

§ 119. Понижение давления пара над раствором и повышение температуры кипения растворов. Законы Рауля

Если растворить в воде какое-нибудь нелетучее твердое или жидкое вещество и измерить давление водяного пара над раствором, то оказывается, что *давление пара над раствором всегда меньше, чем над чистой водой при той же температуре.*

Так, например, давление водяного пара над чистой водой при 70° составляет 233,7 мм рт. ст., но если приготовить раствор из 100 г воды и 53 г сахара, то при 70° давление насыщенного пара над таким раствором будет лишь 228 мм рт. ст., т. е. на 5,7 мм рт. ст. меньше чем над чистой водой.

Дело происходит так, как будто растворенное вещество препятствует молекулам растворителя. (например, молекулам воды) улетать из раствора в газовую атмосферу.

Для слабых растворов французский физик Рауль в 1886 г. нашел следующий закон: *понижение давления пара над раствором при данной температуре прямо пропорционально числу молекул растворенного вещества, содержащемуся в единице объема раствора, и не зависит от химического состава этих молекул.*

Часто выражают этот закон так: понижение давления пара над раствором при данной температуре пропорционально концентрации раствора и не зависит от химической природы растворенного вещества. Под «концентрацией» раствора обычно разумеют число молей растворенного вещества в 1 л раствора. Тот же закон для слабых растворов полнее выражается следующей формулой:

$$\frac{p_0 - p}{p_0} = \frac{n}{N}, \quad (17)$$

где p_0 — давление над чистым растворителем при данной температуре, p — давление над раствором при той же температуре, n — число молей растворенного вещества в единице объема раствора, N — число молей растворителя в той же единице объема.

Независимость понижения давления пара от химической природы растворенного вещества весьма замечательна; причина этого явления пояснена в § 120.

Укажем одно явление объясняемое понижением давления пара. Если взять вещество, растворяющееся в воде в больших количествах, и приготовить крепкий раствор его, то давление пара над раствором легко может оказаться меньше давления водяных паров, фактически имеющихся в воздухе. В таком случае раствор, оставленный на воздухе, не только не будет испаряться, но, наоборот, количество воды в нем будет увеличиваться за счет влаги, приходящей из воздуха. Неочищенная поваренная соль нередко «расплывает», как бы притягивая влагу из воздуха. Это объясняется наличием примешанного к соли хлористого магния $MgCl_2$, как раз обладающего описанным выше свойством.

Закон Рауля качественно справедлив не только для водных растворов, но для всех вообще растворов любых веществ в какой угодно жидкости; однако формула (17) является точной только в случае весьма разбавленных растворов, т. е. растворов малой концентрации; растворы, обладающие свойством электропроводности (электролиты), показывают отступление от формулы (17) даже в случае малой концентрации.

С понижением давления пара над раствором связано повышение температуры кипения раствора. Действительно, нагреем раствор до температуры T , при которой чистый растворитель закипел бы. Так как давление пара над раствором не достигает той величины, которая соответствует насыщению, то кипение не наступает. Чтобы оно наступило, необходимо повысить температуру до $T + \Delta T$. Так, например, если 7,5-процентный раствор хлористого калия в воде нагреть до 100° , то давление водяного пара над раствором будет только 734,1 мм (над чистой водой было бы 760 мм). Чтобы данный раствор закипел под атмосферным давлением, его нужно нагреть почти до 101° .

Повышение точки кипения раствора под данным давлением прямо пропорционально числу молекул растворенного вещества, содержащемуся в единице объема, и не зависит от химической природы растворенного вещества (этот закон тоже установлен Раулем и справедлив только для слабых растворов):

$$\Delta T = K \frac{n}{N}. \quad (18)$$

Константа K различна для различных растворителей, но не зависит от природы растворенного вещества.

С понижением давления пара над раствором связано также понижение точки замерзания растворов (§ 129).

§ 120. Осмотическое давление. Закон Вант-Гоффа

Если сухую, сморщенную изюминку бросить в воду, ягода набухает, делается шаровидной; она напряжена подобно оболочке резинового мячика. Содержимое ягоды осталось в ней, да, кроме того, внутрь вошла вода, очевидно, с некоторым напором. Оболочка ягоды представляет собой перепонку, проницаемую для воды и мало проницаемую для сахара и прочих веществ содержащихся внутри ягоды. Подобные перепонки или перегородки называются *полупроницаемыми*. Полупроницаемые перегородки часто встречаются в растительном и животном мире, где их значение весьма велико. Их можно также изготовлять искусственно.

Положим, что имеется стакан с полупроницаемыми стенками, которые пропускают молекулы растворителя (например, воды), но не пропускают молекул растворенного вещества (скажем, сахара); стакан закрыт пробкой, в которую вставлена стеклянная трубка. Наполнив стакан водным раствором сахара, погрузим его в чистую воду (рис. 237). С течением времени мы увидим, что жидкость в трубке будет подниматься пока не остановится на определенном уровне. Поднявшийся столбик, конечно, оказывает на раствор известное давление. Мы видим, что *раствор, отделенный от чистого растворителя перегородкой, непроницаемой для растворенного вещества, но проницаемой для растворителя, должен находиться под некоторым давлением, для того чтобы в него не проникали новые количества чистого растворителя*. Это давление называется *осмотическим*¹⁾ давлением.

Обозначим буквой π осмотическое давление, буквой v — тот объем раствора, в котором содержится 1 моль растворенного вещества, буквой R — универсальную газовую постоянную и буквой T — абсолютную температуру раствора; тогда (для растворов, не слишком крепких) оказывается:

$$\pi v = RT. \quad (19)$$

Приведенное уравнение формально тождественно с уравнением Клапейрона, следовательно, *растворенное вещество при небольшой концентрации ведет себя как идеальный газ; осмотическое давление π есть не что иное как парциальное давление растворенного вещества*. Этот закон был установлен в 1886 г. голландским ученым (позже берлинским академиком) Вант-Гоффом²⁾.

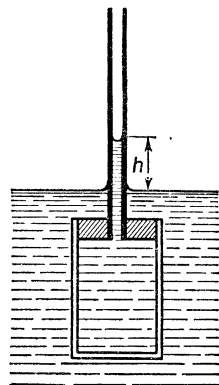


Рис. 237. К иллюстрации осмотического давления.

¹⁾ Термином «осмос» (греческое *osmos* — т о л ч о к) обозначается вообще процесс смешения двух жидкостей, разделенных перегородкой.

²⁾ Для пояснения закона Вант-Гоффа обратимся к примеру смеси газов. Смесь газов можно рассматривать как «раствор газа в газе». Перегородка из металла