

Если раствор слабый, то различием между плотностью раствора и растворителя можно пренебречь. В этом приближении $\rho_{\text{п}}/\rho_{\text{ж}} = n_{\text{п}}/n$, где $n_{\text{п}}$ — число молекул пара, а n — растворителя в единице объема. Кроме того, по закону Вант Гоффа $P_{\text{осм}} = n'kT$, а по уравнению Клапейрона $P_0 = nkT$ (n' — число молекул растворенного вещества в единице объема раствора). Используя эти соотношения, нетрудно получить

$$\frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{n'}{n} = \frac{v'}{v}, \quad (125.1)$$

где v' и v — числа молей растворенного вещества и растворителя в единице объема раствора. Таким образом, *относительное понижение давления насыщенного пара растворителя над поверхностью слабого раствора нелетучего вещества равно отношению числа молей растворенного вещества к числу молей растворителя*. Этот закон был установлен французским химиком Раулем (1830—1901) и носит его имя.

§ 126. Повышение точки кипения и понижение точки заморзания раствора

1. Пусть AB — кривая испарения чистого растворителя (рис. 145). Кривая испарения $A'B'$ для насыщенного раствора нелетучего вещества должна идти ниже, так как давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Пусть P означает внешнее давление. Поддерживая его постоянным, будем нагревать растворитель и раствор, т. е. изменять их состояние вдоль изобары AC . В точках A и A' , где изобара пересекает кривые испарения растворителя и раствора, эти жидкости закипят. Обозначим температуры этих точек через T и T' соответственно. Мы видим, что *при одном и том же давлении температура кипения раствора T' выше температуры кипения чистого растворителя T* .

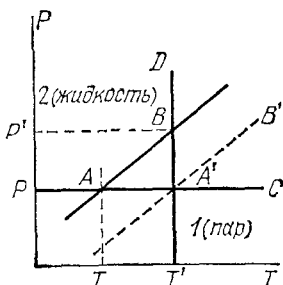


Рис. 145.

Для вычисления T' через точку A' проведем изотерму $A'D$. Она пересечет кривую испарения чистого растворителя в точке B , давление в которой обозначим через P' . Очевидно, T' будет температурой кипения чистого растворителя под давлением P' . Если раствор слабый, то стороны треугольника $AA'B$ можно считать прямолинейными. По закону Рауля

$$\frac{P' - P}{P'} = \frac{v'}{v}.$$

По уравнению Клапейрона — Клаузиуса, если пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с удельным объемом пара,

$$\frac{P' - P}{T' - T} = \frac{q_{12}}{T v_{\text{п}}} = \frac{q_{12} P}{RT^2},$$

где q_{12} — удельная теплота испарения, а μ — молекулярный вес молекул пара растворителя. Почленным делением находим

$$\frac{T' - T}{P'} = \frac{v' RT^2}{v \mu q_{12} P},$$

или, пренебрегая различием P и P' ,

$$T' - T = \frac{v' RT^2}{v \mu q_{12}}. \quad (126.1)$$

Этот результат можно также представить в виде

$$T' - T = \frac{P_{\text{осм}} T}{v \mu q_{12}}. \quad (126.2)$$

2. Аналогично покажем, что температура замерзания раствора нелетучего вещества T' ниже температуры замерзания чистого растворителя T . Пусть A — тройная точка чистого растворителя (рис. 146),

в которой сходятся кривая плавления AB , кривая испарения AC и кривая возгонки AD . Поскольку в дальнейшем мы будем иметь дело с малыми изменениями температуры и давления, нам понадобятся только малые отрезки этих прямых. Их, как и в предыдущем рассмотрении, можно считать прямолинейными. Существенно, что кривая возгонки DA поднимается круче кривой испарения AC (см. § 116). Что касается кривой плавления AB , то она поднимается настолько круто ($|v_{\text{ж}} - v_{\text{тв}}| \ll v_{\text{п}}$), что ее можно считать вертикальной. Иными словами, можно считать, что температура плавления не зависит от давления и равна температуре в тройной точке A . Кривая испарения раствора $A'C'$, как мы видели, идет ниже кривой испарения чистого растворителя AC . Поэтому тройная точка чистого растворителя A' лежит левее тройной точки раствора A . Проведя через A' вертикальную прямую, найдем кривую плавления раствора $A'B'$. Ее смещение AN относительно AB дает понижение точки плавления раствора. С другой стороны, длина отрезка AM дает повышение точки кипения раствора. Как видно из рисунка,

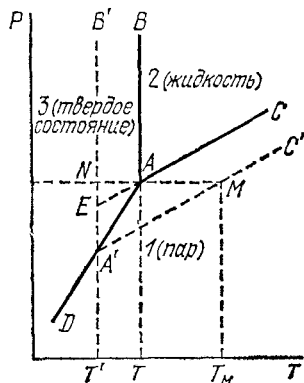


Рис. 146.

Проведя через A' вертикальную прямую, найдем кривую плавления раствора $A'B'$. Ее смещение AN относительно AB дает понижение точки плавления раствора. С другой стороны, длина отрезка AM дает повышение точки кипения раствора. Как видно из рисунка,

$$\frac{NA}{AM} = \frac{EN}{A'E}.$$

Из уравнений Клапейрона — Клаузиуса для возгонки и испарения следует

$$\frac{A'N}{EN} = \frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

Отсюда

$$\frac{A'N - EN}{EN} = \frac{A'E}{EN} = \frac{q_{13} - q_{12}}{q_{12}} = \frac{q_{23}}{q_{12}}.$$

Замечая еще, что $AM = \frac{\nu' RT^2}{\nu \mu q_{12}}$, $NA = T - T'$, получаем

$$T' - T = -\frac{\nu' RT^2}{\nu \mu q_{23}}, \quad (126.3)$$

или

$$T' - T = -\frac{P_{\text{осм}} T}{\nu \mu q_{23}}. \quad (126.4)$$

Согласно (126.2) и (126.4) *повышение точки кипения и понижение точки затвердевания раствора зависит только от числа молей растворенного вещества, приходящихся на единицу объема растворителя, но не зависит от химической природы этого вещества.* В частности, если растворено два или несколько веществ, то изменения температур кипения и затвердевания растворов равны сумме изменений, вызванных каждым из этих веществ в отдельности. Однако эти изменения зависят от химической природы растворителя.

ЗАДАЧИ

1. Один грамм обыкновенного сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ растворен в 100 куб. см воды. Определить повышение точки кипения этого раствора при нормальном атмосферном давлении. Плотность воды при 100 °C равна $0,96 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$.

Решение. Молекулярный вес сахара 342; $\nu = \frac{1}{342 \cdot 10^3}$; $\mu \nu = 0,96$;
 $q = 539 \text{ кал} \cdot \text{г}^{-1}$; $R = 1,98 \cdot \text{кал} \cdot \text{моль}^{-1}$; $T = 373 \text{ К}$.

Подставляя эти данные в формулу (126.1), получим $T' - T = 0,0156 \text{ }^\circ\text{C}$.

2. В предыдущей задаче определить понижение точки замерзания раствора сахара.

О т в е т. $T' - T = -0,0543 \text{ }^\circ\text{C}$.

§ 127. Правило фаз

1. Рассмотрим термодинамическую систему, состоящую из нескольких фаз. Для характеристики состава фазы надо указать количества химически однородных веществ, из которых она состоит. Если фазы не находятся в равновесии, то эти количества могут меняться в более или менее широких пределах и притом независимо друг от друга. Однако это будет не так, если система находится в термодинамическом равновесии. В этом случае между веществами, входящими в состав фазы, будут существовать определенные количественные соотношения. Поэтому достаточно указать содержание не всех веществ, входящих в фазу, а только неко-