

## CHƯƠNG 11: DUNG DỊCH PHÂN TỬ

### I. HỆ PHÂN TÁN VÀ DUNG DỊCH

#### 1. Hệ phân tán:

- Định nghĩa:

Là những hệ trong đó có chất phân tán và môi trường phân tán dưới dạng những hạt có kích thước nhỏ bé.

- Tính chất:

Tính chất của hệ phân tán phụ thuộc vào trạng thái tập hợp của chất phân tán và môi trường phân tán. Tuy nhiên, tính chất của hệ này phụ thuộc chủ yếu vào kích thước của chất phân tán.

Theo tiêu chí này, hệ phân tán được chia thành 3 loại:

- **Hệ phân tán khô:**

- Kích thước hạt  $d > 10^{-5}$  cm (có thể nhìn thấy bằng mắt thường hay kính hiển vi).
- Hệ phân tán khô **không bền** nhiệt động
- Hai loại hệ phân tán khô thông dụng:

<i>Hệ phân tán</i>	<i>Tên gọi</i>
Rắn phân tán vào lỏng	Huyền phù (đất sét trong nước...)
Lỏng phân tán vào lỏng	Nhũ tương(sữa...)
Rắn phân tán vào khí	Khói, mây...

- **Hệ keo:**

- Kích thước hạt phân tán trong khoảng  $[10^{-7} < d < 10^{-5}]$  cm
- Có thể quan sát hạt keo dưới kính hiển vi điện tử.
- Hệ keo **khá bền** nhiệt động.
- Ví dụ hệ keo: sương mù, keo dán, Al(OH)<sub>3</sub>...

- **Hệ phân tán phân tử - ion (dung dịch thực hay gọi tắt là dung dịch):** chất phân tán có kích thước của phân tử hay ion ( $d \approx 10^{-8}$  cm). **Hệ này rất bền.**

#### 2. Dung dịch:

##### a. Định nghĩa:

Dung dịch là hệ phân tán đồng thời gồm hai hay nhiều cấu tử mà thành phần của chúng có thể thay đổi trong một giới hạn rộng.

- Dung dịch gồm:

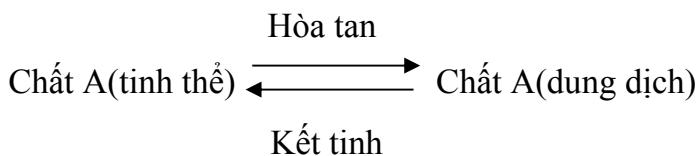
- *chất tan* – chất phân tán.
- *dung môi* – môi trường phân tán (dung môi là cấu tử có lượng nhiều nhất và phải có trạng thái không thay đổi khi tạo thành dung dịch)
- Tùy thuộc vào trạng thái tập hợp, dung dịch có thể là rắn, lỏng hay khí.
- Có thể tạo thành dung dịch lỏng bằng cách hòa tan các chất rắn, lỏng, khí vào dung môi lỏng.

TABLE 13.1 Examples of Solutions

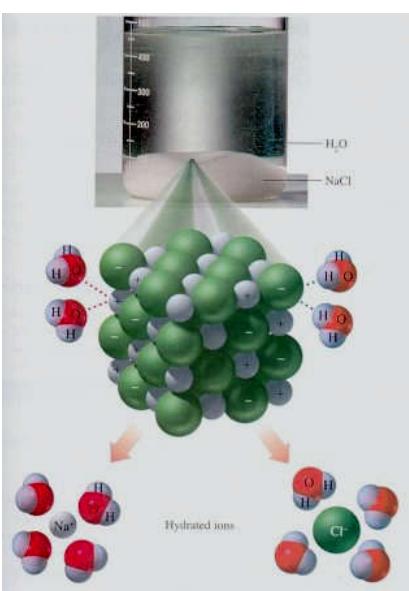
State of Solution	State of Solvent	State of Solute	Example
Gas	Gas	Gas	Air
Liquid	Liquid	Gas	Oxygen in water
Liquid	Liquid	Liquid	Alcohol in water
Liquid	Liquid	Solid	Salt in water
Solid	Solid	Gas	Hydrogen in palladium
Solid	Solid	Liquid	Mercury in silver
Solid	Solid	Solid	Silver in gold

### b. Quá trình tạo thành dung dịch.

Khảo sát trường hợp tổng quát: hòa tan chất rắn A vào dung môi nước. Có hai quá trình ngược nhau đồng thời xảy ra:



- **Quá trình hòa tan:** gồm hai giai đoạn **chuyển pha** và **hydrat hóa**



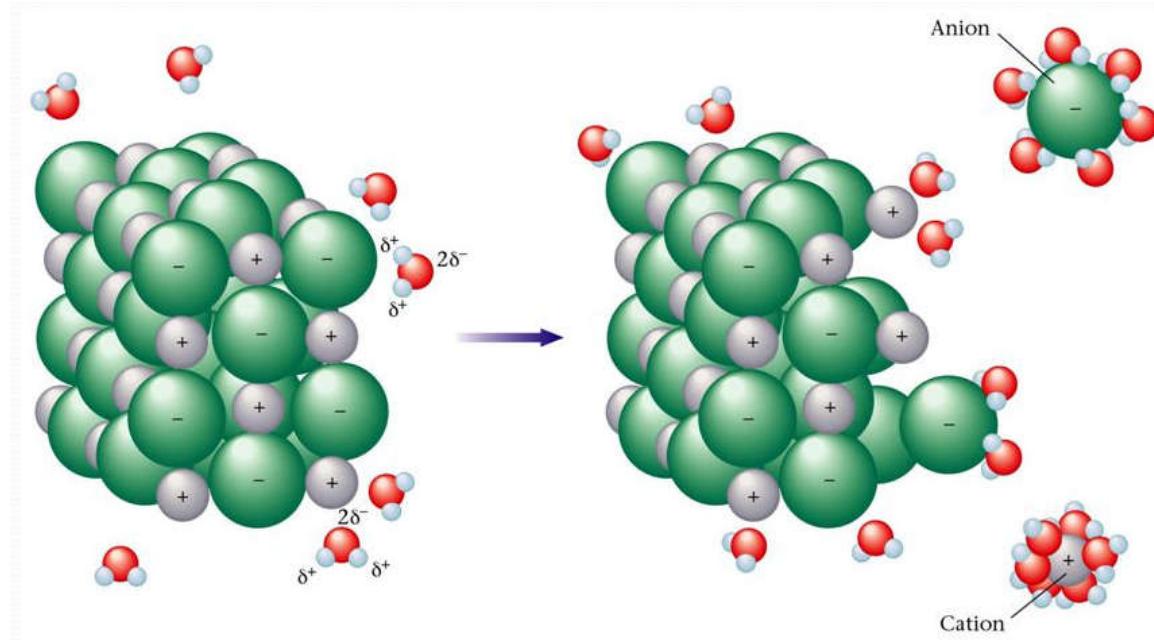
- **Giai đoạn chuyển pha:** Các tiểu phân ở bề mặt tinh thể dưới tác dụng chuyển động nhiệt và tương tác của các phân tử dung môi sẽ bị tách ra khỏi bề mặt tinh thể. Đó là quá trình phá vỡ mạng tinh thể chất tan để tạo thành các nguyên tử, phân tử hay ion. Đây là quá trình **vật lý, thu nhiệt, tăng độ hỗn loạn** nên:  $\Delta H_{\text{chuyển pha}} > 0$ ;  $\Delta S_{\text{chuyển pha}} > 0$

- **Giai đoạn hydrat hóa** (hay solvat hóa): các tiểu phân chất tan sau khi tách khỏi bề mặt tinh thể sẽ không tồn tại độc lập mà bị các phân tử dung môi bao quanh tạo các tương tác tĩnh điện. Quá trình này được gọi là quá trình **solvat hóa** (dung môi hóa; nếu dung môi là nước gọi là **hydrat hóa**). Đây là quá trình **hóa học, phát nhiệt, giảm độ hỗn loạn** nên:  $\Delta H_{\text{solvat hóa}} < 0$ ;  $\Delta S_{\text{solvat hóa}} < 0$

Hai giai đoạn này làm chất tan bị tan ra.

- **Quá trình kết tinh:** đồng thời với quá trình hòa tan, tồn tại một quá trình ngược chiều: các tiểu phân chất tan trong dung dịch va đập lên bề mặt tinh thể và kết tinh lên trên đó.

\*Như vậy tồn tại một cân bằng cho quá trình hòa tan và kết tinh. *Cân bằng này là cân bằng động.*



### c. Sự thay đổi các tính chất nhiệt động khi tạo thành dung dịch

- Động lực của quá trình hòa tan là sự giảm thế đẳng áp (quá trình bất thuận nghịch):

$$\Delta G_{ht} = \Sigma \Delta G_{sp} - \Sigma \Delta G_{cd} < 0$$

Mà  $\Delta G_{ht} = \Delta H_{ht} - T\Delta S_{ht}$

- Xét sự thay đổi  $\Delta H_{ht}$  của các quá trình hòa tan:

$$\Delta H_{ht} = \Delta H_{cp} + \Delta H_{sol}$$

	$\Delta H_{cp}$	$\Delta H_{sol}$	$\Delta H_{ht}$
Khí / lỏng	-	-	-
Rắn / lỏng	+	-	+/-

- Xét sự thay đổi  $\Delta S_{ht}$  của các quá trình hòa tan:

$$\Delta S_{ht} = \Delta S_{cp} + \Delta S_{sol}$$

	$\Delta S_{cp}$	$\Delta S_{sol}$	$\Delta S_{ht}$
Khí / lỏng	-	-	-
Rắn / lỏng	+	-	+/-

\* Như vậy, tùy thuộc giá trị  $\Delta H_{ht}$  và  $\Delta S_{ht}$  mà  $\Delta G_{ht}$  có thể âm hoặc dương. Có nghĩa là chất khí hoặc rắn có thể tan hoặc không tan trong dung môi lỏng tùy thuộc vào bản chất của nó.

\* **Dung dịch lý tưởng** là dung dịch khi hòa tan không xảy ra sự thay đổi thể tích và không kèm theo hiệu ứng nhiệt ( $\Delta H_{ht} = 0$  và  $\Delta V_{ht} = 0$ ). Có thể xem dung dịch lý tưởng là dung dịch có nồng độ chất tan thật loãng để tính chất của dung môi thay đổi không đáng kể so với dung môi nguyên chất. Cân khẳng định là khảo sát tính chất của dung dịch chính là khảo sát tính chất của dung môi trong dung dịch chứ không phải của chất tan trong dung dịch.

#### d. Khái niệm về độ tan S.

- **Định nghĩa:** khi cân bằng hoà tan được thiết lập, nồng độ chất tan trong dung dịch đó được gọi là độ tan.

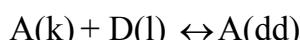
Nói cách khác, nó là *nồng độ chất tan* trong *dung dịch bão hòa*.

- **Kí hiệu:** S
- **Thú nguyên:** Độ tan S thường được biểu biến bằng số g chất tan tan tối đa trong 100g dung môi ở một nhiệt độ xác định. Cũng có thể được biểu diễn bằng nồng độ C% hoặc  $C_M$  của dung dịch bão hòa ở một nhiệt độ xác định.
- **Độ tan phụ thuộc vào:**

+ **Bản chất của chất tan và dung môi:** Các chất có tính chất tương tự nhau thì hòa tan tốt vào nhau : chất có cực tan tốt trong dung môi có cực ( $H_2O$ , rượu etylic, axit axetic, dietyl ête, axeton...) ( $NH_3$  tan tốt trong nước do chúng đều có cực mạnh). Chất không cực tan tốt trong dung môi không cực (  $CS_2$ ,  $CCl_4$ , benzene, n-heptan...) (  $Br_2/ CCl_4$ ...). Tương tác giữa dung môi và chất tan nếu có làm tăng độ tan ( $C_2H_5OH$  tan trong  $H_2O$  theo mọi tỉ lệ do tạo được liên kết hidro).

#### + Nhiệt độ và áp suất:

- Hòa tan chất khí trong chất lỏng:

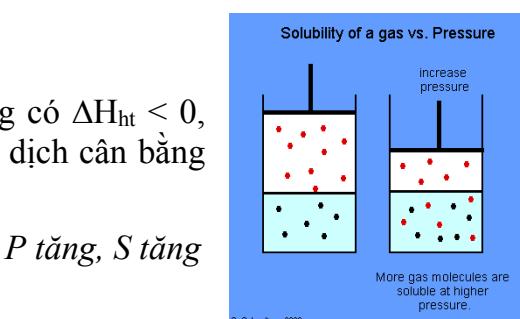


○ Ảnh hưởng của  $t^0$  : Các quá trình này thường có  $\Delta H_{ht} < 0$ , nên  $t^0$  tăng sẽ làm độ tan S giảm (nguyên lý chuyển dịch cân bằng Le Chatelier)

○ Ảnh hưởng của P: theo nguyên lý Le Chatelier  $P$  tăng,  $S$  tăng

- Hòa tan chất rắn trong chất lỏng:

○ Ảnh hưởng của nhiệt độ:



Hình 11.2. Hòa tan chất khí trong lỏng

Tùy thuộc vào dấu của  $\Delta H_{ht}$ , mà độ tan có thể tăng hoặc giảm theo nhiệt độ.

- Nếu  $\Delta H_{ht} > 0$  thì  $T \uparrow \rightarrow S \uparrow$  (Thông thường)

- Nếu  $\Delta H_{ht} < 0$  thì  $T \uparrow \rightarrow S \downarrow$
- o Ảnh hưởng của áp suất: P hầu như không ảnh hưởng đến S của chất rắn

Hình 11.3. Hòa tan chất rắn trong lỏng

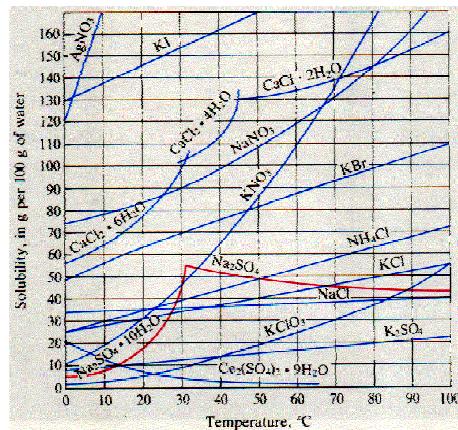
- Hòa tan chất lỏng trong chất lỏng:

Ba trường hợp: hòa tan vô hạn, hòa tan hữu hạn và không hòa tan.

o Ảnh hưởng của nhiệt độ: Vì quá trình hòa tan thường kèm theo hiệu ứng thu nhiệt nên khi tăng nhiệt độ, độ tan tương hỗ thường tăng.

o Ảnh hưởng của áp suất: hầu như không chịu ảnh hưởng của áp suất.

\* Ngoài ra, độ tan còn phụ thuộc *trạng thái tập hợp của chất, sự có mặt của chất lỏng*...



## II. CÁC LOẠI NỒNG ĐỘ DUNG DỊCH:

Loại nồng độ	Ký hiệu	Ý nghĩa và đơn vị	Công thức tính
<b>Nồng độ phần trăm khối lượng</b>	<b>C%</b>	số g chất tan trong 100g dd (%)	$C\% = \frac{m_{ct} \cdot 100\%}{m_{dd}}$
<b>Nồng độ phân tử gam/l (nồng độ mol/l)</b>	<b>C<sub>M</sub></b>	số mol chất tan trong 1 lit dung dịch (M = mol/l)	$C_M = \frac{n}{V}$
<b>Nồng độ molan</b>	<b>C<sub>m</sub></b>	số mol chất tan trong 1000g <u>dung môi</u> nguyên chất (m = mol/kg)	$C_m = \frac{n \cdot 1000}{m_{dm}}$
<b>Nồng độ phần mol</b>	<b>N</b>	tỷ lệ số mol 1 câu tử trên tổng số mol tất cả các câu tử.	$N_i = \frac{n_i}{\sum n}$
<b>Nồng độ đương lượng gam/l</b>	<b>C<sub>N</sub></b>	số đương lượng gam chất tan trong 1 lit dung dịch (N = đlg/l)	$C_N = \frac{sôD}{V}$

➤ Chuyển đổi giữa các loại nồng độ:

Cho dung dịch NaOH 12% (D = 1,125g/mL). Tính C<sub>M</sub>, C<sub>m</sub>, C<sub>N</sub>, N ?

- a% ⇔ C<sub>M</sub>:

$$n_{ch.tan} = \frac{m_{dd} \cdot a\%}{100\%.M} = \frac{V_{dd}(mL) \cdot D(g / mL) \cdot a\%}{100\%.M} = \frac{V_{dd}(mL) \cdot C_M}{1000}.$$

$$\Rightarrow 10a.D = C_M \cdot M$$

$$\Rightarrow C_M = \frac{10aD}{M} = \frac{10 \times 12 \times 1,125}{40} = 3,375M$$

- a% ⇔ C<sub>m</sub>: Giả sử lấy đúng 100 g dung dịch NaOH 12% :

$$C_m = \frac{n_{ch.tan} \cdot 1000}{m_{dm}} = \frac{12 \times 1000}{40 \times (100 - 12)} = 3,41m$$

- $\underline{\text{C}_M \Leftrightarrow \text{C}_N}$ :

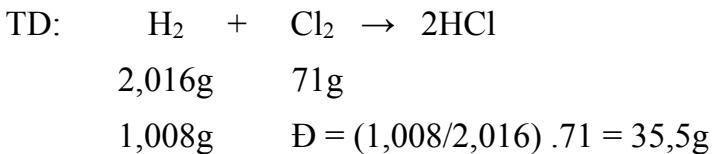
Vì  $D = \frac{M}{n} \Leftrightarrow M = n \cdot D$  (một mol có n đương lượng)  $\Rightarrow \boxed{\text{C}_N = n \cdot \text{C}_M}$

- a%  $\Leftrightarrow$  N: Giả sử lấy đúng 100 g dung dịch NaOH 12% :

$$N_{NaOH} = \frac{n_{NaOH}}{n_{NaOH} + n_{H_2O}} = \frac{\frac{12}{40}}{\frac{12}{40} + \frac{88}{18}} = 0,0578$$

### III. ĐƯƠNG LUONG VÀ ĐỊNH LUẬT ĐƯƠNG LUONG :

1) **Định nghĩa:** Đương lượng của một chất là số phần khối lượng của chất đó kết hợp hay thay thế vừa đủ 1,008 phần khối lượng hydrô hay 8 phần khối lượng oxy. Đương lượng tính bằng gam gọi là đương lượng gam (ký hiệu là Đ, trong tiếng Anh là E).



2) Công thức tính đương lượng:

a) **Nguyên tố:**  $\boxed{D = \frac{A}{n}}$  Với : A: nguyên tử gam ; n: hóa trị.



b) **Hợp chất:**  $\boxed{D = \frac{M}{n}}$  Với : M : phân tử gam ; n: tùy chất.

- **Axit – baz :** n = số ion  $H^+$ ( $OH^-$ ) tham gia phản ứng/1ptử.



$$D_{H_3PO_4} = \frac{M}{2} = \frac{98}{2} = 49g ; D_{NaOH} = \frac{40}{1} = 40g.$$

- **Muối:** n = số ion + hoặc - tham gia phản ứng/1ptử . diện tích ion đó.



$$D_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M}{2 \times 3} = \frac{342}{6} = 57g$$



$$D_{Al_2(SO_4)_3} = \frac{M}{2 \times 2} = \frac{342}{4} = 85,5g \text{ (có 2 gốc } SO_4^{2-} \text{ phản ứng)}$$

Có thể tính bằng định luật đương lượng:  $Al_2(SO_4)_3 + 4NaOH$

$$342g \dots \dots \dots 4 \times 40g$$

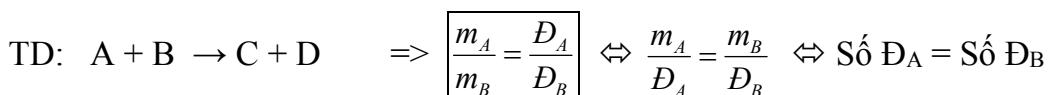
$$\bar{D} = ? \quad \leq \quad \bar{D}_{\text{NaOH}} = 40\text{g}$$

- **Chất oxy hóa - khử** :  $n = \text{số e trao đổi} / 1\text{ptử}$



### 3) Dịnh luật đương lượng và ứng dụng:

a) **Dịnh luật đương lượng(Dalton):** Các chất phản ứng với nhau theo những lượng tỉ lệ với đương lượng của chúng.



Vậy có thể phát biểu : **Cứ một đương lượng gam chất này thì phản ứng vừa đủ với một đương lượng gam chất khác.**

b) **Ứng dụng:** Trong các phép chuẩn độ axit-baz hay oxy hóa- khử ta có:

$$\text{Số } \bar{D}_{\text{axit}} = \text{Số } \bar{D}_{\text{baz}} \Rightarrow [V_a \cdot C_{N(a)} = V_b \cdot C_{N(b)}]$$

$$\text{Số } \bar{D}_{\text{Ox}} = \text{Số } \bar{D}_{\text{Kh}} \Rightarrow [V_{\text{Ox}} \cdot C_{N(\text{Ox})} = V_{\text{Kh}} \cdot C_{N(\text{Kh})}]$$

TD: Chuẩn độ 10ml dd FeSO<sub>4</sub> cần dùng 12ml dd KMnO<sub>4</sub> 0,05N .

$$\Rightarrow 10 \cdot C_{N(\text{FeSO}_4)} = 12 \cdot 0,05 \Rightarrow C_{N(\text{FeSO}_4)} = \frac{12 \times 0,05}{10} = 0,06N$$

## IV. DUNG DỊCH LOÃNG, CHẤT TAN KHÔNG ĐIỆN LY - KHÔNG BAY HƠI:

Giả sử khi tạo thành loại dung dịch này không xảy ra hiệu ứng thể tích và hiệu ứng nhiệt ( $\Delta H \approx 0$ ,  $\Delta V \approx 0$ ). Dung dịch lúc đó được xem như dung dịch lý tưởng.

Xét các tính chất của dung dịch lỏng, loãng, phân tử, chất tan không điện ly và không bay hơi.

### 1. Độ giảm áp suất hơi bão hòa- Định luật Raoult I:

- Trên mặt thoáng của một chất lỏng có cân bằng lỏng hơi:

Bay hơi,  $\Delta H > 0$

Lỏng  $\longleftrightarrow$  Hơi

Ngưng tụ,  $\Delta H < 0$

- Các phân tử hơi khi chuyển động nhiệt phân tử va chạm vào thành bình chứa tạo ra một áp suất – gọi là **áp suất hơi bão hòa** P. Khi nhiệt độ tăng thì P hơi bão hòa tăng do cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận.
- Khi cho chất tan vào dung môi nguyên chất để tạo thành dung dịch, nồng độ dung môi giảm nên áp suất hơi bão hòa giảm. P hơi bão hòa của dung môi trong dung dịch (gọi tắt là **P dung dịch**: P<sub>1</sub>).

- $P_1$  tỉ lệ thuận với nồng độ phần mol của dung môi:

**\*Định luật Raoult I:**

**Phát biểu 1:** áp suất hơi bão hòa của dung dịch bằng áp suất hơi bão hòa của dung môi nguyên chất nhân với nồng độ phần mol của dung môi trong dung dịch

$$P_1 = P_0 N_1$$

Với :  $P_0$ : P hơi bão hòa dung môi nguyên chất.

$N_1$ : nồng độ phần mol của dung môi trong dd.

$N_2$ : nồng độ phần mol của chất tan trong dd.

Nhận xét:  $P_1 < P_0$  ( Vì  $N_1 < 1$ ) . Khi  $N_1 \rightarrow 1 \Rightarrow P_1 \rightarrow P_0$

Thay:  $N_1 = 1 - N_2$  (Vì  $N_1 + N_2 = 1$ )

Ta được:  $P_1 = P_0(1 - N_2) = P_0 - P_0N_2$

$$\Rightarrow N_2 = \frac{(P_0 - P_1)}{P_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$$

**Phát biểu 2:** Độ giảm tương đối áp suất hơi bão hòa của dd so với dung môi nguyên chất bằng nồng độ phần mol của chất tan trong dd.

**2. Độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc- định luật Raoult II:**

a. **Nhiệt độ sôi của dd:**

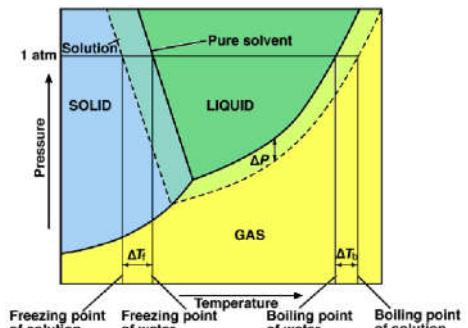
- **Nhiệt độ sôi của một chất lỏng** là nhiệt độ tại đó áp suất hơi bão hòa của nó bằng áp suất môi trường bên ngoài.
- Khi đun nóng đồng thời lượng tương đương của dung môi nguyên chất và dung dịch thì dung môi nguyên chất sôi trước vì:

Khi dung môi sôi:  $P_{dd} < P_{dm} = P_{mt}$  ngoài nên dung dịch chưa sôi phải tiếp tục đun nữa thì dung dịch mới đạt được P hơi bão hòa = P môi trường ngoài vì vậy dung dịch có nhiệt độ sôi cao hơn dung môi nguyên chất

- Dung dịch có nồng độ chất tan càng cao thì nhiệt độ sôi sẽ càng cao, nên trong quá trình sôi nhiệt độ sôi sẽ tăng dần.

b. **Nhiệt độ đông đặc của dd:**

- Chất lỏng đông đặc ở nhiệt độ tại đó áp suất hơi của pha lỏng bằng áp suất hơi của pha rắn.
- Dung dịch có nhiệt độ đông đặc thấp hơn nhiệt độ đông đặc của dung môi nguyên chất ở cùng điều kiện do độ giảm áp suất hơi bão hòa.



Hình 11.4. Giản đồ pha của nước

- Dung dịch có nồng độ chất tan càng lớn sẽ đông đặc ở nhiệt độ càng thấp.
- Nhiệt độ đông đặc của dung dịch là nhiệt độ bắt đầu xuất hiện tinh thể đầu tiên của dung môi. Vì khi dung môi càng kết tinh thì nồng độ chất tan trong dung dịch càng tăng, áp suất hơi bão hòa càng giảm xuống nên nhiệt độ kết tinh của dung dịch càng thấp.

**\*Định luật Raoult II:** “độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc của dung dịch so với dung môi nguyên chất thì:

- Không phụ thuộc bản chất chất tan .
- Phụ thuộc bản chất dung môi.
- Tỉ lệ thuận với nồng độ molan của chất tan”.

$$\Delta T_s = K_s C_m \quad \& \quad \Delta T_d = K_d C_m$$

Với:

- $\Delta T_s$  và  $\Delta T_d$  – *độ tăng nhiệt độ sôi và độ giảm nhiệt độ đông đặc*
- $K_s$  và  $K_d$  – *hằng số nghiệm sôi và hằng số nghiệm đông* của dung môi
- $C_m$  – *nồng độ molan* của chất tan trong dung dịch.

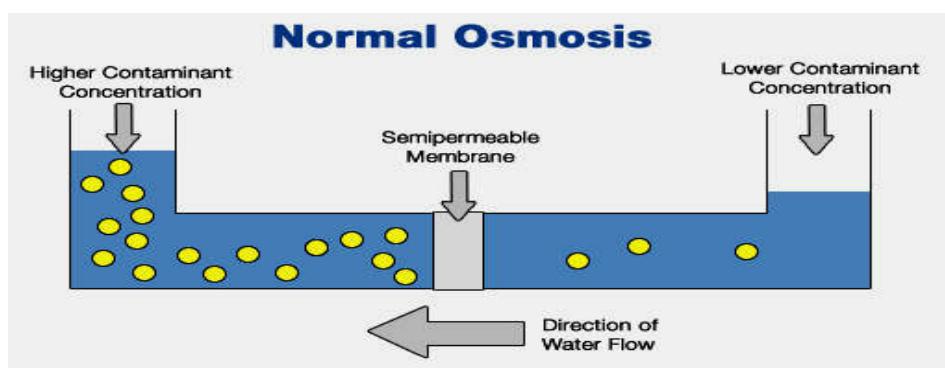
Hàng số nghiệm sôi và hàng số nghiệm đông của một số dung môi:

Dung môi	$K_s$	$K_d$
Nước ( $H_2O$ )	0.516	1.86
Benzen ( $C_6H_6$ )	2.67	5.12
Axit axetic ( $CH_3COOH$ )	3.1	3.9
Nitro benzen ( $C_6H_5NO_2$ )	5.27	6.9

Solvent	Boiling Point (° C)	$K_b$ (° C/(mol kg⁻¹))	Freezing Point (° C)	$K_f$ (° C/(mol kg⁻¹))
Aniline	184.3	3.69	-5.96	-5.87
Acetic Acid	118.1	3.07	16.6	-3.90
Benzene	80.1	2.65	5.5	-4.90
Carbon Disulfide	46.2	2.34	-111.5	-3.83
Carbon Tetrachloride	76.8	4.88	-22.8	-29.8
Chloroform	61.2	3.88	-63.5	-4.90
Cyclohexane	80.74	2.79	6.55	-20.2
Diethyl Ether	34.5	2.16	-116.2	-1.79
Ethanol	78.4	1.19	-114.6	-1.99
Formic acid	101.0	2.4	8.0	-2.77
Nitrobenzene	210.8	5.24	5.7	-7.00
Phenol	181.75	3.60	43.0	-7.27
Water	100.00 (exact)	0.52	0.0	-1.86

### 3. Áp suất thẩm thấu $\pi$

#### a. Sơ thẩm thấu và áp suất thẩm thấu



Hình 11.5. Hiện tượng thẩm thấu

Sự khuếch tán các phân tử dung môi vào dung dịch qua màng bán thẩm được gọi là *hiện tượng thẩm thấu*.

Lực tác dụng lên màng bán thẩm để ngăn không cho dung môi đi qua nó được gọi là áp suất thẩm thấu.

#### b. Định luật Van't Hoff:

$$\pi = C_M RT$$

Trong đó:  $\pi$  - áp suất thẩm thấu

$C_M$  – nồng độ mol của dung dịch

Nhận xét: Dạng của phương trình này rất giống với phương trình trạng thái khí lý tưởng:

$$PV = nRT \Leftrightarrow P = \frac{n}{V} RT \Leftrightarrow P = C_M RT$$

**Van't Hoff (1887):** Áp suất thẩm thấu của dung dịch bằng áp suất gây ra bởi chất khí có cùng nồng độ mol và ở cùng nhiệt độ.