

**Методические указания к организации самостоятельной
работы и выполнению комплексных заданий по теме
«Коллигативные свойства растворов» для портала
Школьной прессы Запорожской гимназии №19
Запорожского городского совета**

Автор: Елена Ножко

Опорный конспект №1. Тема: «Физико-химические свойства разбавленных растворов неэлектролитов, приближающихся по свойствам к идеальным растворам»

1.1. Закон осмотического давления Вант - Гоффа (1887 г.)

Осмоз – это односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией.

Осмотическим давлением (π) называется гидростатическое давление, которое надо приложить к раствору, чтобы задержать осмос.

Осмотическое давление не зависит от природы растворителя и растворенного вещества. При постоянной температуре оно определяется числом «кинетических элементов» - молекул, ионов, ассоциатов, коллоидных мицелл в единице объема, то есть является *коллигативным свойством*.

Осмотическое давление разбавленного раствора равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор:

$$\pi V = nRT \quad (1.1) \text{ или} \\ \pi = c RT,$$

где $c = n/V$ – молярная концентрация растворенного вещества.

1.2. Первый закон Рауля (1887 г.)

Давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя:

$$p = p_0 \chi_0 \quad (1.2),$$

где p_0 – давление паров над чистым растворителем, p – давление паров над раствором, χ_0 – молярная доля растворителя.

Несложные преобразования уравнения (1.2) позволяют получить другую зависимость:

$$\chi = p_0 - p / p_0 \quad (1.3),$$

где $\chi = n/n + n_0$ – молярная доля растворенного вещества.

При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества равно молярной доле этого вещества в растворе.

Для разбавленных растворов ($n \ll n_0$) выражение (1.3) упрощается:

$$(p_0 - p) / p_0 = n/n_0 \text{ или } \Delta p = p_0 \times n/n_0 \quad (1.4).$$

Δp зависит только от числа частиц в растворе, следовательно, является коллигативным свойством. Так как $n = m/M$, появляется возможность рассчитать молярную массу растворенного вещества по величине экспериментально найденного понижения давления паров над раствором:

$$M = M_0 \times m/m_0 \times p_0 / (p_0 - p) \quad (1.5)$$

/В формулах (2) – (5) индекс «0» относится к чистому растворителю, а параметр без индекса относится к растворенному веществу/

1.3. Второй закон Рауля (1887 г.):

Понижение температуры замерзания или повышение температуры кипения раствора неэлектролита прямо пропорциональны его молярной концентрации:

$$\Delta T = K c_m \quad (1.6),$$

где $c_m = m \times 1000 / M \times m_0$ – молярная концентрация растворенного вещества. Из уравнения (1.6) следует, что растворы с одинаковой молярной концентрацией вызывают одинаковое изменение температуры замерзания или кипения в одном и том же растворителе, то есть обладают коллигативными свойствами.

При замерзании растворов K – **криоскопическая константа** растворителя, которая может быть рассчитана по формуле:

$$K_{кр.} = RT^2 / 1000 \Delta h \quad (1.7),$$

где Δh – удельная теплота плавления, Дж/г (Для воды в форме льда $\Delta h = 333,3$ Дж/г).

При кипении растворов K – **Эбулиоскопическая константа** растворителя, которая может быть рассчитана по формуле:

$$K_{эб.} = RT^2 / 1000 \Delta l \quad (1.8),$$

Где Δl – удельная теплота испарения, Дж/г.

/Криоскопическая и эбулиоскопическая константы различных растворителей даны в приложении табл.4.2/

1.4. Методы косвенного определения осмотического давления

1) По связи закона Вант - Гоффа со вторым законом Рауля

В разбавленных растворах без существенной погрешности можно принять, что $c = c_m$, тогда сопоставление уравнений (1а) и (6) дает выражение:

$$\pi = \Delta T / K_{кр.} \times RT \quad (1.9).$$

Если в качестве растворителя взята вода, то

$$\pi = \Delta T \times 8,314 \times 273,15 / 1,86 = 1,22 \Delta T \text{ (МПа)}$$

2) По связи закона Вант - Гоффа с первым законом Рауля Сопоставление уравнений (1а) и (2) с учетом изменения химических потенциалов при испарении /вывод опускается/ ведет к выражению:

$$\bar{V} \times \pi = RT \ln p_0/p \quad (1.10),$$

Где $\bar{V} = M/\rho$ - парциальный молярный объем растворителя.

3) По количественной аналогии между осмотическим и газовым давлением

Если в 22,4 л раствора содержится 1 моль неэлектролита, то осмотическое давление такого раствора при 0°С должно быть равно 101,325 кПа.

1.5. Отклонения от законов Вант - Гоффа и Рауля

Рассчитанное по закону Вант - Гоффа осмотическое давление может не совпадать с полученным опытным путем в случаях, когда реальное число химических частиц в растворе будет больше или меньше расчетного. Это может произойти в том случае, если в растворе будут происходить процессы ассоциации или диссоциации молекул растворенного вещества. Оценить глубину отклонения можно с помощью изотонического коэффициента Вант - Гоффа: $i = \pi_{\text{оп.}}/\pi_{\text{теор.}}$. При значениях коэффициента больше единицы в растворе идет процесс диссоциации, при значениях коэффициента меньше единицы, наоборот, происходит ассоциация.

1.6. Обучающие расчетные задания

1. ☺ Определите осмотическое давление децимолярного раствора неэлектролита при 0°С двумя способами.

Решение: Способ 1. 1л раствора содержит 0,1 моль вещества
22,4 л - x = 2,24 моль

При содержании 1 моль вещества в 22,4 л раствора $\pi = 101,325$ кПа, тогда при содержании в растворе 2,24 моль вещества $\pi = 2,24 \times 101,325/1 = \underline{\underline{227 \text{ кПа}}}$

Способ 2. Воспользуемся уравнением (1а):

$$\pi = 0,1 \times 8,314 \times 273 = \underline{\underline{227 \text{ кПа}}}$$

2. ☺ Рассчитайте осмотическое давление одномолярного раствора сахарозы в воде, зная, что при 30°С давление паров над раствором $p = 31,207$ мм рт. ст., давление паров над водой $p_0 = 31,824$ мм рт. ст., а плотность воды $\rho^{30^\circ\text{C}} = 0,99564$ г/см³.

Решение: Молярный объем воды при температуре опыта:

$$\bar{V} = 18,02/0,99564 = 18,10 \text{ см}^3/\text{моль} \text{ или } 0,01810 \text{ л/ моль}$$

При выражении объема в литрах, а давления в атмосферах, $R = 0,08205$. Воспользовавшись уравнением (10), получим:

$$\pi = \frac{0,08205 \times 303 \times 2,303}{0,01810} \lg \frac{31,824}{31,207} = 26,9 \text{ атм}$$

Приближенный расчет по формуле (1) дает:

$$\pi = \frac{0,08205 \times 303}{1,000} = 24,8 \text{ атм}$$

3. ☺ Упругость пара раствора, содержащего 11,94 г гликокола ($C_2H_5NH_2$) в 100 г воды, равна 740,9 мм рт.ст. при $100^\circ C$. Какова молярная масса растворенного вещества?

Решение: Воспользуемся формулой (5):

$$M = \frac{760 \times 11,94 \times 18}{(760 - 740,9)100} = 85,5 \text{ г/моль}$$

4. ☺ Раствор, содержащий 8 г нафталина $C_{10}H_8$ в 100 г диэтилового эфира, кипит при $36,33^\circ C$, чистый эфир кипит при $35^\circ C$. Найти эбулиоскопическую константу эфира.

Решение: $\Delta T = 36,33 - 35 = 1,33^\circ$

$$K_{эб.} = \frac{\Delta T \times m_o \times M}{m \times 1000}, \quad K_{эб.} = \frac{1,33 \times 100 \times 128}{8 \times 1000} = 2,128$$

5. ☺ Осмотическое давление разбавленных растворов является аддитивным свойством, поэтому для решения ряда задач к нему применимо «правило креста» или квадрат Пирсона:

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{\pi_2 - \pi}{\pi - \pi_1}, \text{ где } \pi_2 > \pi_1$$

В каких объемных соотношениях надо смешивать растворы неэлектролитов, имеющих осмотические давления 12 и 3 атм, чтобы получить раствор с давлением 4,8 атм?

Решение: В соответствии с правилом креста: $\frac{V_1}{V_2} = \frac{12 - 4,8}{4,8 - 3} = 4 \div 1$

1.7. Задачи для самостоятельного решения

1.7.1. Первый закон Рауля

1. Каково давление пара раствора, содержащего 0,2 моль сахара в 450 г воды?

2. Определите молярную массу анилина, зная, что при $30^\circ C$ давление пара раствора, содержащего 3,09 г анилина в 370 г эфира $(C_2H_5)_2O$, равно 643,6 мм рт. ст., а давление пара чистого эфира при той же температуре равно 647,9 мм рт. ст.

3. При $50^\circ C$ давление пара раствора, содержащего в 200 г этанола 23 г растворенного вещества, составляет 207,2 мм рт. ст., давление паров спирта при этой же температуре 219,8 мм рт. ст. Найдите молярную массу растворенного вещества.

4. Каково давление пара 10%-ного раствора мочевины при $100^\circ C$?

1.7.2. Второй закон Рауля

1. Сколько граммов сахара надо растворить в 100 г воды, чтобы:

а) понизить точку замерзания воды на $1^\circ C$,

б) повысить точку кипения воды на $1^\circ C$?

2. Определите температуры кипения и замерзания 5%-ного раствора тростникового сахара в воде.

3. При растворении 0,94 г фенола в 50 г этилового спирта температура кипения последнего повысилась на $0,232^{\circ}\text{C}$. Найти молярную массу фенола.

4. Температура затвердевания чистого бензола $5,5^{\circ}\text{C}$, а раствора 1,632 г трихлоруксусной кислоты CCl_3COOH в 100 г бензола $5,15^{\circ}\text{C}$. Подвергаются ли молекулы кислоты в бензольном растворе ассоциации или диссоциации и в какой степени?

5. К 10 мл бензола ($\rho = 0,879$ г/мл) добавили 0,5548 г нафталина. Температура затвердевания полученного раствора $2,981^{\circ}\text{C}$. Определите молярную массу нафталина в бензоле, если температура затвердевания чистого бензола $5,5^{\circ}\text{C}$, а его теплота плавления $\Delta h = 127,4$ Дж/г.

6. В 10,6 г раствора салициловой кислоты в этаноле содержится 0,401 г салициловой кислоты. Повышение температуры кипения раствора равно $0,320^{\circ}\text{C}$, теплота парообразования этанола $\Delta l = 906$ Дж/г. Определите молярную массу салициловой кислоты, растворенной в спирте.

7. Температура кипения раствора 12,8 г серы в 250 г бензола на $0,514^{\circ}$ выше, чем у чистого растворителя. Выведите молекулярную формулу серы.

8. Антифризы – жидкости с пониженной температурой замерзания, применяемые в системе охлаждения моторов автомобилей и тракторов. Вычислите массу этиленгликоля $\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$, которую необходимо добавить к 1 кг воды для приготовления антифриза с температурой замерзания -15°C .

9. Температура кипения этилового спирта $78,3^{\circ}\text{C}$. Раствор, содержащий 6,57 г йода в 100 г спирта, закипает $78,6^{\circ}\text{C}$. Какова молекулярная формула йода?

10*. Адреналин – гормон, регулирующий выделение в кровь дополнительных молекул глюкозы в критических ситуациях, состоит из (масс. доли, %): 59,0 – углерода, 26,2 кислорода, 7,1 водорода, 7,6 азота. Температура кипения раствора, содержащего 0,64 г адреналина в 36,0 г четыреххлористого углерода на $0,49^{\circ}\text{C}$ выше, чем температура кипения чистого растворителя. Найдите молярную массу адреналина и его простейшую формулу.

1.7.3. Закон Вант-Гоффа

1. В 1 л раствора содержится 18,4 г глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$ при 17°C . Чему равно осмотическое давление раствора?

2. Осмотическое давление раствора глюкозы при 0°C 454 кПа. Какова молярность раствора?

3. Найти осмотическое давление 5%-ного раствора ацетона ($\rho = 0,9$ г/мл) при 7°C .

4. В 40 мл раствора содержится 0,72 г неэлектролита. Раствор изотоничен 0,1 М раствору мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$. Найти молярную массу неэлектролита.

5. Сколько воды и раствора неэлектролита (по объему) с осмотическим давлением 20 атм надо взять, чтобы приготовить 5 л раствора с давлением 6 атм.?

6. Из 342 г сахара и воды приготовлено 22,4 л раствора. Найдите осмотическое давление раствора двумя способами.

7. Как велико осмотическое давление раствора неэлектролита, в литре которого содержится 0,5 моль вещества при 0°C ? Как изменится это давление с ростом температуры?

8. При какой температуре должен находиться раствор, содержащий 0,45 моль неэлектролита в 1л раствора, чтобы быть изотоничным раствору, содержащему при 20°C 6,4 г метанола в 0,5 л раствора?

9. Осмотическое давление раствора, содержащего в 100 г 1 г сахара, составляет 0,655 атм. Докажите, что константа (R) в уравнении Вант-Гоффа имеет то же значение, что и для газов.

10. Найти молярную массу неизвестного сахара, если осмотическое давление раствора, содержащего 8,0 г сахара в 200 г воды, при 25°C составляет 2,86 атм.

Опорный конспект №2. Тема «Коллигативные свойства водных растворов электролитов»

Электролиты – это вещества, полностью или частично распадающиеся на ионы в растворе или расплаве.

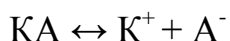
Распад на ионы под действием полярных молекул растворителя называется **электролитической диссоциацией**.

Сила электролита определяется степенью его диссоциации:

$$\alpha = N_{\text{расп}}/N_{\text{нач.}}, \quad (2.1)$$

где $N_{\text{нач}}$ – число молекул в исходном растворе, $N_{\text{расп.}}$ – число молекул, распавшихся на ионы. Различают слабые ($\alpha < 5\%$) и сильные электролиты.

Процесс диссоциации слабых электролитов обратим и к нему применим закон действия масс:



Состояние равновесия характеризуется константой равновесия, которая не зависит от концентрации электролита, а зависит от его природы и температуры:

$$K_{\text{диссоц.}} = [K^+][A^-]/[KA] \quad (2.2)$$

Степень диссоциации и константа диссоциации связаны между собой **законом разведения Оствальда**:

$$K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \times c \quad (2.3),$$

Где c – молярная концентрация, моль/л. Если $c \ll 1$ (очень слабые электролиты), то степенью диссоциации в знаменателе можно пренебречь, тогда:

$$K_{\text{диссоц.}} = \alpha^2 c \quad (2.4)$$

Сильные электролиты диссоциируют в водных растворах практически нацело. Однако активность ионов в значительной степени зависит от концентрации раствора, радиуса гидратированных ионов, заряда ионов. Это приводит к торможению движения ионов в растворе, снижению их активности. Для оценки способности ионов к химическим действиям в растворе вместо концентрации вводится понятие **активность**.

Активность – эффективная или условная концентрация, соответственно которой электролит ведет себя в химических реакциях:

$$a = \gamma c \quad (2.5),$$

где γ – коэффициент активности, величина, зависящая от ионной силы раствора. Для электролита, состоящего из однозарядных катиона и аниона, АВ активность можно рассчитать по формуле:

$$a(AB) = a_+ a_- = c^2 \gamma_+ \gamma_- \quad (2.6)$$

$$\text{Средняя активность электролита } a_{\pm} = \sqrt{a_+ a_-} \quad (2.7)$$

Для электролита с разными зарядами катиона и аниона $A_m B_n$:

$$a_{\pm} = \sqrt[m+n]{a_+^m a_-^n} \quad (2.8)$$

Ионная сила раствора (μ) является мерой электростатического взаимодействия между ионами в растворе:

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + \dots + c_i z_i^2) \quad (2.9),$$

где z – заряды ионов, c – концентрация ионов, моль/л.

Коэффициент активности можно рассчитать из ионной силы раствора по уравнению Дебая-Хюккеля:

$$\lg \gamma_{\pm} = 0,5 z^2 \sqrt{\mu} \quad (2.10)$$

Степень отклонения экспериментальных данных от рассчитанных теоретически учитывает «кажущаяся степень диссоциации»:

$$\alpha = \frac{i-1}{\nu-1} \quad (2.11),$$

где ν - число ионов, на которые диссоциирует электролит, i – изотонический коэффициент Вант – Гоффа. Он показывает, во сколько раз экспериментально найденные значения коллигативных свойств: осмотического давления, понижения давления паров над раствором, снижения температуры замерзания и повышения температуры кипения раствора электролита превышают ту же величину для раствора неэлектролита той же начальной концентрации:

$$i = \pi_{\text{эксперим.}} / \pi_{\text{вычисл.}} \quad (2.12)$$

Сопоставляя значения ν и i , можно оценить меру отклонения раствора электролита от идеального: $\frac{i}{\nu} = \varphi$, φ – осмотический коэффициент.

Выводы:

1) Для растворов электролитов в математические выражения законов Вант – Гоффа и Рауля вводится поправочный - изотонический коэффициент $i = 1 + \alpha(\nu-1)$:

$$\pi V = i nRT \quad (2.12)$$

$$\Delta p = i p_0 n/n_0 \quad (2.13)$$

$$\Delta T = i K c_m \quad (2.14)$$

2) Мера отклонения реального раствора от идеального – осмотический коэффициент ϕ .

3) Изотонический коэффициент Вант-Гоффа показывает, во сколько раз изменилось число частиц в растворе в результате диссоциации электролита: $i = 1 + \alpha (v - 1)$

// *Полезно знать!!!*

Величина осмотического давления (кПа):

**морской воды 2000,*

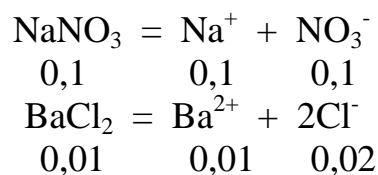
**рапы соляных озер 20 000,*

**крови (0,9% раствор поваренной соли) 800 ///*

2.2. Обучающие расчетные задания

1. 😊 Рассчитайте ионную силу раствора, содержащего 0,01 моль BaCl_2 и 0,1 моль NaNO_3 .

Решение: Диссоциация солей в растворе идет по схемам:



Воспользовавшись уравнением (2.9), получим:

$$\mu = \frac{1}{2} (0,01 \times 2^2 + 0,02 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2 + 0,1 \times 1^2) = 0,13$$

2. 😊 Вычислите активность йодида натрия в растворе, моляльность которого 0,05, если известно, что средний коэффициент активности γ_{\pm} равен 0,84.

Решение: Активность электролита, состоящего из однозарядных ионов, можно рассчитать по формуле (2.6):

$$a(\text{NaI}) = 0,05^2 \times (0,84)^2 = 1,76 \times 10^{-3} \text{ моль/кг}$$

3. 😞 Определите кажущуюся степень диссоциации 0,01 М раствора бромида натрия, если изотонический коэффициент равен 1,32.

Решение: Уравнение диссоциации бромида натрия: $\text{NaBr} = \text{Na}^+ + \text{Br}^-$, следовательно, $v = 2$. Воспользуемся формулой (2.11):

$$\alpha = (1,32 - 1) / (2 - 1) = 0,32 \text{ или } 32\%$$

4. 😞 Определите атмосферное давление, если 0,1 М раствор поваренной соли кипит при 99,8 °С. Кажущаяся степень диссоциации соли 84,4%.

Давление насыщенного пара чистой воды при этой температуре 100600 Па. Плотность раствора равна 1.

Решение: При температуре кипения давление пара растворителя над раствором равно атмосферному давлению. Следовательно, используя формулу (2.13) и рассчитав давление пара растворителя над раствором, можно определить атмосферное давление.

Найдем изотонический коэффициент: $i = 1 + 0,844 = 1,844$

В 1 л 0,1 М раствора соли содержится 5,85 г NaCl

Число молей воды $n_0 = (1000 - 5,85)/18 = 55,2$ моль

$P = P(\text{атм.}) = 100600 - (1,844 \times 0,1 \times 100600)/55,6 = 100264$ Па

2.3. Задачи для самостоятельного решения

2.3.1. 2-й закон Рауля

1. Раствор, содержащий 0,05 моль сульфата алюминия в 100 г воды, замерзает при $-4,19$ °С. Найти кажущуюся степень диссоциации соли.

2. Определите температуру замерзания водного раствора хлорида кальция, если кажущаяся степень диссоциации соли в растворе примерно равна 1, а концентрация раствора 0,5%.

3. При растворении 19,46 г сульфата натрия в 100 г воды температура кипения повысилась на $1,34$ °С. Определите кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

4. Определите температуру кипения 1Н раствора азотной кислоты, если степень диссоциации кислоты в растворе 0,82, а плотность раствора равна плотности чистой воды.

5. Определите степень диссоциации хлоруксусной кислоты в растворе, содержащем 0,945 г кислоты в 100 г воды, если понижение температуры замерзания раствора $0,206$ °.

6. Определите осмотический коэффициент нитрата калия в водном растворе с моляльной концентрацией 0,1 моль/кг, если понижение температуры замерзания равно $0,336$ °.

2.3.2. Закон Вант-Гоффа

1. Осмотическое давление 1 моль бромида калия, растворенного в 8 л воды, равно $5,63 \times 10^5$ Па при 25°С. Определить кажущуюся степень диссоциации соли в данном растворе.

2. Раствор, содержащий 0,4359 моль/л тростникового сахара при 18°С, изотоничен с раствором хлорида натрия, концентрация которого 14,616 г/л. Найти кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.

3*. Для раствора, содержащего $0,771 \times 10^{-3}$ кг уксусной кислоты в 26×10^{-3} кг воды $\Delta T(\text{кристаллизации}) = 0,937$ °, а для раствора, содержащего $0,611 \times 10^{-3}$ кг уксусной кислоты в 20×10^{-3} кг бензола $\Delta T(\text{кристаллизации}) = 1,254$ °. Объясните значение этих результатов.

//Подсказка: рассчитайте степень диссоциации (α) или ассоциации (β) уксусной кислоты в этих растворах//

4. Температура затвердевания чистого бензола $5,5^{\circ}\text{C}$, а раствора $1,632\text{г}$ трихлоруксусной кислоты (CCl_3COOH) в 100 г бензола $5,15^{\circ}\text{C}$. Подвергаются ли молекулы кислоты в бензольном растворе ассоциации или диссоциации?

3. Контролирующие задания

3.1. Контрольные вопросы

1. Охарактеризуйте явление осмоса и природу осмотического давления.
2. Сформулируйте закон Вант - Гоффа. Как измерить осмотическое давление? Как вычислить осмотическое давление?
3. Какие растворы называют изотоническими? Что такое гемолиз и плазмолиз?
4. Приведите разные формулировки 1-го закона Рауля.
5. Каков физический смысл криоскопической и эбулиоскопической констант? Каково прикладное значение криоскопии и эбулиоскопии?
6. Почему в речной воде глаза «режет», а в морской нет?
7. Почему осмотическое давление у семян и растений засушливых зон выше, чем у болотных растений?
8. Почему растворы кислот, оснований, солей не подчиняются законам идеальных растворов? Что такое изотонический коэффициент?
9. Что называется электролитом? Чем отличаются сильные электролиты от слабых?
10. От чего зависит степень диссоциации слабого электролита? Как она связана с константой диссоциации?

3.2. Аналитические задания

1. Имеются растворы формальдегида и глюкозы с равными молярными концентрациями. В каком растворе осмотическое давление больше? Каково будет решение задачи, если вместо растворов с равными молярными концентрациями взять растворы с равными массовыми долями?

2. Имеются три раствора следующих концентраций: а) 10 г/л сахара $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$, б) 10 г/л глюкозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ и в) 10 г/л глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$. Какой из растворов будет гипертоничен, а какой гипотоничен по отношению к раствору глюкозы?

3. Имеются 25%-ные водные растворы мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, глицерина $\text{C}_3\text{H}_5(\text{OH})_3$, фруктозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. В какой последовательности будут замерзать, а в какой закипать растворы при постепенном понижении или повышении температуры?

4. Раствор бензойной кислоты в бензоле обнаруживает изотонический коэффициент меньше 1. На что это указывает? Что больше в этом растворе: концентрация частиц или молярная концентрация бензойной кислоты?

5. Одинаково ли осмотическое давление 1 М растворов глюкозы, уксусной кислоты и азотной кислоты?

6. В каком случае растворы различных неэлектролитов, содержащие в равных количествах одно и то же число граммов растворенного вещества, будут замерзать при одинаковой температуре?

7. Растворы нитрата бария и сульфата алюминия содержат одинаковое количество молей в 1 л воды. Какой из этих растворов будет обладать большим осмотическим давлением, если кажущиеся степени диссоциации той и другой соли одинаковы?

8. Имеются растворы хлорида алюминия, сульфата железа (3), хлорида бария с молярной концентрацией 0,1 моль/кг воды. Кажущиеся степени диссоциации солей в этих растворах примерно одинаковы. В какой последовательности будут замерзать растворы при охлаждении?

3.3. Обучающие тестовые задания

1. Что подразумевается под фразой «коллигативные свойства растворов»?

А) Отсутствие взаимодействия между молекулами растворенного вещества и растворителя.

Б) Независимость свойств раствора от концентрации растворенного вещества.

В) Зависимость свойств раствора только от счетного числа химических частиц в растворе.

Г) Отсутствие в растворе явлений ассоциации и диссоциации молекул растворенного вещества.

Д) Отсутствие скачкообразного изменения свойств раствора при изменении концентрации растворенного вещества.

2. Какое определение наиболее достоверно характеризует явление осмоса?

А) Явление самопроизвольного поднятия жидкости в капилляре за счет сил адгезии.

Б) Односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с высокой концентрацией в раствор с низкой концентрацией растворенного вещества.

В) Односторонняя самопроизвольная диффузия молекул растворителя через полупроницаемую мембрану из раствора с низкой концентрацией в раствор с высокой концентрацией растворенного вещества.

Г) Самопроизвольный процесс переноса вещества, в результате которого устанавливается равновесное распределение концентрации по всему объему.

Д) Процесс переноса растворенного вещества через полупроницаемую мембрану в результате самопроизвольной диффузии.

☺ **Второй закон Рауля утверждает, что величины понижения температуры замерзания или повышения температуры кипения растворов прямо пропорциональны концентрации растворенного вещества.**

3. Укажите способ выражения концентрации растворенного вещества.

А) г/л; Б) моль/л ; В) %; Г) Молярная доля; Д) моль/ кг растворителя

4. Почему концентрация раствора выражена через моляльность?

А) При таком способе выражения концентрации число молекул растворителя постоянно.

Б) Потому что растворимость некоторых веществ очень мала.

В) Такой способ не обязателен: для разбавленных растворов можно пользоваться молярной концентрацией.

Г) Так как при этом количество молекул разных растворенных веществ одинаково.

Д) Потому что растворы с одинаковой моляльностью вызывают одинаковое изменение температуры замерзания или кипения в одном и том же растворителе, т. е. обладают коллигативными свойствами.

5. Каков физический смысл коэффициентов пропорциональности – эбуллиоскопической и криоскопической констант?

А) Величина коэффициента показывает, на сколько градусов изменяется температура кипения или замерзания раствора, содержащего 1 моль растворенного вещества в 1 кг растворителя.

Б) Коэффициент пропорциональности указывает на природу растворителя.

В) Это величины, зависящие от удельной теплоты плавления (К кр.) или удельной теплоты испарения (К эб.) растворяемых веществ.

Г) Величина коэффициента показывает, на сколько градусов изменяется температура кипения или замерзания раствора с концентрацией 1 моль/л.

Д) Это величина, численное значение которой зависит от условий растворения: температуры, давления, концентрации, природы растворителя и пр.

☺ Одно из определений закона Вант-Гоффа гласит: **«Осмотическое давление равно тому газовому давлению, которое производило бы растворенное вещество, если бы оно в виде газа при той же температуре занимало тот же объем, что и раствор».**

6. В каком количестве раствора нужно растворить 1 моль неэлектролита, чтобы при 0°C осмотическое давление равнялось 1 атм.?

А) 1 л; Б) 1 кг; В) 1 моль; Г) 22,4 л; Д) 1 м³

☺ *Осмотическое давление, рассчитанное по закону Вант-Гоффа, может не совпадать с давлением, полученным опытным путем, если число химических частиц в приготовленном растворе окажется больше или меньше числа исходных химических частиц. Оценить глубину отклонения позволяет изотонический коэффициент Вант-Гоффа*

$$i = \frac{\pi(\text{оп.})}{\pi(\text{расч.})}$$

7. В каком случае изотонический коэффициент меньше единицы?

- А) При сольватации молекул растворенного вещества.
- Б) При высоких концентрациях растворенного вещества.
- В) При большом разведении раствора.
- Г) При ассоциации молекул растворенного вещества.
- Д) При диссоциации молекул растворенного вещества.

☺ *Существует две формулировки первого закона Рауля: 1. «Давление насыщенного пара над раствором равно его давлению над чистым растворителем, умноженному на молярную долю растворителя», 2. «При постоянной температуре относительное понижение давления насыщенного пара над раствором нелетучего вещества равно молярной доле этого вещества в растворе».*

8. Почему понижение давления пара над раствором считается коллигативным свойством?

- А) Так как молярная доля – безразмерная величина.
- Б) Потому что уменьшение давления пара зависит только от числа химических частиц в растворе.
- В) Потому что закон рассматривает разбавленные растворы нелетучих веществ.
- Г) Так как закон не учитывает явления ассоциации или диссоциации молекул растворенного вещества.
- Д) Так как закон не предполагает взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества.

9. В каких случаях закон нельзя использовать для определения молекулярной массы растворенного вещества?

- А) В парах происходит ассоциация молекул растворителя.
- Б) Растворенное вещество нелетучее.
- В) И растворитель, и растворенное вещество легко испаряются при нагревании.
- Г) Растворенное вещество полностью димеризуется в растворителе.
- Д) Концентрация раствора превышает 0,05 моль/л.

☺ *Изотоничными называются растворы с одинаковым осмотическим давлением.*

Гипертоничным называется тот из двух сравниваемых растворов, у которого выше осмотическое давление.

Гипотоничным называется тот из двух сравниваемых растворов, у которого ниже осмотическое давление.

10. Не прибегая к вычислениям, укажите вещества, растворы которых гипертоничны по отношению к раствору вещества А, если молярные концентрации растворов одинаковы.

| Вариант | Вещество А | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------|-------------------------|---------------|-----------------|------------------|---------------|-----------------|
| 1 | <i>Хлорид натрия</i> | Этанол | Хлорид кальция | Фруктоза | Сульфат калия | Сахароза |
| 2 | <i>Уксусная кислота</i> | Ацетат натрия | Метанол | Глицерин | Хлорид натрия | Серная кислота |
| 3 | <i>Сульфат калия</i> | Нитрат натрия | Хлорид алюминия | Хлорид кальция | Этанол | Этиленгликоль |
| 4 | <i>Глюкоза</i> | Метанол | Сахароза | Уксусная кислота | Хлорид натрия | Этанол |
| 5 | <i>Сульфат меди</i> | Нитрат калия | Сульфат калия | Уксусная кислота | Метанол | Нитрат алюминия |

Расположите предложенные вещества в порядке замерзания их растворов.

11. Не прибегая к вычислениям, укажите вещества, растворы которых изотоничны по отношению друг к другу, если их молярные концентрации и степени диссоциации одинаковы.

| Вариант | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
|---------|---------------|--------------------|------------------|-----------------|------------------|
| 1 | Глюкоза | Хлорид натрия | Этанол | Сульфат калия | Уксусная кислота |
| 2 | Глюкоза | Хлорид калия | Уксусная кислота | Сульфат меди | Нитрат алюминия |
| 3 | Хлорид натрия | Сульфат магния | Молочная кислота | Сульфат натрия | Хлорид кальция |
| 4 | Метанол | Сахароза | Серная кислота | Сульфат магния | Нитрат натрия |
| 5 | Нитрат калия | Муравьиная кислота | Глицерин | Хлорид алюминия | Сульфат меди |

Расположите предложенные вещества в порядке возрастания осмотического давления их растворов.

12. Сопоставьте температуры замерзания и кипения растворов А и Б, если массовые доли растворенных веществ в этих растворах одинаковы.

| Вариант | Раствор А | Раствор Б |
|---------|--|----------------------|
| 1 | Глюкоза в воде | Глицерин в воде |
| 2 | Циклогексан в бензоле | Гексен в бензоле |
| 3 | Метанол в воде | Этиленгликоль в воде |
| 4 | Фруктоза в этаноле | Манноза в этаноле |
| 5 | Нафталин (C ₁₀ H ₈) в бензоле | Фенол в бензоле |

3.4. Контрольный тест

- Укажите математическое выражение закона Вант – Гоффа.
 А) $\frac{\Delta P}{P_0} = \chi$ Б) $\pi = c_m RT$ В) $\Delta T = K \times c_m$ Г) $P = P_0 \chi_0$
- Укажите математические выражения первого закона Рауля.
 А) $\frac{\Delta P}{P_0} = \chi$ Б) $\pi = c_m RT$ В) $\Delta T = K \times c_m$ Г) $P = P_0 \chi_0$
- Укажите математическое выражение второго закона Рауля.
 А) $\frac{\Delta P}{P_0} = \chi$ Б) $\pi = c_m RT$ В) $\Delta T = K \times c_m$ Г) $P = P_0 \chi_0$
- Кто из указанных ученых является автором химической (сольватной) теории растворов?
 А) Вант – Гофф. Б) Д.И. Менделеев. В) Св. Аррениус. Г) Кистяковский.
- Кто из указанных ученых является автором закона осмотического давления?
 А) Вант – Гофф. Б) Д.И. Менделеев. В) Св. Аррениус. Г) Рауль.
- Кто из указанных ученых является автором теории электролитической диссоциации?
 А) Вант – Гофф. Б) Д.И. Менделеев. В) Св. Аррениус. Г) Каблуков.
- Кто из указанных ученых является автором эбулио- и криоскопических методов исследования?
 А) Вант – Гофф. Б) Оствальд. В) Св. Аррениус. Г) Рауль. Д) Д.И. Менделеев.
- Как называются растворы с одинаковым осмотическим давлением?
 А) Гипотоничные. Б) Изотоничные. В) Эквимолекулярные. Г) Гипертоничные. Д) Изобарные.
- Как называются растворы с давлением, превышающим эталонное значение?
 А) Гипотоничные. Б) Изотоничные. В) Эквимолекулярные. Г) Гипертоничные. Д) Изобарные.
- Как называются растворы с давлением, пониженным по сравнению с эталонным значением?

А) Гипотоничные. Б) Изотоничные. В) Эквимолекулярные. Г) Гипертоничные. Д) Изобарные.

11. Как называется процесс, происходящий с живой клеткой, помещенной в дистиллированную воду?

А) Гидролиз. Б) Плазмолиз. В) Гемолиз. Г) Сольволиз. Д) Катализ.

12. Как называется процесс, происходящий с живой клеткой, помещенной в насыщенный раствор поваренной соли?

А) Гидролиз. Б) Плазмолиз. В) Гемолиз. Г) Сольволиз. Д) Катализ.

13. Какая физическая величина является мерой отклонения реального раствора от раствора идеального?

А) Осмотический коэффициент i . Б) Изотонический коэффициент ϕ . В) Коэффициент активности γ . Г) Кажущаяся степень диссоциации α .

14. Укажите вещества, растворы которых изотоничны по отношению друг к другу, если их молярные концентрации и степени диссоциации одинаковы.

А) Метанол CH_3OH . Б) Аммиачная селитра NH_4NO_3 . В) Уксусная кислота CH_3COOH . Г) Медный купорос CuSO_4

15. Расположите заданные вещества в порядке возрастания осмотического давления, если их концентрации одинаковы и составляют 10 г/л.

А) Фруктоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Б) Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. В) Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Г) Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$

16. Укажите вещества, растворы которых гипертоничны по отношению к раствору фруктозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, если их молярные концентрации одинаковы.

А) Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$. Б) Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. В) Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Г) Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Д) Рибоза $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_5$.

17. Укажите вещества, растворы которых изотоничны по отношению к раствору фруктозы $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$, если их молярные концентрации одинаковы.

А) Мальтоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Б) Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$. В) Этиленгликоль $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$. Г) Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$. Д) Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$

18. Расположите предложенные вещества в порядке возрастания температуры замерзания их водных растворов, если их молярные концентрации и кажущиеся степени диссоциации одинаковы.

А) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. Б) KCl . В) K_3PO_4 . Г) $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$.

19. В какой последовательности будут замерзать растворы равной молярности?

А) Соляная кислота HCl . Б) Хлорид калия. В) Хлорид кальция. Г) Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Д) Муравьиная кислота HCOOH .

20. Имеются растворы с одинаковым численным значением молярности и молярности. Чем молярность раствора отличается от молярности?

А) Количеством растворенного вещества.

Б) Массой растворенного вещества.

В) Количеством растворителя.

- Г) Объемом растворителя.
 Д) Способом приготовления.

3.5. Расчетное контрольное задание по теме: «Законы Вант – Гоффа и Рауля для растворов неэлектролитов и электролитов»

| № | Содержание задания | Вариант задания | | | | |
|---|--|---|--|---|--|--|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 |
| 1 | Вычислите активность соли в водном растворе, если известны: -моляльность c_m , моль/кг; -средний коэффициент активности γ_{\pm} | KBr 0,1 0,79 | MgCl ₂ 0,04 0,80 | Pd(NO ₃) ₂ 0,01 0,69 | LaCl ₃ 0,018 0,57 | CaSO ₄ 0,05 0,78 |
| 2 | Вычислите ионную силу раствора, если даны: -масса воды m_0 , г; -масса соли, m , г | Ca(NO ₃) ₂ 200 3,285 | Li ₂ SO ₄ 300 1,255 | BaCl ₂ 125 0,417 | Na ₃ PO ₄ 250 0,550 | Al ₂ (SO ₄) ₃ 150 0,480 |
| 3 | Определите, чему равно осмотическое давление раствора, если известны: -масса растворенного вещества m , г; -объем раствора V , л; -температура раствора, °С | Глюкоза C ₆ H ₁₂ O ₆ 9 100 0 | Глицерин C ₃ H ₈ O ₃ 46 500 +27 | Сахароза C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁ 34,2 400 +17 | Рибоза C ₅ H ₁₀ O ₅ 300 1000 -7 | Этиленгликоль C ₂ H ₆ O ₂ 31 200 +7 |

| | | | | | | |
|---|---|--|---|---|--|--|
| 4 | Вычислите давление пара водного раствора неэлектролита, если заданы: -массовая доля растворенного вещества $\omega, \%$; температура | Мочевина а $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ 3 30°C | Глюкоза $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$ 4 40°C | Глицерин $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ 2 50°C | Сахароза $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 1 25°C | Этанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ 5 20°C |
| 5 | Определите молярную массу неэлектролита, если заданы: -температура замерзания, °C; -масса растворенного вещества, г; -масса воды, г | -1,86 18 100 | -0,93 171 1000 | -7,44 9,2 50 | -4,65 46 200 | -9,3 64 400 |
| 6 | Вычислите кажущуюся степень диссоциации водного раствора соли, если известны: -концентрация раствора, моль/л; -осмотическое давление, кПа; -температура, | CaCl_2 0,2 1247,1 27°C | NaBr 0,12 492,3 17°C | KCl 0,1 467,7 20°C | MgSO_4 0,05 229,5 27°C | $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ 0,15 1115,2 25°C |

Банк комбинированных задач

1. Раствор, содержащий 0,4359 моль/л тростникового сахара, при 18°C изотоничен с раствором хлорида натрия, концентрация которого 14,616 г/л. Определите кажущуюся степень диссоциации хлорида натрия в растворе.
2. Сколько граммов этилового спирта должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как молярного раствора азотной кислоты, кажущаяся степень диссоциации которой в этом растворе 80%?
3. Какова концентрация (масс. доли, %) физиологического раствора поваренной соли, применяемого для подкожного вливания, если этот

- раствор изотоничен с осмотическим давлением крови, равным $8,104 \cdot 10^5$ Па при нормальной температуре человеческого тела 37°C ? Кажущуюся степень диссоциации поваренной соли принять равной 1.
4. Сколько граммов глицерина должен содержать 1 л раствора, чтобы его осмотическое давление было таким же, как и раствора, содержащего в 1 л при той же температуре 4,5 г формальдегида (CH_2O)?
 5. Вычислить концентрацию водного раствора мочевины, если раствор при 27°C изотоничен с 0,5 М раствором CaCl_2 . Кажущаяся степень диссоциации раствора хлорида кальция 65,4%.
 6. Давление пара раствора, содержащего 13,38 г нитрата кальция в 200 г воды, 99560 Па при 100°C . Вычислить кажущуюся степень диссоциации соли в указанном растворе.
 7. Определите атмосферное давление, если 0,1 н раствор хлорида бария кипит при $99,6^\circ\text{C}$. Кажущаяся степень диссоциации соли в данном растворе 75%. Давление пара чистой воды при температуре $99,6^\circ\text{C}$ равно 99,930 Па.
 8. Раствор, содержащий 17,1 г сульфата алюминия в 100 г воды, замерзает при $-4,19^\circ\text{C}$. Определите кажущуюся степень диссоциации соли в растворе.
 9. Некоторое количество тростникового сахара растворили в 1000 мл воды. Давление пара полученного раствора при 100°C составило 100200 Па. Вычислите температуру кипения и осмотическое давление указанного раствора при 100°C . Плотность раствора сахара принять равной 1.
 10. Вычислите температуру замерзания раствора 7,308 г хлорида натрия в 250 г воды, если при 18°C осмотическое давление указанного раствора $2,1077 \cdot 10^6$ Па. Плотность раствора принять равной 1.
 11. Давление пара над водным раствором мальтозы при 25°C составляет 3,13 кПа, а для чистой воды при той же температуре 3,167 кПа. Чему равно осмотическое давление раствора?
 12. В 100 г эфира растворено 10 г нелетучего вещества. Давление паров над раствором при комнатной температуре 56,8 кПа, а над растворителем 59,0 кПа. Найти молярную массу растворенного вещества.

4. Приложение

Таблица 4.1. Давление насыщенного водяного пара при различных температурах

| Температура , T°С | Давление , P, Па | Температура , T°С | Давление , P, Па | Температура , T°С | Давление , P, Па |
|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|----------------------|---------------------|
| 0 | 610,4 | 14 | 1598,5 | 28 | 3780,0 |
| 1 | 657,2 | 15 | 1705,2 | 29 | 4005,0 |
| 2 | 705,2 | 16 | 1817,2 | 30 | 4242,2 |
| 3 | 757,3 | 17 | 1937,1 | 32 | 4753,0 |
| 4 | 813,3 | 18 | 2065,1 | 34 | 5318,0 |
| 5 | 871,9 | 19 | 2197,1 | 36 | 5940,0 |
| 6 | 934,6 | 20 | 2338,4 | 38 | 6623,0 |
| 7 | 1001,2 | 21 | 2486,4 | 40 | 7374,0 |
| 8 | 1073,2 | 22 | 2643,7 | 50 | 12334,0 |
| 9 | 1147,8 | 23 | 2809,1 | 60 | 19920,0 |
| 10 | 1227,9 | 24 | 2983,7 | 70 | 31160,0 |
| 11 | 1311,9 | 25 | 3167,7 | 80 | 43360,0 |
| 12 | 1402,5 | 26 | 3361,0 | 90 | 70100,0 |
| 13 | 1497,2 | 27 | 3565,0 | 100 | 101325,0 |

Таблица 4.2. Криоскопическая $K_{кр}$ и эбулиоскопическая $K_{эб}$ константы растворителей, град×кг/моль

| Растворитель | T _{замерз.} °С | $K_{кр}$ | Рстворитель | T _{кип.} °С | $K_{эб}$ |
|------------------|-------------------------|----------|----------------|----------------------|----------|
| Бензол | 5,5 | 5,1 | Ацетон | 56 | 1,5 |
| Вода | 0 | 1,86 | Бензол | 80,2 | 2,57 |
| Камфора | 174,8 | 39,7 | Вода | 100,0 | 0,516 |
| Нафталин | 80,1 | 6,9 | Сероуглерод | 46,3 | 2,29 |
| Уксусная кислота | 16,65 | 3,9 | Этиловый эфир | 34,5 | 2,00 |
| Фенол | 41 | 7,3 | Этиловый спирт | 78,3 | 1,11 |
| Циклогексан | 6,5 | 20,2 | Хлороформ | 61,2 | 3,88 |

Литература

1. Болдырев А.И. Физическая и коллоидная химия. - М.: Высш. школа, 1988. С. 408.
2. Блументаль Г., Энгельс З., Фиц И., и др. Анорганикум. Т.1./Под ред. Л. Кольдица.- М.: Мир, 1984. -672 с.
3. Гамеева О.С. Сборник задач и упражнений по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1980. С. 191.
4. Дулицкая Р.А., Фельдман Р.И. Практикум по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1978. С. 296.
5. Лабовиц Л., Аренс Дж. Задачи по физической химии с решениями. М.: Мир, 1972. С. 442.
6. Рыбакова Ю.С. Лабораторные работы по физической и коллоидной химии. М.: Высшая школа, 1989. С. 111.
7. Справочник физико – химических величин/Под ред. К.П.Мищенко и А.А.Равделя. Л.: Химия, 1972. С. 200.
8. Фримантл М. Химия в действии. Ч. 2.- М.: Мир, 1991. С 622.