

§ 88. Осмотическое давление

В этом и в следующих параграфах мы рассмотрим некоторые свойства растворов, причем по-прежнему будем считать раствор слабым и потому будем пользоваться формулами предыдущего параграфа.

Предположим, что два раствора одного и того же вещества в одном и том же растворителе, но обладающие различными концентрациями c_1 и c_2 , отделены друг от друга перегородкой, сквозь которую могут проникать молекулы растворителя, но не растворенного вещества (полупроницаемая перегородка). Давления с обеих сторон перегородки будут при этом различными (рассуждения в § 12 о равенстве давлений здесь неприменимы благодаря наличию полупроницаемой перегородки). Разность этих давлений носит название *осмотического давления*.

Условием равновесия между обоими растворами будет (кроме равенства их температур) равенство химических потенциалов растворителя в них. Химические потенциалы растворенного вещества при этом не должны быть одинаковы, так как вследствие полупроницаемости перегородки равновесие имеет место только по отношению к растворителю.

Обозначая давления в обоих растворах буквами P_1 и P_2 и воспользовавшись выражением (87,4), получим условие равновесия в виде

$$\mu_0(P_1, T) - c_1 T = \mu_0(P_2, T) - c_2 T. \quad (88,1)$$

Разность давлений $P_2 - P_1 = \Delta P$ (т. е. осмотическое давление) для слабых растворов относительно мала. Поэтому можно разложить $\mu_0(P_2, T)$ в ряд по степеням ΔP и оставить только два первых члена:

$$\mu_0(P_2, T) = \mu_0(P_1, T) + \Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P}.$$

Подставляя это в (88,1), находим

$$\Delta P \frac{\partial \mu_0}{\partial P} = (c_2 - c_1) T.$$

Но производная $\partial \mu_0 / \partial P$ есть молекулярный объем v чистого растворителя. Таким образом,

$$\Delta P = (c_2 - c_1) \frac{v T}{v}. \quad (88,2)$$

В частности, если с одной стороны перегородки находится чистый растворитель ($c_1 = 0$, $c_2 = c$), то осмотическое давление

$$\Delta P = \frac{c T}{v} = \frac{n T}{V}, \quad (88,3)$$

где n есть число молекул растворенного вещества в объеме V растворителя (ввиду слабости раствора V с большой точностью равно полному объему раствора). Формулу (88,3) называют *формулой Вант-Гоффа*. Следует обратить внимание на то, что она применима к слабым растворам независимо от конкретного рода веществ (как растворителя, так и растворенного вещества), а также на сходство этой формулы с уравнением состояния идеального газа. Вместо давления газа здесь стоит осмотическое давление, вместо объема газа — объем раствора и вместо количества частиц в газе — количество молекул растворенного вещества.

§ 89. Соприкосновение фаз растворителя

Рассмотрим равновесие двух соприкасающихся фаз растворителя, в каждой из которых растворено некоторое количество одного и того же вещества. Условиями равновесия являются (кроме равенства давлений и температур) равенства химических потенциалов растворителя и растворенного вещества в обеих фазах. Мы воспользуемся здесь первым из них и напомним его в виде

$$\mu_0^I(P, T) - c_I T = \mu_0^{II}(P, T) - c_{II} T, \quad (89,1)$$

где c_I и c_{II} — концентрации, а μ_0^I и μ_0^{II} — химические потенциалы обеих фаз чистого растворителя.

Надо заметить, что рассматриваемая нами теперь система, состоящая из двух компонент и имеющая две фазы, обладает двумя термодинамическими степенями свободы. Поэтому из четырех величин P , T , c_I , c_{II} только две можно выбрать произвольно; если мы выберем, например, P или T и одну из концентраций, то другая концентрация будет при этом определена.

Если бы обе фазы растворителя не содержали растворенного вещества, то условием их равновесия было бы

$$\mu_0^I(P_0, T_0) = \mu_0^{II}(P_0, T_0) \quad (89,2)$$

(температуру и давление обеих фаз мы при этом обозначили через T_0 и P_0).

Таким образом, в то время как при равновесии фаз чистого растворителя зависимость между давлением и температурой определяется уравнением (89,2), после растворения в этих фазах какого-либо вещества та же зависимость определяется уравнением (89,1). Для слабых растворов обе эти кривые близки друг к другу.

Разложим теперь в равенстве (89,1) $\mu_0^I(P, T)$ и $\mu_0^{II}(P, T)$ по степеням $P - P_0 = \Delta P$ и $T - T_0 = \Delta T$, где P_0 и T_0 — давление и температура в некоторой точке на кривой равновесия фаз чистого растворителя, близкой к данной точке P, T на кривой равновесия фаз раствора. Оставляя в разложении только члены