

7. Твердые тела растворяются в других твердых телах очень редко. Подавляющее большинство твердых тел совсем не растворимы друг в друге. Однако встречаются исключения из этого правила. Существуют твердые тела, образующие растворы в других твердых телах. Такие растворы называются *твердыми растворами*. Чаще всего приходится встречаться с твердыми растворами химических элементов. Некоторые химические элементы растворяются друг в друге в неограниченных количествах. Таковы, например, золото и серебро или медь и серебро. Твердые растворы бывают двух типов: «*типа внедрения*» и «*типа замещения*».

В растворах типа внедрения атомы растворенного вещества внедряются между узлами кристаллической решетки растворителя, несколько раздвигая при этом атомы последнего. Естественно, что это происходит в тех случаях, когда атомы растворенного вещества значительно меньше атомов растворителя. К рассматриваемому типу относится большинство растворов углерода. Таков, например, раствор углерода в железе — аустенит.

Более распространенными являются растворы типа замещения. В этих твердых растворах атомы растворенного вещества вытесняют из кристаллической решетки некоторые атомы растворителя, а сами становятся на их место. В результате часть узлов кристаллической решетки оказывается занятой атомами растворителя, а другая часть — атомами растворенного вещества. К растворам типа замещения относится огромное большинство твердых сплавов металлов друг с другом, например сплав золота и серебра. По типу замещения всегда образуются растворы химических соединений друг в друге, так как молекулы химических соединений слишком велики и по этой причине не способны занимать места между узлами кристаллической решетки.

ЗАДАЧА

Показать, что при одной и той же температуре насыщенный пар имеет один и тот же состав и одинаковые давления над насыщенным раствором жидкости 1 в жидкости 2 и над насыщенным раствором жидкости 2 в жидкости 1.

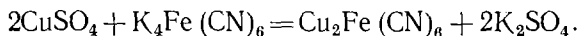
У к а з а н и е. Рассмотреть сообщающиеся сосуды, один из которых наполнен первым из указанных растворов, а другой — вторым. Пренебречь разницей давлений насыщенных паров над уровнями жидкостей в сосудах, обусловленной силой тяжести.

§ 124. Осмос и осмотическое давление

1. Пусть два раствора отделены один от другого пористой перегородкой, через которую могут проходить как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества. Если концентрации растворенного вещества по разные стороны перегородки различны, то начнется переход молекул из одного раствора в дру-

гой. Макроскопически он будет продолжаться до тех пор, пока концентрации обоих растворов не выравняются.

Существуют перегородки, проницаемые для молекул растворителя, но непроницаемые для молекул растворенного вещества. Они называются *полупроницаемыми*. К ним относятся различные оболочки и ткани растительного и животного происхождения. Для физических опытов более удобны искусственные полупроницаемые перегородки. Таковы, например, пленки из железисто-синеродистой меди $[\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6]$, получаемые при взаимодействии растворов сернистой меди и железистосинеродистого калия:



Они проницаемы для воды, но непроницаемы для многих растворенных веществ, например сахара. Однако эти пленки непрочны. Поэтому железистосинеродистую медь обычно осаждают в стенках мелкопористых глиняных или фарфоровых сосудов. Для этого сосуд наполняют раствором $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$, а затем опускают на некоторое время в раствор CuSO_4 . Таким путем приготавливал полупроницаемые перегородки Пфеффер (1845 — 1920), впервые систематически изучивший законы осмотического давления.

Когда раствор отделен от чистого растворителя полупроницаемой перегородкой, то через нее молекулы чистого растворителя переходят в область, занятую раствором. Это явление называется *осмосом*. В результате осмоса возникает разность давлений между раствором и чистым растворителем. Когда она достигает определенного значения, то осмос прекращается. Разность давлений, при которой осмос прекращается, называется *осмотическим давлением*. Осмос происходит также в тех случаях, когда полупроницаемая перегородка разделяет два раствора различной концентрации.

Если, например, животный пузырь, наполненный спиртом, крепко завязать и опустить в воду, то он начнет раздуваться и даже может лопнуть под действием сил осмотического давления. Если же пузырь наполнить водой и опустить в спирт, то, наоборот, он будет сжиматься. Дело в том, что стенки пузыря проницаемы для воды, но непроницаемы для спирта. Подобные же явления набухания и разрыва оболочек наблюдаются при погружении в воду семян растений, фруктов или овощей. Ими объясняется «оживление» увядших цветов, опущенных в воду.

2. Механизм осмоса и действия полупроницаемой перегородки нельзя считать полностью выясненным. Согласно одной из точек зрения прохождение молекул растворителя через полупроницаемую перегородку осуществляется путем предварительного растворения их в материале перегородки. Этот процесс имеет тенденцию к насыщению по отношению к чистому растворителю. Однако еще до достижения этого насыщения раствор жидкости в перего-

родке оказывается пересыщенным по отношению к раствору, находящемуся по другую сторону перегородки (так как последний обеднен растворителем благодаря присутствию растворенного вещества). Тогда перегородка начнет отдавать в жидкий раствор часть растворенной в ней жидкости, растворяя при этом новые порции чистой жидкости. Растворенное вещество не проникает из жидкого раствора через перегородку, так как она не растворяется в ней. Таким образом, свойство полупроницаемости обусловлено не размерами пор перегородки, а различной растворимостью в ее материале соприкасающихся с ней веществ.

3. Приборы, служащие для измерения осмотического давления, называются *осмометрами*. На рис. 143 изображен осмометр, которым пользовался Пфеффер в своих исследованиях по осмотическому давлению (1877 г.). В порах глиняного сосуда осаждена железистосинеродистая медь по способу, описанному выше. Сосуд наполняется водным раствором исследуемого вещества, например сахара.

Горло сосуда заткнуто плотно пригнанной пробкой с отверстием, в которое вставлена длинная вертикальная трубка. Если сосуд погрузить в чистую воду, то она начнет проникать внутрь сосуда через полупроницаемые стенки. Когда уровень жидкости в трубке достигнет определенной высоты, дальнейшее проникновение воды в сосуд прекратится, так как этому будет препятствовать гидростатическое давление столба жидкости в трубке. Вес этого столба между уровнями *AB* и *C* и будет служить мерой осмотического давления: $P_{\text{осм}} = \rho gh$, где ρ — плотность раствора, а h — высота указанного столба жидкости.

4. Нетрудно понять происхождение осмотического давления. Так как растворитель может свободно проходить через полупроницаемую перегородку, то в состоянии равновесия числа молекул растворителя, ударяющихся о перегородку с противоположных сторон, должны быть одинаковы. Эти удары, уравновешивая друг друга, не будут оказывать никакого давления на перегородку. Но удары о перегородку молекул растворенного вещества никакими противоположно направленными молекулярными ударами не уравновешиваются. Они и приводят к возникновению осмотического давления.

Для разбавленных растворов нетрудно вычислить и величину осмотического давления. Согласно теореме о равномерном распределении кинетической энергии по степеням свободы, скорость теплового движения молекул зависит только от температуры.

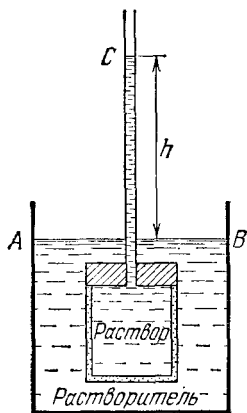


Рис. 143.

При одной и той же температуре она одинакова для жидкостей и газов. Кроме того, если раствор слабый, то число ударов молекул растворенного вещества о стенку сосуда будет таким же, как и для идеального газа с той же концентрацией молекул. Поэтому будет таким же и давление молекул растворенного вещества, т. е. осмотическое давление. Таким образом,

$$P_{\text{осм}} = \frac{NkT}{V} = \nu \frac{RT}{V}, \quad (124.1)$$

где N и ν — числа молекул и молей растворенного вещества соответственно в объеме раствора V . Формула (124.1) показывает, что *осмотическое давление в слабых растворах подчиняется тем же законам, что и давление идеальных газов*. Этот закон был установлен Вант Гоффом (1852—1911) на основе опытов Пфеффера.

Величина осмотического давления слабых растворов не зависит от природы растворителя и растворенного вещества, а только от молярной объемной концентрации последнего. Например, если в литре раствора содержится 1 моль растворенного вещества, то по формуле (124.1) осмотическое давление при 15 °C будет равно

$$P_{\text{осм}} = \frac{288 \cdot 0,0821}{1} = 23,7 \text{ атм.}$$

Мы видим, что осмотическое давление довольно значительно. Однако стенки сосуда, содержащего раствор, его не воспринимают. Дело в том, что осмотическое давление действует и на свободную поверхность жидкости. Это приводит к растяжению жидкости. Возникающие силы натяжения компенсируют осмотическое давление. На стенки сосуда действует только гидростатическое давление.

В растворах электролитов молекулы растворенного вещества диссоциируют на ионы. Из-за этого осмотическое давление оказывается больше вычисленного по формуле (124.1) без учета диссоциации. Однако если под N понимать общее число растворенных частиц (ионов обоих знаков и нейтральных молекул), то формула (124.1) опять становится верной (разумеется, для слабых растворов). Ионы и нейтральные молекулы могут сольватироваться или гидратироваться. Но это обстоятельство не меняет общего числа частиц, производящих осмотическое давление, а потому не сказывается на справедливости формулы (124.1).

Формула (124.1) служит в химии для определения молекулярных весов таких химических соединений, которые не могут быть получены в газообразном состоянии, например белков и полимеров.

5. Осмос играет важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Обмен веществ в организме осуществляется посредством соков и крови — растворов, омывающих полупроницаемые перегородки растительных и животных клеток. Величина осмоти-

ческого давления клеток многих растений составляет 5 — 20 атм. Только благодаря этому вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев (например, эвкалиптов). Величина осмотического давления крови человека составляет 7,6 — 7,9 атм. Однако разность осмотических давлений крови и лимфы, имеющая значение для перехода воды между ними, составляет всего 0,03 — 0,04 атм. Вообще, благодаря наличию сложных механизмов регулирования, клетки обладают лишь незначительно повышенным или равным осмотическим давлением по отношению к омывающим их внутренним жидкостям организма. Падение осмотического давления в клетках, например при обезвоживании организма, приводит к их коллапсу. Обессоливание организма может повести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок).

§ 125. Закон Рауля

Если в жидкости растворено нелетучее вещество, то свободная поверхность жидкости будет вести себя как полупроницаемая перегородка. Через нее могут свободно проходить молекулы растворителя, но не могут проходить молекулы растворенного вещества. Легко понять, что при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над растворителем. Убедиться в этом и вычислить величину понижения давления насыщенного пара можно с помощью тех же рассуждений, какие мы применяли в § 118 при исследовании зависимости давления насыщенного пара от кривизны поверхности жидкости.

Пусть раствор помещен в сосуде осмометра, и вся система покрыта сверху колпаком (рис. 144). Обозначим P_0 давление насыщенного пара над поверхностью растворителя, а P — давление над поверхностью раствора в трубке осмометра. В состоянии равновесия давление насыщенного пара в трубке осмометра должно равняться давлению насыщенного пара снаружи на той же высоте. Если бы это было не так, то с помощью осмометра, как это следует из рассуждений § 118, можно было бы осуществить перпетуум мобиле второго рода. Таким образом, если пренебречь изменением плотности пара в пределах высоты h , то должно быть $P_0 - P = \rho_{\text{п}}gh$. Кроме того, $P_{\text{осм}} = \rho_{\text{ж}}gh$. Из этих соотношений получаем

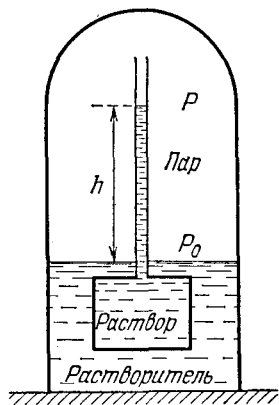


Рис. 144.

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{\rho_{\text{п}}}{\rho_{\text{ж}}} \frac{P_{\text{осм}}}{P_0}.$$