợp hấp phụ các chất trên bề mặt phân chia lỏng - rắn, và lúc đó, áp suất P được thay bằng nồng độ C.

1.1.2.2. Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir

Khi thiết lập phương trình, dựa trên cơ sở nhiệt động học, Langmuir đưa ra các giả thiết sau đây:

- Bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng.
- Các chất bị hấp phụ hình thành một lớp đơn phân tử.
- Sự hấp phụ là thuận nghịch cân bằng động có nghĩa là, phân tử chất bị hấp phụ chỉ bị giữ trên bề mặt chất hấp phụ trong một thời gian nhất định, sau đó chúng bị đứt ra khỏi bề mặt và chuyển vào pha khí. Tại vị trí cũ lại hấp phụ một phân tử khí mới. Khi trong một đơn vị thời gian, số phân tử bị hấp phụ vào bề mặt bằng số phân tử rời khỏi bề mặt ta có cân bằng hấp phụ.
- Tương tác giữa các phân tử chất bị hấp phụ có thể bỏ qua.

Từ các giả thuyết trên, để thiết lập phương trình hấp phụ đẳng nhiệt, có thể hình dung sự hấp phụ như một quá trình dị thể:



Tại thời điểm cân bằng: P 1 - θ θ

Trong đó: P: áp suất của chất bị hấp phụ trong pha khí.

1 - θ : phần bề mặt chất hấp phụ rắn còn trống, chưa bị hấp phụ.

θ : phần bề mặt chất rắn đã bị hấp phụ.

Tốc độ quá trình hấp phụ V_1 tỉ lệ với áp suất P và phần bề mặt tự do:

$$V_1 = k_1 \cdot P(1 - \theta)$$

Tốc độ giải hấp phụ V_2 tỉ lệ với phần bề mặt bị che phủ:

$$V_2 = k_2 \cdot \theta$$

Trong đó k_1, k_2 là hằng số hấp phụ và giải hấp phụ tương ứng.

Ở trạng thái cân bằng động thì: $V_1 = V_2$

Ta có: $k_1 \cdot P(1 - \theta) = k_2 \cdot \theta$

Nên:
$$\frac{\theta}{1 - \theta} = \frac{k_1}{k_2} \cdot P = K \cdot P$$

Với $K = \frac{k_1}{k_2}$ được gọi là hằng số cân bằng hấp phụ

Do đó:
$$\theta = \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (1.3)$$

Phương trình (1.3) là phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir.

Có thể thay $\theta = \frac{V}{V_m} = \frac{a}{a_m}$ ví chúng tỷ lệ tương ứng, suy ra:

$$V = V_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (1.4)$$

$$\text{và } a = a_m \cdot \frac{K \cdot P}{1 + K \cdot P} \quad (1.5)$$

Các phương trình (1.4) và (1.5) là các dạng khác của phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Langmuir. Chúng thường được dùng để tính toán về hấp phụ.

Trong đó:

V và V_m là thể tích chất khí bị hấp phụ cân bằng với áp suất P xác định và thể tích chất khí bị hấp phụ cần thiết để tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt của một gam chất hấp phụ rắn ở áp suất cân bằng P .

a : là độ hấp phụ ứng với thể tích chất bị hấp phụ V .

a_m : là độ hấp phụ ứng với khi bề mặt hấp phụ bị che phủ hoàn toàn bởi một lớp đơn phân tử tức là ứng với hấp phụ cực đại.

Đối với hệ gồm hai chất khí A và B thì phương trình Langmuir có dạng:

$$\theta_A = \frac{b_A P_A}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

$$\theta_B = \frac{b_B P_B}{1 + b_A P_A + b_B P_B}$$

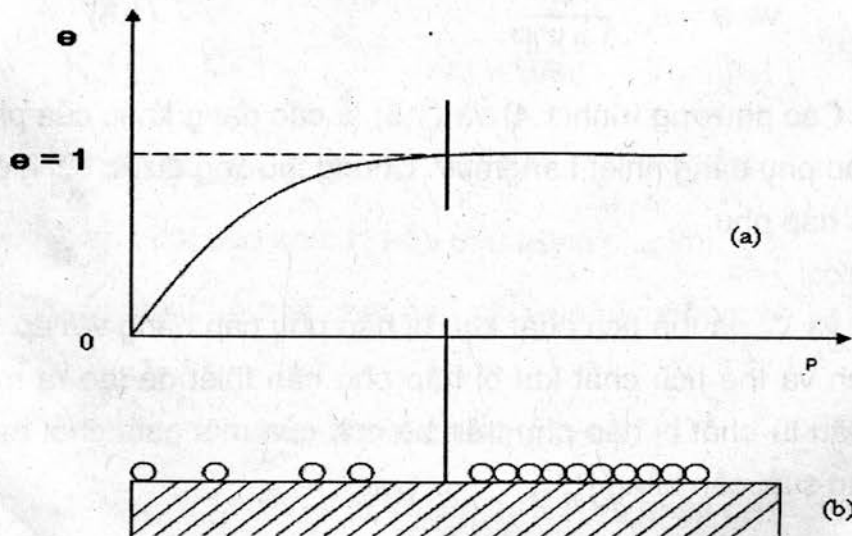
b_A, b_B – hằng số Langmuir của khí A và B

P_A, P_B – áp suất riêng phần của A và B tương ứng.

Tổng quát, khi hấp phụ đồng thời i chất khí:

$$\theta_i = \frac{b_i P_i}{1 + \sum_j b_j P_j} \quad (1.6)$$

Có thể biểu diễn phương trình (1.3) bằng đồ thị như hình dưới:



Hình 1.3. Sơ đồ hấp phụ theo phương trình Langmuir

a : Đồ thị “θ - P”, b : Sơ đồ hấp phụ

Trong đó: O: Phân tử bị hấp phụ

/// : Bề mặt chất rắn

Ứng dụng: Phương trình Langmuir được ứng dụng nhiều trong lĩnh vực hấp phụ hóa học, là phương trình được sử dụng trong tính toán động học các phản ứng dị thể.

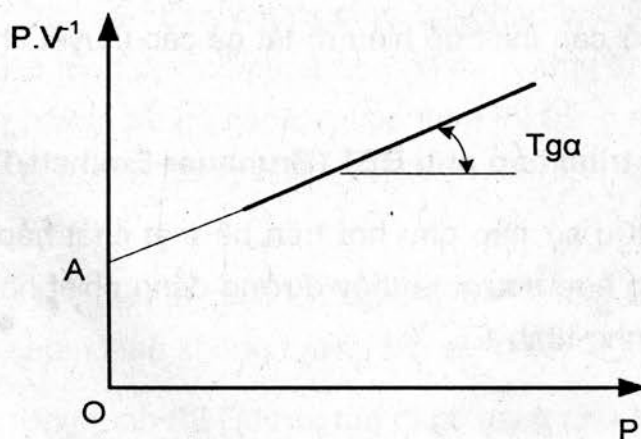
Để tiện xử lí số liệu thực nghiệm, ta chuyển phương trình về dạng đường thẳng bằng cách lấy P chia cho cả hai vế của phương trình (1.4) và (1.5) và lấy nghịch đảo ta có:

$$\frac{P}{V} = \frac{1}{K.V_m} + \frac{P}{V_m} \quad (1.7)$$

$$\text{và} \quad \frac{P}{a} = \frac{1}{K.a_m} + \frac{P}{a_m} \quad (1.8)$$

Dựa vào số liệu thực nghiệm của P và V hoặc a, xây dựng đồ thị với trục tung là P/V hoặc P/a và trục hoành là P, ta sẽ được một đường thẳng, từ đó xác định ra giá trị của K, V_m và a.

$$\text{Trong đó: } OA = \frac{1}{K.V_m} \text{ và } \operatorname{tg}\alpha = \frac{1}{V_m}$$



Hình 1.4. Cách xác định số liệu trong phương trình Langmuir

Từ giá trị K , V_m và a_m ta có thể tính được bề mặt riêng của chất hấp phụ theo phương trình:

$$S_0 = \frac{V_m \cdot N \cdot A_0}{V_0} \quad (1.9)$$

Trong đó: N là số Avogadro

V_m : là thể tích chất khí bị hấp phụ cần thiết để tạo ra một lớp đơn phân tử chất bị hấp phụ trên bề mặt của một gam chất hấp phụ rắn ở áp suất cân bằng P .

V_0 : Thể tích của 1 mol khí ở điều kiện chuẩn ($22.400 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

A_0 : Tiết diện ngang của một phân tử chất bị hấp phụ.

Phương trình Langmuir phản ánh đầy đủ các giai đoạn hấp phụ đẳng nhiệt. Thật vậy:

- Với áp suất thấp: $KP \ll 1$ nên: $1 + KP \approx KP$ ta có $a = a_m \cdot K \cdot P = b \cdot P$ biểu thị độ hấp phụ tỉ lệ với áp suất.
- Với áp suất cao: $KP \gg 1$ nên: $1 + KP \approx 1$ ta có $a = a_m$ biểu thị độ hấp phụ bão hòa ($\theta = 1$ hay $V = V_m$).

Thuyết hấp phụ của Langmuir chưa thật hoàn chỉnh đối với việc mô tả sự hấp phụ trên ranh giới rắn – khí bởi vì các giả thiết trên không thể đáp ứng được trong tất cả các trường hợp. Tuy nhiên, nó được xem là cơ sở cần thiết để hiểu rõ tất cả các thuyết khác được đề xuất sau đó.

1.1.2.3. Phương trình hấp phụ BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Khi nghiên cứu sự hấp phụ hơi trên bề mặt chất hấp phụ rắn trong nhiều trường hợp người ta thấy đường đẳng nhiệt hấp phụ có dạng hình chữ S như hình 1.5.