Chương 9



DUNG DỊCH VÀ TÍNH CHẤT CỦA DUNG DỊCH



Giảng Viên: TS. HUỲNH TẤN VŨ





Một số khái niệm và thuật ngữ

Dung dịch: là một hỗn hợp đồng thể, có thành phần và tính chất đồng nhất tại tất cả các điểm trong dung dịch.

- 1. **Dung môi**: chất với lượng nhiều hơn. *Chất tan*: chất với lượng ít hơn.
- 2. **Dung dịch loãng** nếu nồng độ chất tan trong dung dịch tương đối thấp; **dung dịch đặc** có nồng độ chất tan trong dung dịch tương đối cao.
- 3. **Dung dịch khí**: thường được gọi là hỗn hợp khí (các chất khí không có phản ứng với nhau).
- 4. **Dung dịch rắn**: ví dụ như các hợp kim

Nồng độ dung dịch

3

Nồng độ dung dịch

Nồng độ phần trăm theo khối lượng là lượng chất tan có trong 100 g dung dịch.

Ví dụ, nếu ta hòa tan 5.00 g NaCl trong 95.0 g nước, ta thu được 100.0 g dung dịch, nồng độ phần trăm theo khối lượng của NaCl trong dung dịch tạo thành là 5.00%.

Nồng độ phần trăm thể tích: $\%V = \frac{\text{thể tích chất } \tan(\text{lỏng})}{\text{thể tích } dung \text{ dịch}}$

Ví dụ, dung dịch methyl alcohol trong nước với nồng độ 25% theo thể tích được pha bằng cách hòa tan 25.0 mL methyl alcohol với lượng đủ nước để có 100 mL dung dịch.

Nồng độ dung dịch

Nồng độ ppm, ppb, và ppt: là nồng độ phần trăm khối lượng hay phần trăm khối lượng theo thể tích (với lượng chất tan thấp).

ppm (parts per million, phần triệu): 1 ppm = 1 mg/L = 10^{-3} g/L ppb (parts per billion, phần tỷ): 1 ppb = 1 µg/L = 10^{-6} g/L ppt (parts per trillion, phần nghìn tỷ): 1 ppt = 1 ng/L = 10^{-9} g/L

Nồng độ phần mole và phần trăm mole

$$X_i = \frac{n_i}{n_1 + \ldots + n_n} \qquad \sum_{i=1}^n X_i = 1$$

5

Nồng độ dung dịch

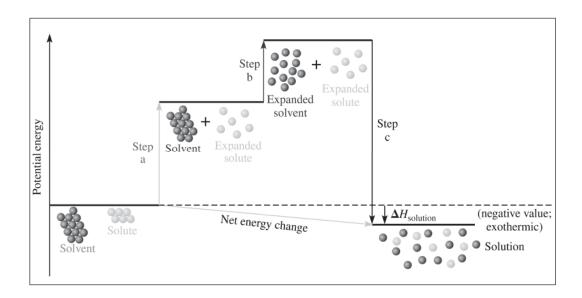
Nồng độ mole (molarity)	Nồng độ molal (molality)		
Số mole chất tan trong một đơn vị thể tích	Số mole chất tan trong 1 kg dung môi.		
$M = \frac{s\~{o} \ mol \ ch\~{a}t \ t\~{c}n(mol)}{Th\~{e} \ t\'{i}ch \ dung \ dịch \ (L)}$	M \square		
Dùng các dụng cụ để cân khối lượng và đo thể tích để pha dung dịch.	Dùng cân để cân khối lượng của chất tan và dung môi.		

Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các chất

Các quá trình hòa tan thường kèm theo sự tỏa nhiệt hoặc thu nhiệt, gọi là nhiệt hòa tan, hay enthalpy hòa tan ($\Delta H_{hòa tan}$).

- a) Quá trình tách các phân tử dung môi ra khỏi nhau (ΔH_a>0);
- b) Quá trình tách các phân tử chất tan ra khỏi nhau $(\Delta H_h > 0)$;
- c) Các **phân tử chất tan và dung môi hút lẫn nhau** để hòa tan vào nhau và tạo thành dung dịch, (ΔH_c<0).

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{a}} + \Delta H_{\text{b}} + \Delta H_{\text{c}}$$



9

Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các chất

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{a}} + \Delta H_{\text{b}} + \Delta H_{\text{c}}$$

$$\Delta H_a + \Delta H_b = |\Delta H_c|$$

$$\rightarrow \Delta H_{\text{hòa tan}} = 0$$

Ta có thể dự đoán tính chất của dung dịch tạo thành qua tính chất của chất tan và dung môi tinh chất, và dung dịch tạo thành được gọi là **dung dịch lý tưởng**.

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{a}} + \Delta H_{\text{b}} + \Delta H_{\text{c}}$$

Trường hợp 2

$$\Delta H_a + \Delta H_b < |\Delta H_c|$$

$$\rightarrow \Delta H_{\text{hoa tan}} < 0$$

Quá trình hòa tan kèm theo sự tỏa nhiệt

Thông thường, không thể dự đoán tính chất của dung dịch tạo thành qua tính chất của chất tan và dung môi tinh chất, và dung dịch tạo thành được gọi là **dung dịch không lý tưởng**.

Ví dụ, acetone ((CH₃)₂CO) và chloroform (CHCl₃)

11

Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các chất

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{a}} + \Delta H_{\text{b}} + \Delta H_{\text{c}}$$

Trường hợp 3

$$\Delta H_a + \Delta H_b > |\Delta H_c|$$

$$\rightarrow \Delta H_{\text{hoa tan}} > 0$$

Quá trình hòa tan kèm theo sự thu nhiệt dung dịch tạo thành là dung dịch không lý tưởng.

Ví dụ: carbon disulfide, CS_2 không phân cực tan được vào acetone, dung môi phân cực.

Trường hợp này sự hòa tan vào nhau làm tăng entropy (ΔS) nên $\Delta G_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{hòa tan}} - T \Delta S_{\text{hòa tan}}$ vẫn < 0. Sự hòa tan vẫn diễn ra.

$$\Delta \mathbf{H}_{\text{hòa tan}} = \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{a}} + \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{b}} + \Delta \mathbf{H}_{\mathbf{c}}$$

Trường hợp 4

$$\Delta H_a + \Delta H_b >> |\Delta H_c|$$

$$\rightarrow \Delta H_{\text{hòa tan}} >> 0$$

Các chất sẽ không tan vào nhau được.

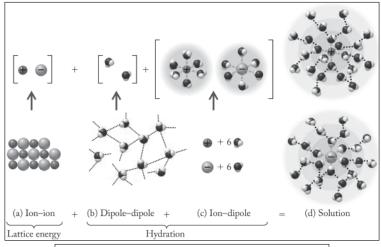


Ví dụ, khi đổ nước vào xăng ta thấy chúng tách thành hai lớp riêng biệt.

13

Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các hợp chất ion trong nước

$$NaCl(s) \xrightarrow{H_2O} Na^+(aq) + Cl^-(aq)$$



$$\Delta H_{hoa tan} = \Delta H_a + \Delta H_b$$

Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các hợp chất ion trong nước

$$\Delta \mathbf{H}_{\mathtt{h\grave{o}a\ tan}} = \Delta \mathbf{H_{a}} + \Delta \mathbf{H_{b}}$$

- a) Quá trình phá vỡ mạng tinh thể ion, tạo thành các ion ở trạng thái khí. ($\Delta H_a = -U_{mtt} > 0$)
- b) Quá trình hydrate hóa ion, là quá trình chuyển các ion ở trạng thái khí thành dạng. ($\Delta H_b = \Delta H_{b+} + \Delta H_{b-} < 0$).

Khoảng 95% các quá trình hòa tan các hợp chất ion vào nước có $\Delta H_{hòa tan}$ >0, nhưng tại sao các quá trình đó vẫn diễn ra?

ightarrow do hầu hết các quá trình đều làm tăng entropy ($\Delta S_{hòa\ tan}$). Do đó, năng lượng tự do Gibbs của quá trình:

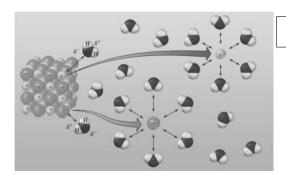
$$\Delta G_{hoa tan} = \Delta H_{hoa tan} - T \Delta S_{hoa tan} < 0$$

15

Sự hòa tan và nhiệt hòa tan các hợp chất ion trong nước

$$\Delta H_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{a}} + \Delta H_{\text{b}}$$

- a) Quá trình phá vỡ mạng tinh thể ion, tạo thành các ion ở trạng thái khí. ($\Delta H_a = -U_{mtt} > 0$)
- b) Quá trình hydrate hóa ion, là quá trình chuyển các ion ở trạng thái khí thành dạng hydrate. ($\Delta H_b = \Delta H_{b+} + \Delta H_{b-} < 0$).



$$\Delta G_{\text{hòa tan}} = \Delta H_{\text{hòa tan}} - T \Delta S_{\text{hòa tan}} < 0$$

► Quá trình hòa tan các hợp chất ion trong nước thuận lợi khi năng lượng mạng tinh thể ion không quá lớn

Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước

17

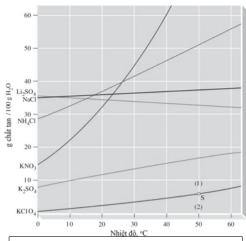
Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước

Dung dịch bão hòa



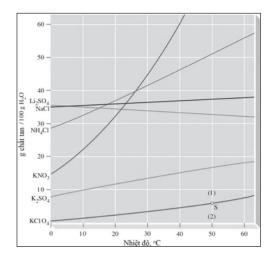
Quá trình này được gọi là sự cân bằng hòa tan ≒ kết tủa cân bằng động

Lượng tan tối đa của chất tan trong nước hay trong dung môi nào đó ở nhiệt độ nhất định gọi là độ tan



Độ tan một số muối trong nước theo nhiệt độ

Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước



Độ tan một số muối trong nước theo nhiệt độ

- 1. $\Delta \mathbf{H}_{hoa}$ tan<0: cân bằng dịch chuyển theo chiều nghịch khi tăng nhiệt độ (độ tan muối giảm).
- 2. Δ**H**_{hòa tan}>**0**: cân bằng sẽ dịch chuyển theo chiều thuận khi tăng nhiệt độ (độ tan muối tăng).

19

Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước

Kết tinh muối từ dung dịch nước

cân bằng **hòa tan ≒ kết tủa**

- 1. Tăng nhiệt độ dung dịch để kết tinh các muối có quá trình hòa tan tỏa nhiệt, hoặc
- 2. Hạ nhiệt độ dung dịch để kết tinh các muối có quá trình hòa tan thu nhiệt.

chỉ áp dụng đúng cho các dung dịch bão hòa hoặc gần bão hòa

Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước

Kết tinh muối từ dung dịch nước

Phương pháp kết tinh đa nhiệt (đối với muối có độ tan thay đổi lớn với nhiệt độ)

- 1. tạo dung dịch bão hòa của muối ở nhiệt độ cao.
- 2. làm lạnh dung dịch tới nhiệt độ thích hợp, độ tan của muối giảm nên dung dịch trở thành quá bão hòa.
- 3. muối sẽ kết tinh cho tới khi dung dịch đạt bão hòa.
- 4. Có thể đưa mầm tinh thể vào dung dịch quá bão hòa.

Phương pháp kết tinh đẳng nhiệt (đối với muối có độ tan ít thay đổi với nhiệt độ)

Làm bay hơi dung môi ở nhiệt độ thích hợp.

21

Cân bằng hòa tan – kết tủa và độ tan của hợp chất ion trong nước

Tinh chế chất rắn bằng phương pháp kết tinh phân đoạn

- 1. Nhằm thu được chất rắn có đô tinh khiết cao hơn ban đầu.
- 2. Chất cần tinh chế đạt điều kiện dung dịch bão hòa trước khi tạp chất đạt điều kiện dung dịch bão hòa.
- 3. có thể lặp lại quá trình kết tinh lại nhiều lần để thu được chất rắn với độ tinh khiết cao.
- 4. lựa chọn dung môi hữu cơ thích hợp để tinh chế các chất hữu cơ.

Độ tan của các khí trong dung dịch

23

Độ tan của các khí trong dung dịch

Ảnh hưởng của nhiệt độ đến độ tan của khí trong dung dịch

- 1. Hầu hết các khí có độ tan trong nước giảm khi nhiệt độ tăng.
- 2. Độ tan trong nước của các khí hiếm phức tạp hơn và thường giảm khi tăng tới nhiệt độ nào đó, sau đó độ tan các khí hiếm lại tăng theo nhiệt độ.
- 3. Độ tan các khí thường tăng theo nhiệt độ trong nhiều dung môi hữu cơ.

Độ tan của các khí trong dung dịch

Định luật Henry

- 1. Ảnh hưởng của áp suất của chất khí lên độ tan của nó trong dung dịch nước.
- 2. Định luật Henry biểu diễn sự phụ thuộc áp suất một chất khí lên độ tan của nó trong dung dịch nước

$$C = k \times P_{khi}$$

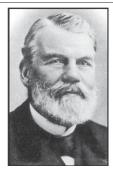


25

Áp suất hơi của dung dịch và phương pháp chưng cất phân đoạn

26

Định luật Raoult



Khi các dung dịch chỉ chứa dung môi A và chất tan B, với A và B là các chất lỏng dễ bay hơi, áp suất hơi riêng phần của A và B trên dung dịch luôn luôn thấp hơn áp suất hợi của A và B tinh chất

Chỉ áp dung đúng cho dd lý

Francois-Marie Raoult (1830 - 1901)

$$P_A = x_A \times P_A^0$$

 P_A : áp suất hơi riêng phần của A

 x_A : phần mol của A

$$x_A + x_B = 1 \text{ nên } x_B = \frac{P_A^0 - P_A}{P_A^0}$$

27

Định luật Raoult



Francois-Marie Raoult (1830 - 1901)

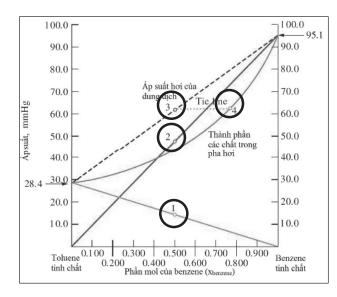
Khi các dung dich chỉ chứa dung môi A và chất tan B. với A và B là các chất lỏng dễ bay hơi, áp suất hơi riêng phần của A và B trên dung dịch luôn luôn thấp hơn áp suất hơi của A và B tinh chất.

$$P_A = x_A \times P_A^0$$

Định luật Raoult chỉ áp dụng đúng cho dung dịch lý tưởng và các thành phần có thể bay hơi trong dung dịch.

Dung dịch không lý tưởng, định luật Raoult có thể áp dụng tốt cho dung môi A nếu dung dịch khá loãng, $x_B < 0.02$.

Cân bằng lỏng – hơi của dung dịch lý tưởng



$$P_{toluene} = 14.2 \text{ mmHg}$$

 $P_{benzene} = 47.6 \text{ mmHg}$
 $P_{tổng} = 61.8 \text{ mmHg}$

Nồng độ phần mole trong pha hơi:

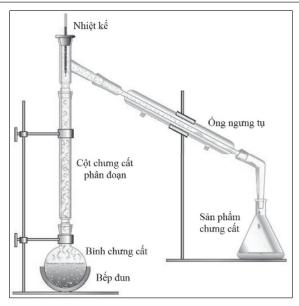
$$x_{toluen} = \frac{P_{toluen}}{P_{toluen}^{0}} = \frac{14.2}{28.4}$$
 $= 0.23$
 $x_{henzen} = 1 - 0.23 = 0.77$

Pha hơi luôn giàu chất dễ bay hơi hơn pha dung dịch

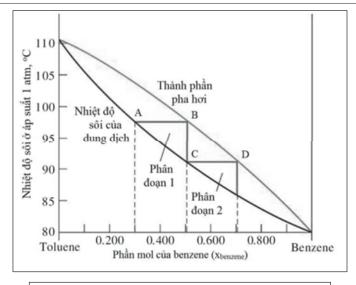
29

Quá trình chưng cất phân đoạn dung dịch lý tưởng

Chưng cất phân đoạn là phương pháp dùng để tách các chất lỏng trong dung dịch ra khỏi nhau dựa vào khả năng bay hơi khác nhau của chúng.



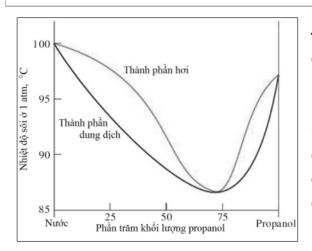
Quá trình chưng cất phân đoạn dung dịch lý tưởng



Đồ thị cân bằng lỏng ≒ hơi của dung dịch

31

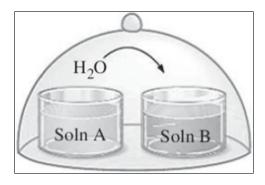
Cân bằng lỏng – hơi của dung dịch không lý tưởng



Điểm hằng phị: thành phần dung dịch trong pha lỏng và pha hơi là bằng nhau

Có thể tiến hành chưng cất cho đến khi thu được dung dịch hằng phị → không tiếp tục chưng cất được nữa.

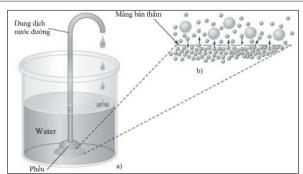
Áp suất thẩm thấu của dung dịch



Hơi nước chuyển từ dung dịch có nồng độ thấp (A) sang dung dịch có nồng độ cao hơn (B) → đạt cân bằng: nồng độ chất tan trong A và B trở nên bằng nhau.

33

Áp suất thẩm thấu của dung dịch



Hiện tượng các phân tử nước đi qua màng bán thấm làm thay đổi nồng độ dung dịch hai bên màng gọi là **hiện tượng thẩm thấu**

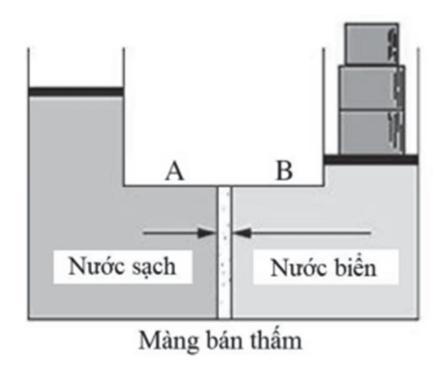
Áp suất cần thiết để chận không cho hiện tượng thẩm thấu xảy ra được gọi là **áp suất thẩm thấu**.

$$\pi = \frac{n}{V}RT = CRT$$

R: hằng số khí (L atm mol-1 K-1)

C: nồng độ mol (mol/L) của dung dịch

Áp suất thẩm thấu của dung dịch



35

Độ hạ nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của các dung dịch

1. Dung dịch chứa chất tan không điện ly

Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn và nhiệt độ sôi cao hơn dung môi của chúng

Độ hạ nhiệt độ đông đặc: $\Delta T_f = -mK_f$

K_f: hằng số nghiệm đông (hay nghiệm lạnh)

m: nồng độ molal (m) của chất tan

Độ tăng nhiệt độ sôi: $\Delta T_b = mK_b$

K_h: hằng số nghiệm sôi

m: nồng độ molal (m) của chất tan

Độ hạ nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của các dung dịch

1. Dung dịch chứa chất tan không điện ly

Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn và nhiệt độ sôi cao hơn dung môi của chúng

Nhiệt độ đông đặc, °C	K _f , °C m ^{−1}	Nhiệt độ sôi ở 1 atm, °C	K _b , °C m ^{−1}
16.6	3.90	118	3.07
			2.53
	0.1		5.24
			3.56 0.512
	°C	$^{\circ}$ C $K_{\rm fr}$ $^{\circ}$ C m^{-1} 16.6 3.90 5.53 5.12 5.7 8.1 41 7.27	K _f , °C m^{-1} 1 atm, °C 16.6 3.90 118 5.53 5.12 80.10 5.7 8.1 210.8 41 7.27 182

37

Độ hạ nhiệt độ đông đặc và độ tăng nhiệt độ sôi của các dung dịch

2. Dung dịch chứa chất tan điện ly

Trong dung dịch các chất tan điện ly tạo thành các ion âm và ion dương, do vậy phải tính nồng độ tổng cộng của các ion trong dung dich.

Hệ số van't Hoff i:
$$= \frac{\Delta T_{f, \text{thực tế}}}{\Delta T_{f, \text{dự đoán}}}$$

$$\pi = i \frac{n}{V} RT = \mathbf{I} \mathbf{C} RT$$

$$\Delta T_f = -i \, m K_f$$

$$\Delta T_h = i \, m K_h$$

		Molality, m					
Chất tan	1.0	0.10	0.010	0.0010		Giá trị giới hạn	
NaCl MgSO ₄	1.81 1.09	1.87 1.21	1.94 1.53	1.97 1.82		2 2	
$Pb(NO_3)_2$	1.31	2.13	2.63	2.89	• • • •	3	

38

Dung dịch keo

Dung dịch keo là dung dịch có chất phân tán lơ lửng mà không lắng, có kích thước ít nhất một trong các chiều trong khoảng 10-1000 nm.

Các hạt phân tán trong dung dịch keo gọi là các hạt keo.

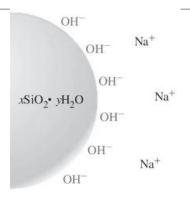
Các hạt keo có thể có hình cầu, hình dĩa, hoặc hình que, v.v...



Hiệu ứng Tyndall

39

Dung dịch keo





- Bề mặt hạt keo xSiO₂.yH₂O tích điện âm do hấp phụ các ion OH-trong dung dịch.
- 2. Các hạt keo mang điện tích giống nhau nên đẩy nhau, vì vậy chúng không kết tụ để lắng xuống.
- Nếu nồng độ chất điện ly trong dung dịch quá cao, sẽ có hiện tượng tiếp tục hấp phụ các ion trái điện tích, làm trung hòa điện tích hạt keo, dẫn đến kết tủa hạt keo



40