

## Biểu diễn thành phần dung dịch

- Theo phân mol  $x_i$

$$x_i = \frac{n_i}{n_{total}}$$

Với hai cấu tử A và B:

$$x_A = \frac{n_A}{n_A + n_B} ; x_B = \frac{n_B}{n_A + n_B} ; x_A + x_B = 1$$

- Theo nồng độ mol:

Nồng độ mol của cấu tử  $i$  là số mol của cấu tử  $i$  trong 1L dung dịch

$$C_i = \frac{n_i}{V}$$

## Biểu diễn thành phần dung dịch

- Theo chuẩn độ mol (nồng độ molan)  $m_i$

$$m_i = \frac{n_i \text{ (mol)}}{w \text{ (g dung môi)}} \times 1000$$

- Hệ thức giữa  $m_i$  và  $C_i$ :

Khối lượng riêng của dung dịch là  $\rho$  (g/cm<sup>3</sup>).

$$m_i = \frac{C_i}{1000\rho - C_i M_i} \times 1000$$

## Dung dịch

- **Nhìn nhận:** Dung dịch là một hệ đồng thể (một pha) của hai hay nhiều chất mà thành phần của chúng có thể thay đổi trong một giới hạn xác định.

## Phân loại dung dịch

Dung dịch ly tưởng:

- là dung dịch mà các cấu tử của nó có tính chất lý hóa hoặc vô cùng giống nhau.
- Lực tương tác của các phân tử cùng loại và giữa các phân tử khác loại là nhỏ nhau:  $f_{A-A} = f_{A-B} = f_{B-B}$ .
- Khi các cấu tử hòa tan vào nhau để tạo thành dung dịch, không kèm theo một hiệu ứng:  $\Delta U = 0$ ;  $\Delta H = 0$ ,  $\Delta V = 0$ ...
- Quá trình tạo thành dung dịch là quá trình tự xảy ra nên  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta S > 0$
- Ví dụ: dung dịch (hexan – izo hexan) hoặc dung dịch (hexan – pentan)

- Dung dịch vô cùng loãng: là dung dịch mà thành phần của chất tan là vô cùng bé so với thành phần của dung môi. Nhờ vậy tính chất của các cấu tử tuân theo các định luật lý tưởng của Henry, Raoult.
- Dung dịch thực:
  - Là dung dịch không lý tưởng.
  - Lực tương tác giữa các phân tử cùng loại và giữa các phân tử khác loại khác nhau.
  - Khi tạo thành dung dịch kèm theo các hiệu ứng:  $\Delta U \neq 0, \Delta H \neq 0...$

## THE BEHAVIOR OF SOLUTIONS

- Dung môi A:  $r_{e(A)} = kP_A^\circ$
- Dung môi B:  $r_{e(B)} = k'P_B^\circ$
- Lượng nhỏ dung dịch A trong dung môi B:
 
$$r_{e(A)} X_A = kP_A^\circ$$

$$\rightarrow P_A = X_A P_A^\circ$$
- Lượng nhỏ dung dịch B trong dung môi A:
 
$$r_{e(B)} X_B = k'P_B^\circ$$

$$\rightarrow P_B = X_B P_B^\circ$$

- Kết hợp  $r_{e(A)} = k \cdot P_A^\circ$  và  $r_{e(A)} \cdot X_A = k \cdot P_A$   
 $\rightarrow$  Định luật Raoult:  $P_A = X_A \cdot P_A^\circ$
- Tương tự ta có  $P_B = X_B \cdot P_B^\circ$

## solution of A in B

- A–B bond energy is more negative than the A–A and B–B bond energies:

$$r'_{e(A)} X_A = k P_A$$

- Mà  $r_{e(A)} = k P_A^\circ$

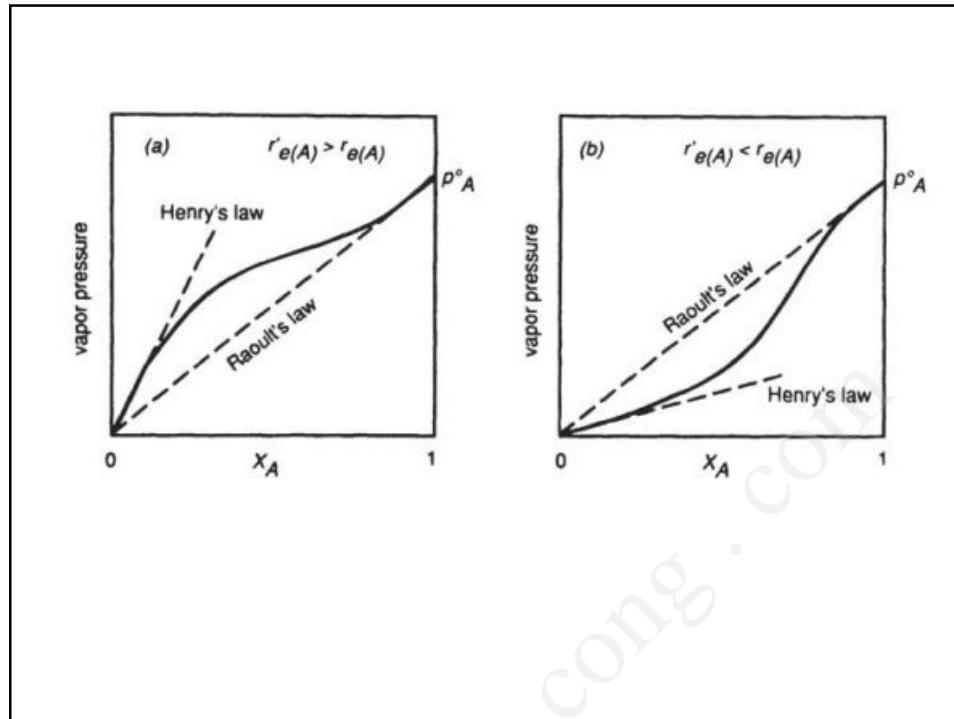
$$\rightarrow P_A = \frac{r'_{e(A)}}{r_{e(A)}} X_A P_A^\circ = k_A X_A$$

(Định luật Henry)

- Tương tự :  $P_B = k_B X_B$

- Vì  $r_{e(A)} > r'_{e(A)}$  nên  $P_A$  trong PT trên (trong hỗn hợp A và B) sẽ nhỏ hơn  $P_A$  trong  $P_A = X_A \cdot P_A^\circ$  (Định luật Raoult)
- Theo đ/n  $a_i = 1$  khi  $X_i = 1$ , do đó chất tan B tuân theo định luật Henry, dung môi A tuân theo định luật Raoult.
- Với nhiều chất khí hòa tan trong dung môi, độ hòa tan của mỗi khí trong dung môi tỷ lệ thuận với áp suất riêng phần của khí trên mặt chất lỏng.
- Độ hòa tan thay đổi theo nhiệt độ và giảm khi nhiệt độ tăng.

- Xem dung dịch bão hòa của một chất khí tan trong 1 dung môi lỏng. Khi chất khí hòa tan trong dung môi lỏng, entropi của khí sẽ giảm đi.
- Theo hệ thức  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , khi sự hòa tan đã đạt được mức cân bằng,  $\Delta G = 0$ ,  $\Delta H = T\Delta S$ ,  $\Delta S < 0$  vậy  $\Delta H < 0$ .
- Sự kiện  $\Delta H < 0$  bắt buộc độ hòa tan phải giảm khi nhiệt độ tăng theo định luật cân bằng của Le Chatelier.



## THE THERMODYNAMIC ACTIVITY OF A COMPONENT IN SOLUTION

Hoạt độ của i là:  $a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ}$

$f_i$  là áp suất riêng phần của i trong dung dịch tại T  
 $f_i^\circ$  là áp suất riêng phần của i trong dung môi tinh khiết tại T

Nếu pha hơi cân bằng với pha lỏng (lý tưởng) thì  $f_i = p_i$ , ta có:

$$a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$$

$$\text{Mà } P_i = X_i \cdot P_i^\circ$$

$$\rightarrow a_i = X_i$$

Với định luật Henry:  $a_i = k_i X_i$

## Hoạt độ của các thành phần trong dung dịch

- Hoạt độ của 1 thành phần ở bất kì trạng thái nào ở nhiệt độ T được định nghĩa là tỉ lệ áp suất riêng phần thật sự của chất đó tại trạng thái đó với áp suất riêng phần ở trạng thái tiêu chuẩn.

## The Molar Gibbs Free Energy of a Solution and the Partial Molar Gibbs Free Energies of the Components of the Solution

- Với dung dịch 2 thành phần A-B, năng lượng tự do Gibbs ở một nhiệt độ xác định:

$$G' = n_A \cdot G_A + n_B \cdot G_B$$

$G_A$ : năng lượng tự do Gibbs riêng phần của A.

$G_B$ : năng lượng tự do Gibbs riêng phần của B.

- Chia cho  $n_A + n_B$  sẽ được năng lượng tự do Gibbs của dung dịch:

$$G = X_A \cdot G_A + X_B \cdot G_B$$

## The Change in Gibbs Free Energy Due to the Formation

- (a) The evaporation of 1 mole of pure condensed i to vapor i at the pressure
- (b) A decrease in the pressure of 1 mole of vapor i from  $p_i$  to  $p_i^\circ$
- (c) The condensation of 1 mole of vapor i from the pressure  $p_i$  to the condensed solution
- $\Delta G_{(a)} + \Delta G_{(b)} + \Delta G_{(c)}$
- $\Delta G_{(b)} = RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^\circ}\right)$

- Năng lượng tự do Gibbs của i trong dung dịch và trong dung môi tinh khiết được cho bởi hệ thức tổng:  $\Delta G_{(a)} + \Delta G_{(b)} + \Delta G_{(c)}$
- Tuy nhiên bước (a) và (c) được tiến hành tại cân bằng, do đó  $\Delta G_{(a)} = \Delta G_{(c)} = 0$ .
- Sự thay đổi năng lượng Gibbs theo quá trình 3 bước trên là  $\Delta G_{(b)}$ :  $\Delta G_{(b)} = RT \ln\left(\frac{p_i}{p_i^\circ}\right)$
- Mà  $a_i = \frac{p_i}{p_i^\circ}$   
 $\rightarrow \Delta G_{(b)} = G_{i(\text{in solution})} - G_{i(\text{pure})} = RT \ln a_i$
- Sự khác biệt giữa hai G ở trên là sự thay đổi năng lượng tự do G khi thêm 1 mol i vào dung dịch, lượng này được kí hiệu:  $\Delta G_i^M$   
 $\Delta G_i^M = G_i - G_i^\circ = RT \ln a_i$



- Nếu  $n_A$  mol của A và  $n_B$  mol của B được trộn để tạo dung dịch tại T và P không đổi:
- Năng lượng tự do G trước khi trộn =  $n_A \cdot G_A^\circ + n_B \cdot G_B^\circ$
- Năng lượng tự do G sau khi trộn =  $n_A \cdot G_A + n_B \cdot G_B$
- Sự thay đổi năng lượng tự do gây ra bởi quá trình trộn:  $\Delta G^M$
- $\Delta G^M = (n_A \cdot G_A + n_B \cdot G_B) - (n_A \cdot G_A^\circ + n_B \cdot G_B^\circ)$   
 $= n_A (G_A - G_A^\circ) - n_B (G_B - G_B^\circ)$   
 $= n_A \cdot \Delta G_A^M - n_B \cdot \Delta G_B^M$
- Hay  $\Delta G^M = RT(n_A \ln a_A + n_B \ln a_B)$

- Với 1 mol dung dịch:

$$\Delta G^M = X_A \cdot \Delta G_A^M - X_B \cdot \Delta G_B^M$$

$$\Delta G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

- Với dung dịch lý tưởng:  $a_i = X_i$

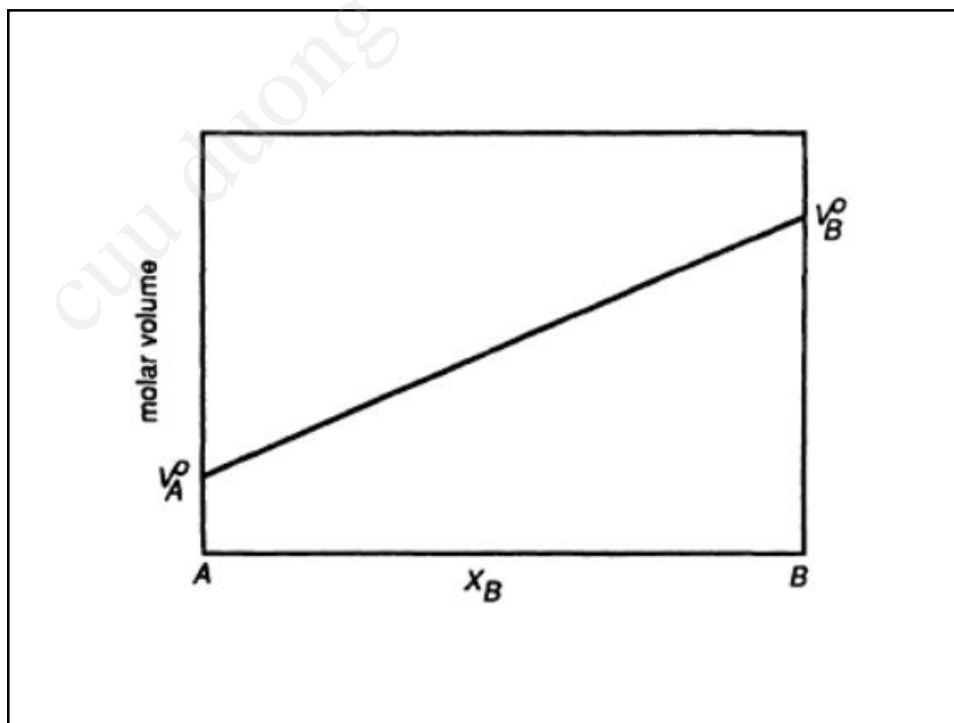
$$\rightarrow \Delta G^{M,id} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

$$\text{Với } \Delta G_A^{M,id} = RT \ln X_A, \Delta G_B^{M,id} = RT \ln X_B$$

- Sự thay đổi thể tích sau khi trộn là  $\Delta V^M$  cho hệ có  $n_A$  mol A và  $n_B$  mol B là:

$$\begin{aligned}\Delta V^M &= (n_A \cdot V_A + n_B \cdot V_B) - (n_A \cdot V_A^\circ + n_B \cdot V_B^\circ) \\ &= n_A(V_A - V_A^\circ) - n_B(V_B + V_B^\circ) \\ &= n_A \cdot \Delta V_A^M - n_B \cdot \Delta V_B^M\end{aligned}$$

- Với dung dịch lý tưởng  $\Delta V_i^{M,id} = 0$  (sự thay đổi thể tích trộn lẫn của dung dịch lý tưởng là 0).



- Entropy sau khi trộn (dung dịch lý tưởng):

$$\Delta S_A^{M,id} = -R \ln X_A$$

$$\Delta S_B^{M,id} = -R \ln X_B$$

$$\Delta S^{M,id} = - \left( \frac{\partial \Delta G^{M,id}}{\partial T} \right)_{P,n} = -R(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$

- Sự tăng entropy khi trộn lẫn phụ thuộc số mol của các thành phần và nhiệt độ:

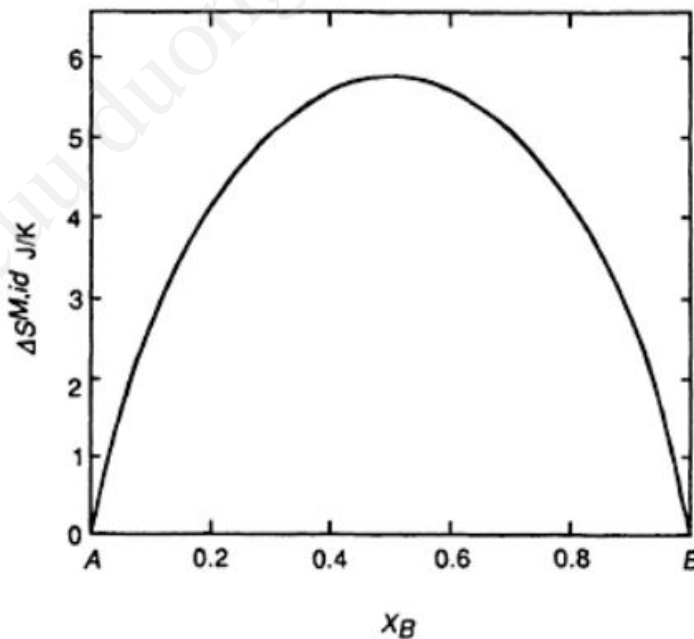
$$\Delta S^M = X_A \cdot \Delta S_A^M - X_B \cdot \Delta S_B^M$$

$$\Delta S_A^M = -R \ln X_A \text{ và } \Delta S_B^M = -R \ln X_B$$

$$\Delta G^M = \Delta H^M - T \cdot \Delta S^M$$

$$\rightarrow \Delta G^{M,id} = -T \cdot \Delta S^{M,id}$$

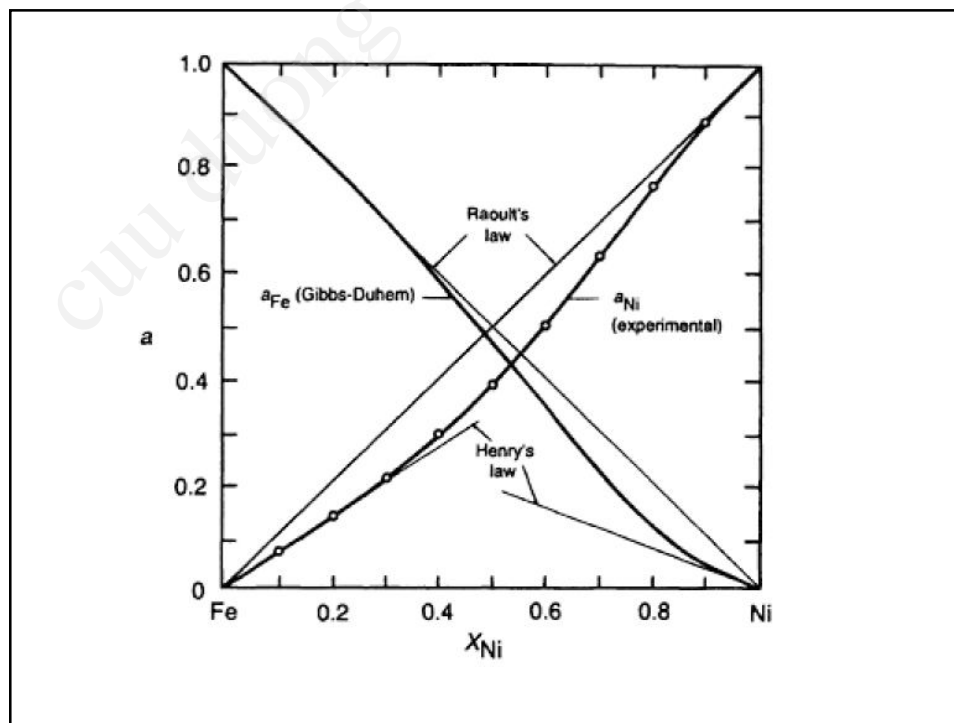
$$(\text{lý tưởng : } \Delta H^M = 0)$$

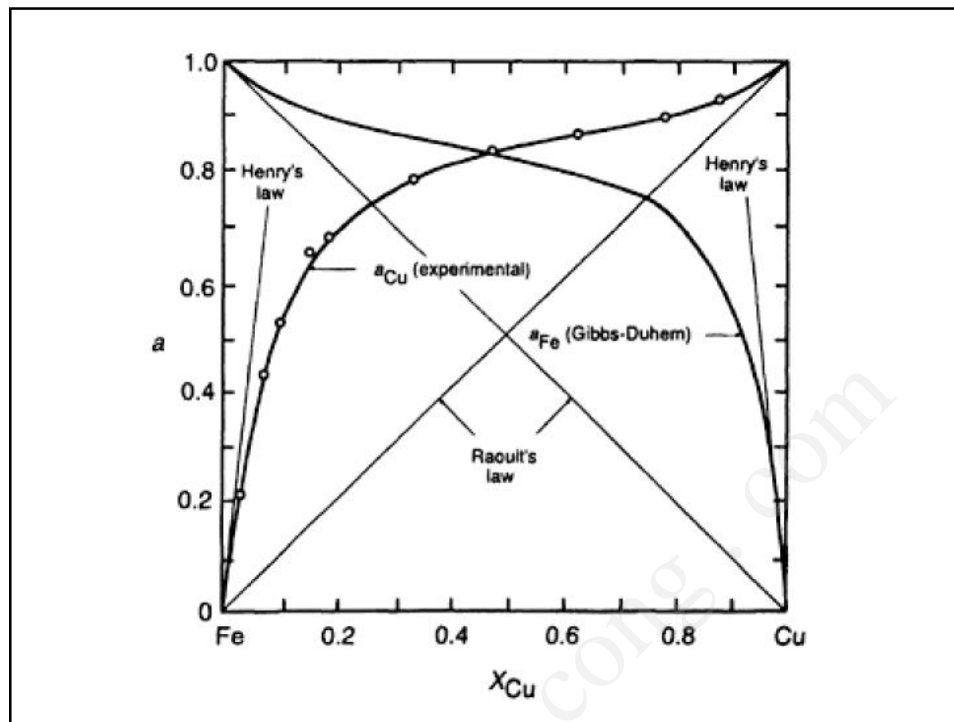


## NONIDEAL SOLUTIONS

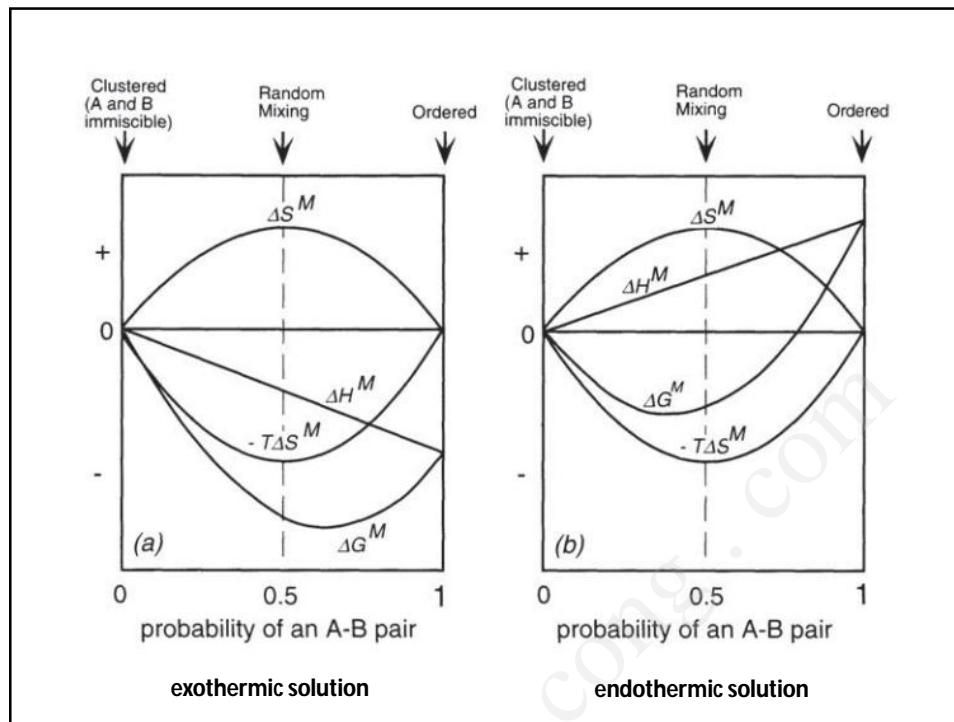
- Dung dịch không lý tưởng: hoạt độ của các thành phần khác phân mol.
- Hệ số hoạt độ:  

$$\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$$
- $\gamma_i$  có thể lớn hoặc nhỏ hơn 1 ( $\gamma_i = 1$  thì dung dịch tuân theo định luật Raoult).
- Nếu  $\gamma_i > 1$ : đường thực nghiệm có độ lệch dương so với đường Raoult.
- Nếu  $\gamma_i < 1$ : đường thực nghiệm có độ lệch âm so với đường Raoult.





- Tăng nhiệt độ làm giảm sự chênh lệch giữa dung dịch không lý tưởng và lý tưởng:
- Nếu  $\gamma_i > 1$ : tăng nhiệt độ làm  $\gamma_i$  giảm về phía 1.
- Nếu  $\gamma_i < 1$ : tăng nhiệt độ làm  $\gamma_i$  tăng về phía 1.
- Do đó trong dung dịch có độ lệch dương, giá trị của hệ số hoạt độ sẽ giảm khi nhiệt độ tăng.
- Do đó, enthalpy riêng phần của dung dịch  $\Delta H^M$  là đại lượng dương, vậy quá trình trộn là thu nhiệt (endothermic).
- Trái lại trong dung dịch có độ lệch âm, giá trị của hệ số hoạt độ sẽ tăng khi nhiệt độ tăng. Enthalpy riêng phần và enthalpy dung dịch âm, quá trình trộn tỏa nhiệt (exothermic).

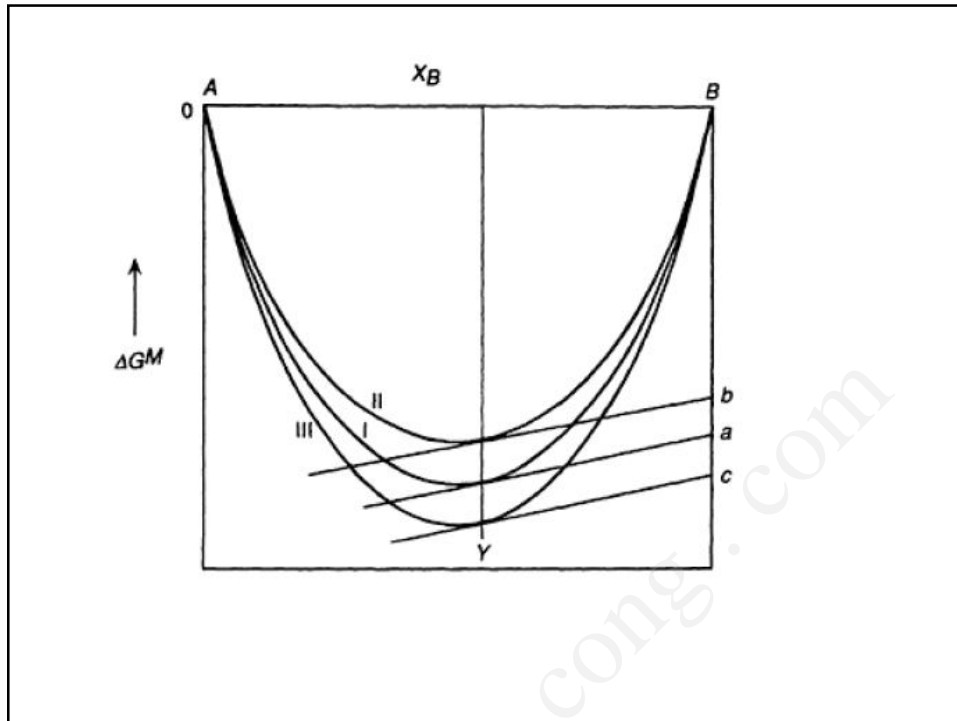


## GIBBS FREE ENERGY AND THERMODYNAMIC ACTIVITY

$$\Delta G^M = RT(X_A \ln a_A + X_B \ln a_B)$$

- If the solution is ideal, if  $a_i = X_i$  :

$$\Delta G^{M, id} = RT(X_A \ln X_A + X_B \ln X_B)$$



- Nếu dd lý tưởng,  $a_i = X_i \rightarrow \Delta G^{M,id} = RT(X_A \cdot \ln X_A + X_B \cdot \ln X_B)$

→ có dạng đường I.

- Nếu  $\gamma_i > 1$  và  $a_i > X_i$ : G của hỗn hợp có dạng đường II tại nhiệt độ T (lệch dương).

- Nếu  $\gamma_i < 1$  và  $a_i < X_i$ : G của hỗn hợp có dạng đường III tại nhiệt độ T (lệch âm).

→  $\gamma_B$  trong hệ II  $> 1 > \gamma_B$  trong hệ III

## Hóa thế của chất lỏng

### 1. Chất lỏng tinh khiết

Xem 1 bình kín chứa chất lỏng A cân bằng với pha hơi  $p^\circ$  của nó.

Giả sử hơi lý tưởng, điều kiện cân bằng là:

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\circ(k) (p_A^\circ, T)$$

Với \* là kí hiệu của chất tinh khiết.

$$\text{Mà: } \mu_A^\circ(k) (p_A^\circ, T) = \mu_A^\circ(k) (1\text{atm}, T) + RT \ln p_A^\circ$$

$p_A^\circ$ : Áp suất riêng phần của A

$$\text{Vậy } \mu_A^*(l) = \mu_A^\circ(k) (1\text{atm}, T) + RT \ln p_A^\circ$$

## Hóa thế của chất lỏng

### 1. Hỗn hợp lỏng

Điều kiện cân bằng :

$$\mu_A(l) = \mu_A(k)$$

Với  $p_A$  là áp suất riêng phần của A và hơi là lý tưởng, ta có:

$$\mu_A(k) = \mu_A^\circ(k) + RT \ln p_A$$

$$\mu_A^*(l) = \mu_A^\circ(k) + RT \ln p_A^\circ$$

$$\text{Suy ra } \mu_A(l) = \mu_A^\circ + RT \ln(p_A/p_A^\circ)$$



- Với dung dịch lý tưởng:  $x_i = \frac{P_i}{P^\circ_i}$   
 $\rightarrow \mu_A(l) = \mu^\circ_A + RT \ln X_i$
- Với dung dịch thật:  $x$  được thay bằng  $a$   
 $\rightarrow \mu_A(l) = \mu^\circ_A + RT \ln a_i$
- Mà hệ số hoạt độ:  $\gamma_i = \frac{a_i}{X_i}$   
 $\rightarrow \mu_A(l) = \mu^\circ_A + RT \ln a_i + RT \ln \gamma_i$