

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⁾.

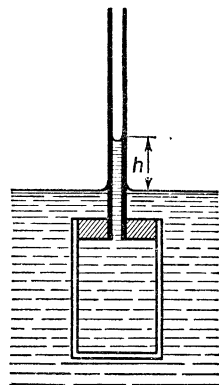


Рис. 237. К иллюстрации осмотического давления.

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

Сказанное позволяет наглядно объяснить поднятие столбика жидкости в описанном опыте (рис. 237). Молекулы растворенного вещества, как молекулы газа, насакаивают на непроницаемую для них поверхностную пленку жидкого столбика и отражаются от нее; отсюда возникает сила, заставляющая эту пленку подобно поршню двигаться кверху. Но так как пленка тянет за собой и весь столбик, то в конце концов сила давления молекул растворенного вещества уравновешивается тяжестью столбика.

С помощью уравнения $\pi v = RT$ легко вычислить для любого раствора осмотическое давление. Пусть, например, в 1 л содержится 0,1 моля растворенного вещества, не являющегося электролитом (например, сахара), при температуре 27° С. В таком случае v равняется 10 л/моль, и осмотическое давление

$$\pi = \frac{RT}{v} = \frac{0,082 \cdot 300}{10} = 2,46 \text{ ат.}$$

Мы видим, что осмотическое давление не зависит от химической природы ни растворителя, ни растворенного вещества (если это последнее не является электролитом).

Руководствуясь законом Вант-Гоффа, можно следующим образом объяснить понижение давления пара над раствором нелетучего вещества. Молекулы растворенного вещества, наскочив на поверхностную пленку и отразившись от нее, встречают молекулы растворителя движущиеся навстречу им, т. е. по направлению к пленке. Некоторые из этих молекул растворителя могли бы прорвать поверхностную пленку и вылететь в атмосферу пара, но встретившимися молекулами растворенного вещества они отбрасываются вниз. Поэтому численность молекул в паре, а значит, и давление пара уменьшаются.

Так как понижение давления пара над раствором и осмотическое давление сводятся к одной и той же причине, то между величиной осмотического давления и понижением давления пара над раствором существует количественная связь: *для разведенных растворов стenosительное уменьшение давления пара, повышение точки кипения и понижение точки замерзания прямо пропорциональны осмотическому давлению.*

§ 121. Электролитическая диссоциация. Закон Оствальда

Совершенно чистая вода не проводит электрического тока. Хлористоводородный газ HCl (как вообще газы) также является непроводником электрического тока. Но если растворить в воде некоторое количество хлористоводородного газа, то полученный раствор будет хорошо проводить электричество. Можно было бы заменить в предыдущем примере хлористоводородный газ каким-нибудь другим веществом (твердым, жидким или газообразным), принадлежащим к обширному классу так называемых электролитов¹⁾.

Сильными электролитами называют вещества, которые при растворении в воде почти полностью диссоциируют на ионы; вещества, у которых при растворении в воде только часть молекул распадается на ионы, называют *слабыми электролитами*.

палладия непроницаема для азота, но проницаема для водорода. Вообразим замкнутый цилиндр, разделенный на два отделения легкоподвижным поршнем из палладия, причем по одну сторону поршня помещен азот, а по другую — водород. Водород проникает сквозь поршень; в результате поршень начинает двигаться от азота к водороду. Для равновесия поршня нужно приложить к нему в сторону азота силу, равную парциальному давлению азота (при этом водород, для которого атмосфера азота, по закону Дальтона, равносильна пустоте, будет распределен равномерно по всему цилиндру). Водород аналогичен растворителю, азот — растворенному веществу. Сила, уравновешивающая поршень, представляет собой парциальное давление азота, которое можно также рассматривать как осмотическое давление.

¹⁾ Греческое слово *lyo* — р а з л а г а ю