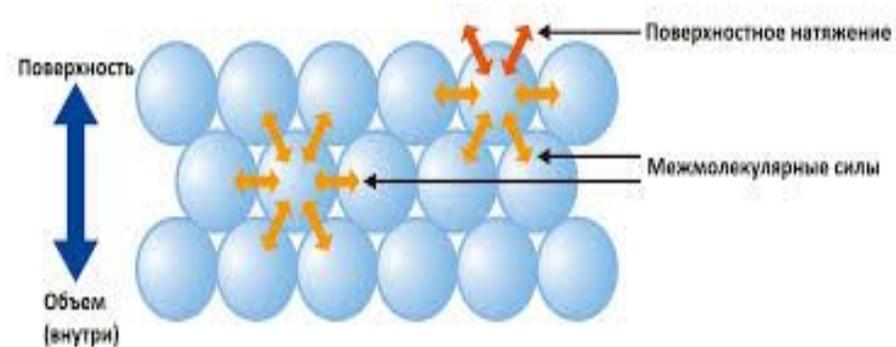


Лекция 15

Физика поверхностных явлений.
Свойства растворов.

Поверхностное натяжение



- На молекулу жидкости действуют силы притяжения со стороны окружающих молекул. Если молекула находится внутри жидкости и удалена от ее поверхности на расстояние, превышающее радиус сферы молекулярного действия, то эти силы в среднем уравниваются. Если же молекула находится в приграничном слое, толщина которого равна радиусу сферы молекулярного действия, то появляется результирующая сила, направленная внутрь жидкости .

Поверхностное натяжение

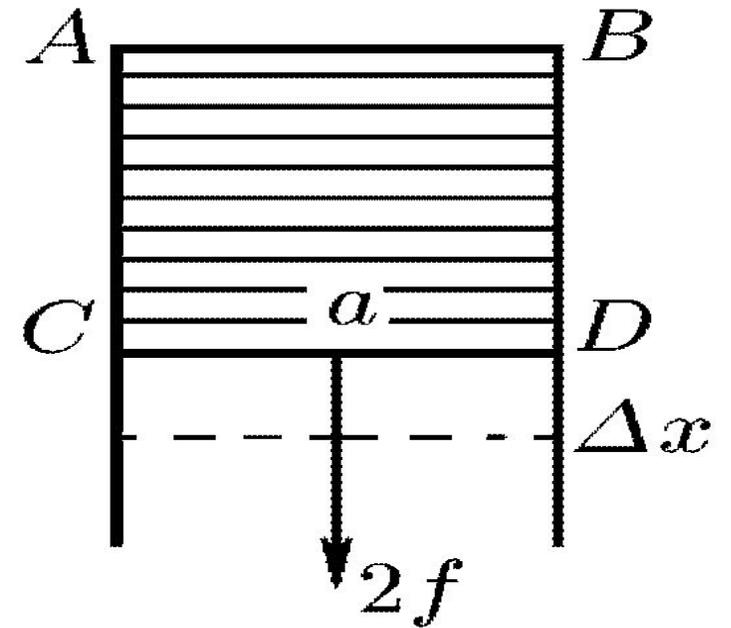
- Поэтому для извлечения молекулы из внутренних частей жидкости на ее поверхность требуется затрата работы. Работа, которую надо затратить, чтобы изотермически и квазистатически увеличить поверхность жидкости на единицу при сохранении ее объема неизменным называется поверхностным натяжением жидкости. Мы будем обозначать поверхностное натяжение буквой σ .

Поверхностное натяжение

- Поскольку для «извлечения» молекулы на поверхность необходимо совершить работу против сил межмолекулярного взаимодействия, то потенциальная энергия молекул на поверхности больше, чем в объеме. Как следствие молекулы стремятся покинуть поверхностный слой и уйти во внутренние области. Это и приводит к появлению так называемых сил поверхностного натяжения.

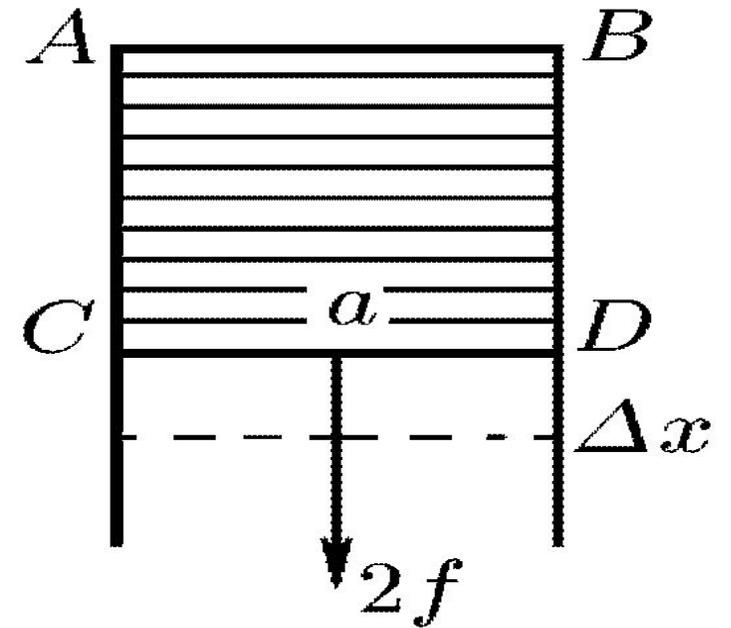
Поверхностное натяжение

- Рассмотрим такой опыт: возьмем проволочный каркас, имеющий форму прямоугольника.
- Сторона CD каркаса может свободно скользить вдоль направляющих проволок AC и BD . Затянем площадь $ABDC$ мыльной пленкой. Пленка эта двойная. Она подобно листу бумаги имеет две стороны – переднюю и заднюю – и состоит из двух одинаковых простых пленок, между которыми находится жидкость. Опыт показывает, что пленка стремится сократиться, и перемычка CD приходит в движение вверх.



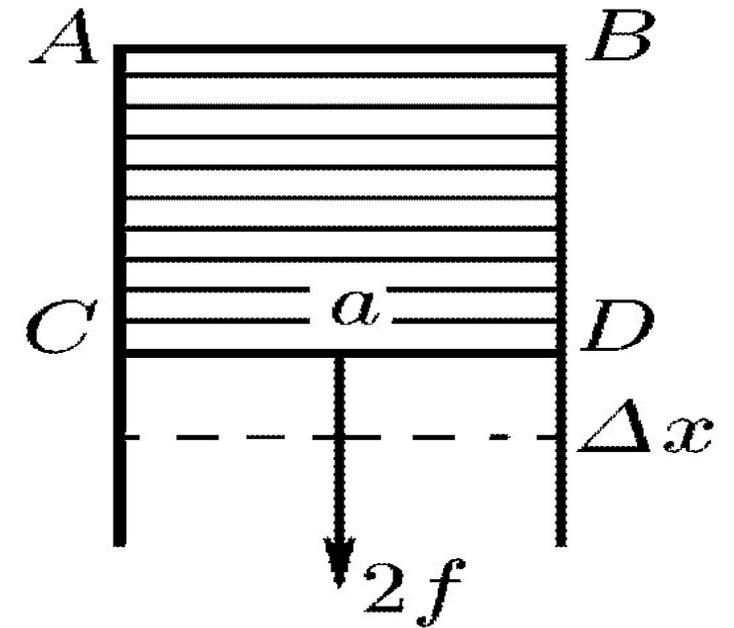
Поверхностное натяжение

- Для удержания в равновесии перемычки CD к ней надо приложить определенную силу, например, повесить грузик. Так как пленка состоит из двух простых пленок, то модуль этой силы удобно обозначить через $2f$, считая, что на каждую простую пленку действует сила f .



Поверхностное натяжение

- Найдем f . Поддерживая температуру постоянной, увеличим силу f на бесконечно малую величину. Тогда перемычка CD начнет бесконечно медленно перемещаться вниз. При смещении перемычки на расстояние Δx над пленкой будет совершена работа $\Delta A = 2f\Delta x$. При этом площадь поверхности пленки Σ увеличится на $2\Delta\Sigma = 2a\Delta x$, где a - длина перемычки CD , а $\Delta\Sigma$ - увеличение поверхности каждой простой пленки, из которых состоит двойная пленка.

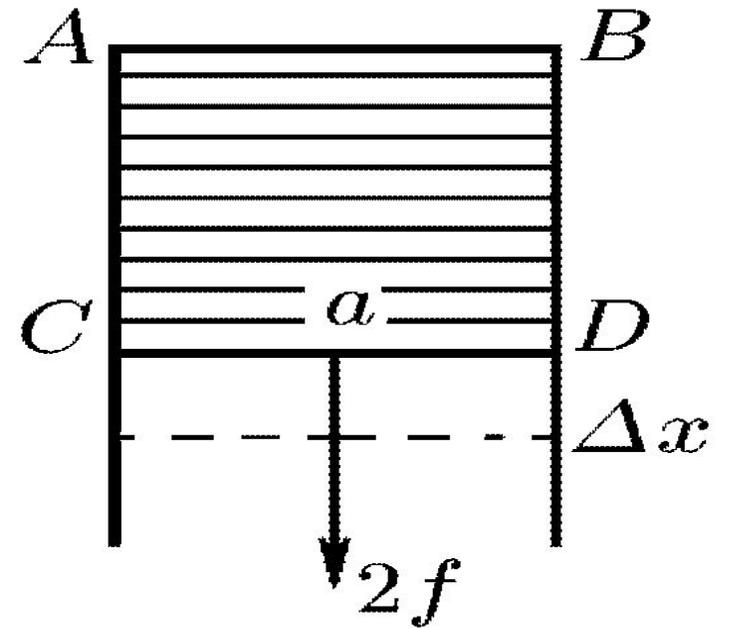


Поверхностное натяжение

По определению поверхностного натяжения работа ΔA может быть представлена в виде $\Delta A = 2\sigma\Delta\Sigma = 2\sigma a\Delta x$. Приравнявая оба выражения, получим

$$\sigma = f/a.$$

Отсюда видно, что пленка находится в состоянии натяжения. В таком же состоянии натяжения находится вообще поверхность всякой жидкости. Это означает следующее. Разрежем мысленно пленку вдоль отрезка прямой линии. Тогда каждая из половин разрезанной пленки будет действовать на линию разреза с определенной силой, имеющей характер натяжения, касательной к пленке и перпендикулярной к линии разреза. Сила, отнесенная к единице длины линии разреза, и есть поверхностное натяжение σ .



Поверхностное натяжение

- Таким образом, жидкость ведет себя так, как если бы она была помещена в эластичную (например, резиновую) пленку. Однако такая аналогия является внешней. При растяжении резиновой пленки увеличиваются расстояния между частицами в направлении растяжения, для чего требуется затрата работы против сил сцепления, действующих между этими частицами. Напротив, при увеличении поверхности жидкости работа идет на перемещение молекул из внутренних частей жидкости в поверхностный слой. Кроме того, для растяжения резиновой пленки требуется тем большая сила, чем больше пленка растянута, тогда как сила, требующая увеличение поверхности жидкости, от степени растяжения поверхностной пленки не зависит. При растяжении поверхностной пленки увеличивается только ее поверхность, в остальном пленка остается такой же, поскольку она пополняется молекулами, поступающими из внутренних слоев жидкости.

Поверхностное натяжение

Как мы установили, поверхностное натяжение не зависит от площади поверхности. Зависимость же поверхностного натяжения от температуры выражается в том, что оно уменьшается с ростом температуры. При этом растет кинетическая энергия молекул, влияние межмолекулярного притяжения на движение молекул слабеет, и рано или поздно жидкость превращается в пар, когда поверхностное натяжение исчезает. Таким образом, зависимость поверхностного натяжения от температуры выражается формулой

$$\sigma = \sigma(T),$$

Причем для производной σ по температуре имеем

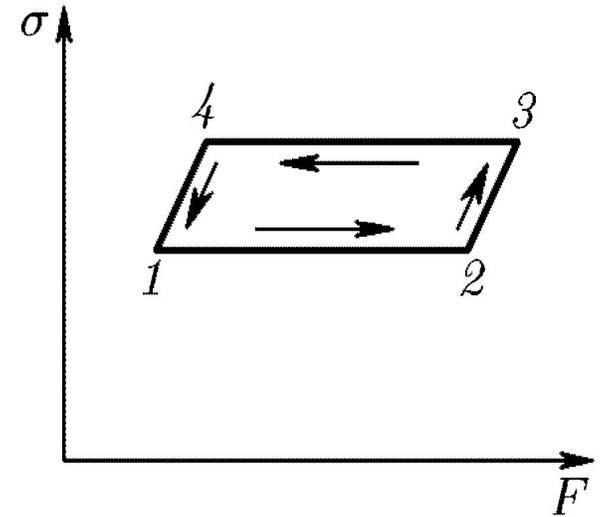
$$\frac{d\sigma}{dT} < 0.$$

Поверхностное натяжение

- Важной характеристикой поверхностного натяжения является теплота, которую необходимо подвести к единице поверхности жидкости при ее изотермическом расширении. Когда речь идет о пленке, то эта величина называется теплотой образования единицы поверхности пленки. Выражение для нее мы получим, используя **бесконечно малый цикл Карно**.

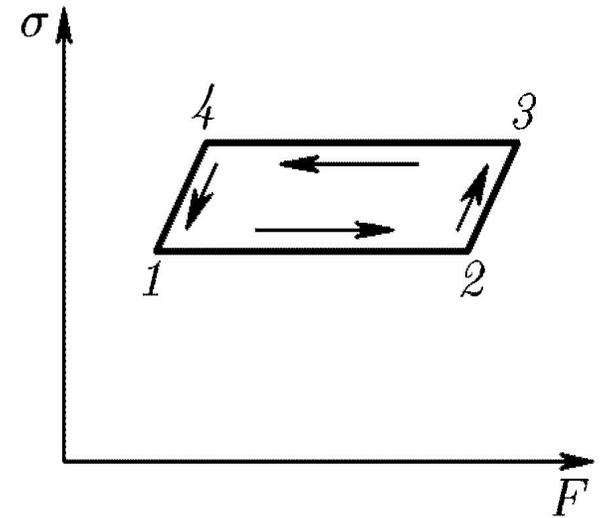
Поверхностное натяжение

- Будем откладывать по горизонтальной оси площадь пленки Σ , а по вертикальной оси – поверхностное натяжение σ .
- При постоянной температуре поверхностное натяжение также постоянно. Поэтому на нашей диаграмме изотермы изобразятся горизонтальными прямыми. Начальное состояние пленки характеризуется точкой 1. Приведем пленку в тепловой контакт с нагревателем, температура которого равна температуре пленки в состоянии 1. Затем квазистатически растянем пленку до состояния 2. На это надо затратить работу. Работа самой пленки отрицательна и равна $A_1 = -\sigma(T_1)\Delta\Sigma$ где $\Delta\Sigma$ – приращение площади пленки при растяжении по изотерме 12. При изотермическом растяжении к пленке надо подводить теплоту. Величина подведенной теплоты $Q_1 = q\Delta\Sigma$.



Поверхностное натяжение

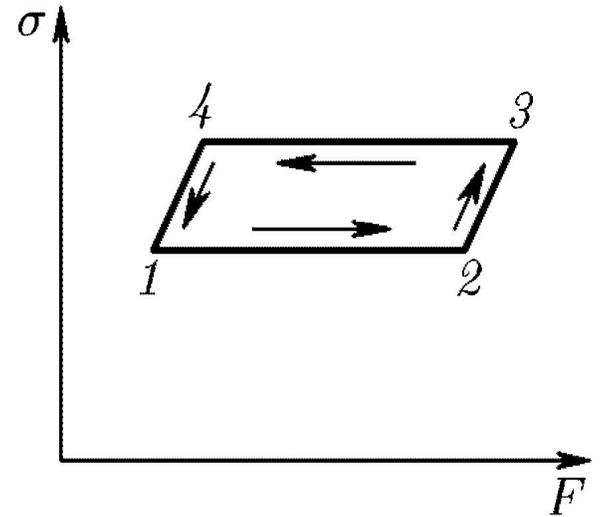
- В состоянии 2 изолируем пленку от нагревателя и адиабатически бесконечно мало растянем ее до состояния 3, в котором пленка примет температуру холодильника T_2 . Предполагается, что температуры T_1 и T_2 отличаются друг от друга бесконечно мало.
- В состоянии 3 приведем пленку в тепловой контакт с холодильником и изотермически переведем ее в состояние 4



Поверхностное натяжение

Поверхность пленки уменьшится на $\Delta\Sigma$, и она совершит положительную работу $A_2 = \sigma(T_2)\Delta\Sigma$. Из состояния 4 вернем пленку в исходное состояние 1. Работой пленки на адиабатах 23 и 41 можно пренебречь, как величиной более высокого порядка малости. Полная работа, совершенная пленкой во время кругового процесса,

$$A = A_1 + A_2 = [\sigma(T_2) - \sigma(T_1)]\Delta\Sigma = \frac{d\sigma}{dT} (T_2 - T_1)\Delta\Sigma.$$



Поверхностное натяжение

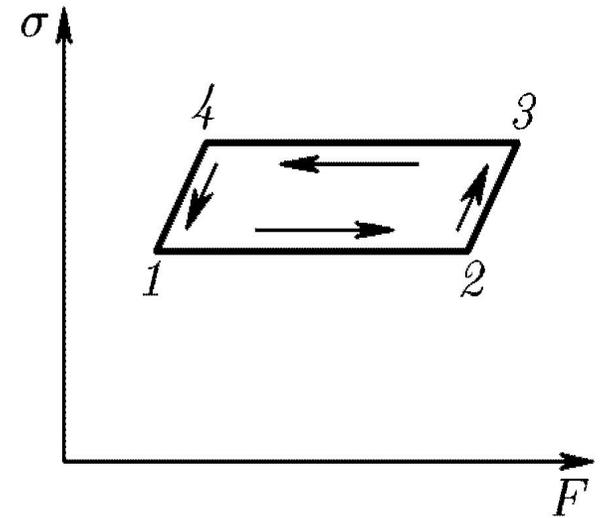
По теореме Карно

$$\frac{A}{Q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1}.$$

Подставляя сюда найденные выше выражения для A и Q_1 , после сокращения получим формулу

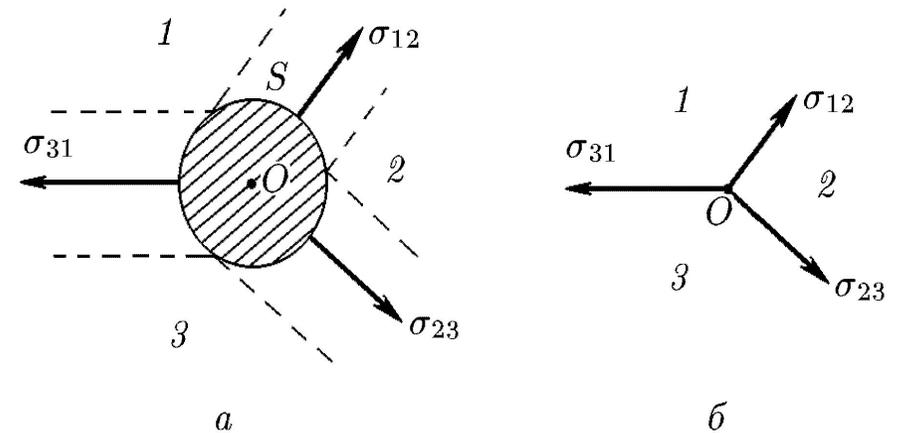
$$q = -T \frac{d\sigma}{dT}.$$

Поскольку производная $\frac{d\sigma}{dT} < 0$ теплота образования q – величина положительная.



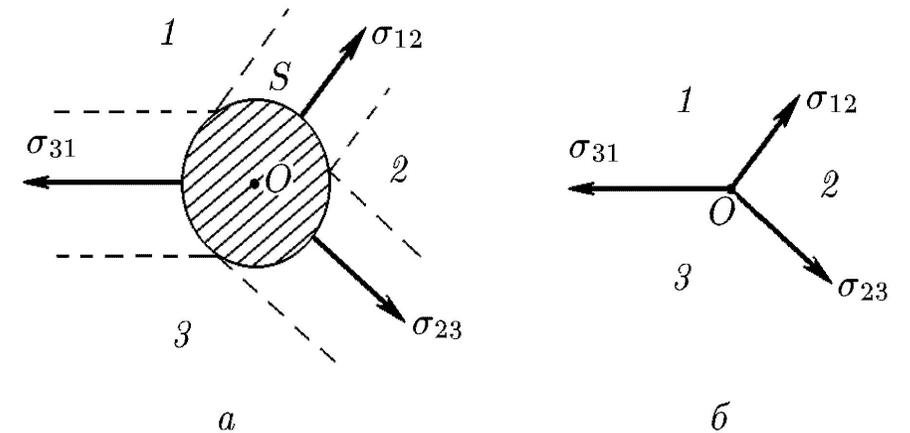
Краевые углы. Смачивание и несмачивание

- Допустим, что три жидких среды 1,2,3 (одна из них может быть газообразной) попарно граничат между собой вдоль тех поверхностей, пересекающихся вдоль некоторой линии O (на рисунке изображено сечение рассматриваемой системы плоскостью рисунка, перпендикулярной к линии O ; линия O не изображена, а указана только точка пересечения ее с плоскостью рисунка).
- Возможно ли и при каких условиях механическое равновесие между этими средами?



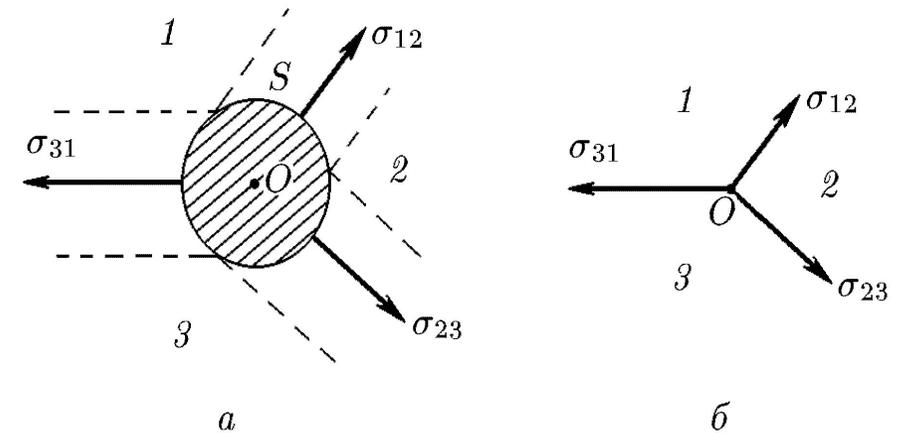
Краевые углы. Смачивание и несмачивание

- При ответе на этот вопрос надо иметь в виду, что границы раздела между жидкостями являются не геометрическими поверхностями, а представляют собой переходные слои, в которых и действуют силы поверхностного натяжения. Толщина этих слоев порядка радиуса действия молекулярных сил. Возьмем на линии O отрезок единичной длины и окружим его цилиндрической поверхностью S , как указано на рисунке а. Границы поверхностных слоев между жидкостями обозначены штриховыми линиями.



Краевые углы. Смачивание и несмачивание

Для равновесия необходимо, чтобы силы, действующие на жидкость внутри цилиндра S , уравнивались. Эти силы состоят из сил поверхностного натяжения σ_{12} , σ_{23} и σ_{31} , действующих вдоль границ раздела между жидкостями, сил гидростатического давления на поверхность S и силы веса жидкости, заключенной внутри объема, ограниченного этой поверхностью.



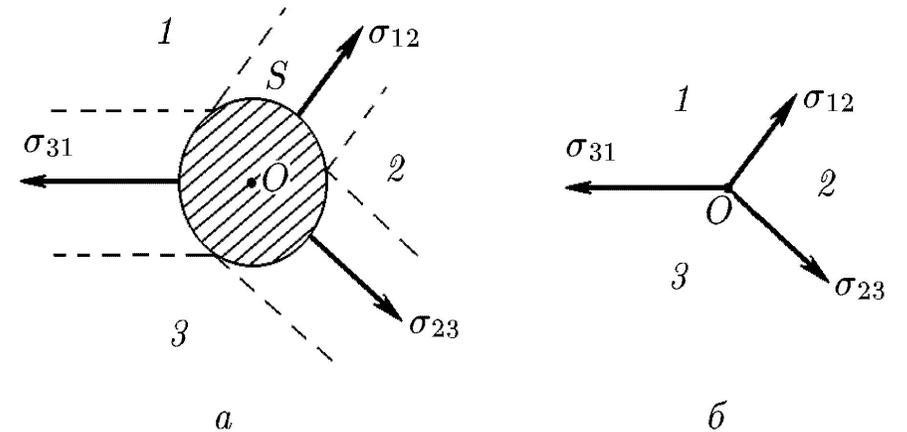
Краевые углы. Смачивание и несмачивание

Силой веса и гидростатического давления можно полностью пренебречь и записать условие равновесия в виде

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{31} = 0.$$

Таким образом, все происходит так, если бы речь шла о равновесии трех сил $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$, приложенных в одной точке O (рис. б).

Геометрически условие означает, что из отрезков с длинами $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$, можно составить замкнутый треугольник. Длины сторон треугольника однозначно определяют и сам треугольник. Поэтому углы, под которыми сходятся поверхности раздела на линии O при равновесии, однозначно определяются поверхностными натяжениями. $\sigma_{12}, \sigma_{23}, \sigma_{31}$. Если одно из этих поверхностных натяжений больше суммы двух остальных, то треугольник построить нельзя, и равновесие невозможно..



Краевые углы. Смачивание и несмачивание

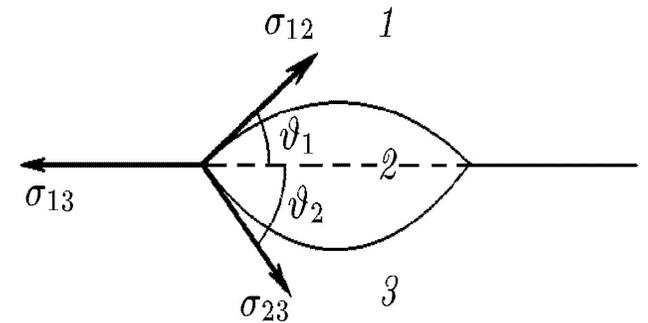
Примером, когда три среды граничат между собой, может служить капля жидкости на поверхности другой жидкости.

В этом случае векторное условие равновесия распадается на два скалярных уравнения:

$$\begin{aligned}\sigma_{13} &= \sigma_{12} \cos \theta_1 + \sigma_{23} \cos \theta_2, \\ \sigma_{12} \sin \theta_1 &= \sigma_{23} \sin \theta_2.\end{aligned}$$

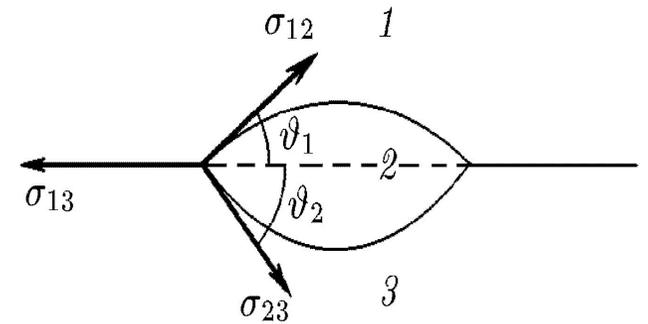
Из них получаем

$$\cos \theta_1 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{12}^2 - \sigma_{23}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{12}}, \quad \cos \theta_2 = \frac{\sigma_{13}^2 + \sigma_{23}^2 - \sigma_{12}^2}{2\sigma_{13}\sigma_{23}}.$$



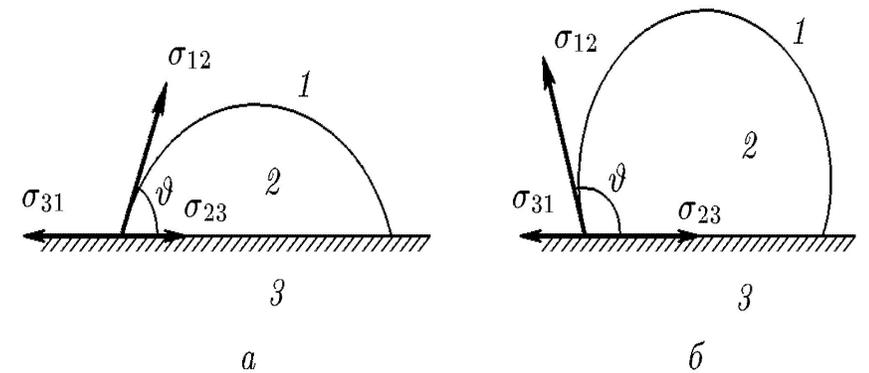
Краевые углы. Смачивание и несмачивание

- Этими формулами однозначно определяются углы θ_1 и θ_2 . Равновесие возможно только в том случае, когда $\sigma_{13} < \sigma_{12} + \sigma_{23}$ как это видно из первого уравнения. Так ведет себя, например, капля жира на поверхности воды. Если $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$, то не существует углов θ_1 и θ_2 , удовлетворяющих условиям. Равновесие капли невозможно, и она растекается по поверхности жидкости 3, покрывая ее тонкой пленкой.



Краевые углы. Смачивание и несмачивание

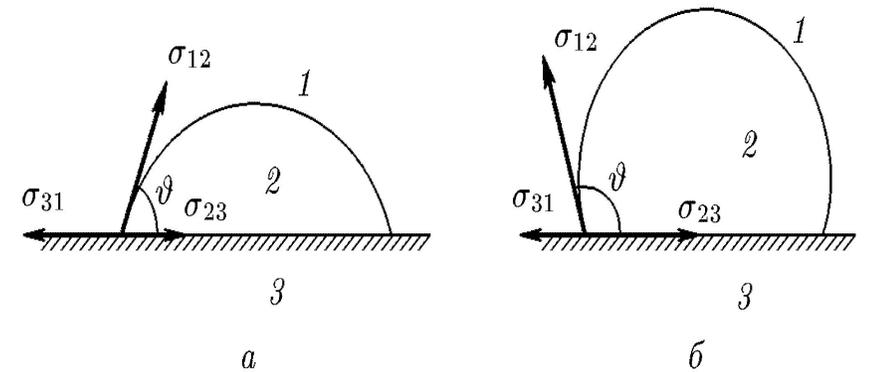
Аналогично ведет себя капля жидкости на поверхности твердого тела. Разница только в том, что поверхность твердого тела не может деформироваться. Нормальная к поверхности твердого тела компонента равнодействующих сил поверхностного натяжения $\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{31}$ уравнивается силой нормального давления.



Краевые углы. Смачивание и несмачивание

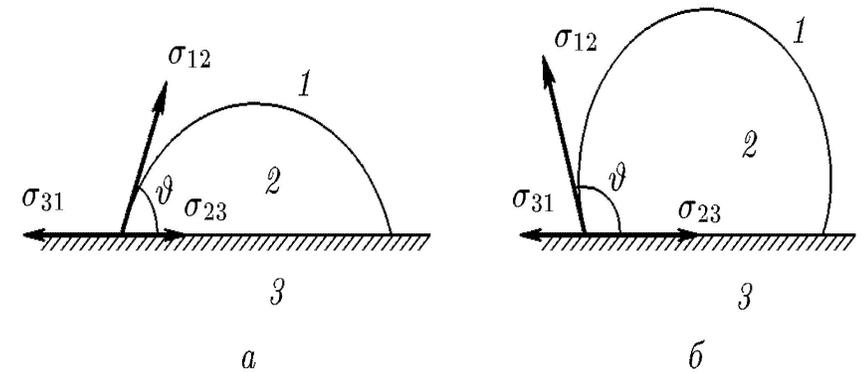
- Надо требовать лишь обращения в нуль касательной составляющей результирующей силы $\sigma_{12} + \sigma_{23} + \sigma_{31}$.
- В итоге находим выражение для угла смачивания

$$\bullet \cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}}.$$



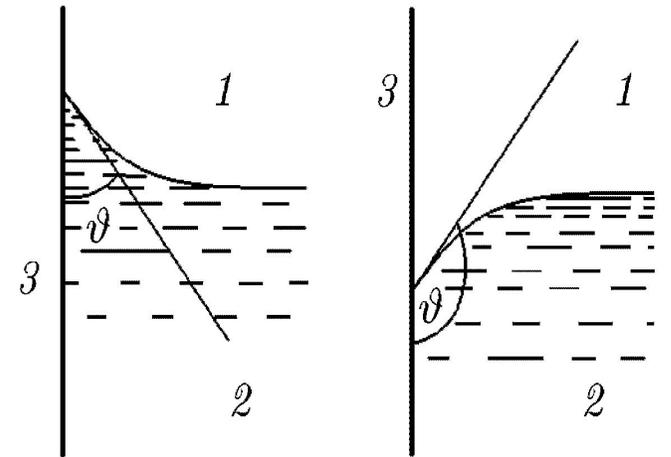
Краевые углы. Смачивание и несмачивание

- Угол θ называется краевым углом. Его обычно выбирают так, чтобы он включал в себя область, занятую жидкостью 2. Когда $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} > 1$, т.е. $\sigma_{13} > \sigma_{12} + \sigma_{23}$ условие (15.8) не может быть удовлетворено. Капля жидкости 2 не находится в равновесии, а растекается по поверхности твердого тела, покрывая его тонкой пленкой (например, керосин на поверхности жести или стекла). В этом случае говорят, что жидкость полностью смачивает поверхность твердого тела. В другом случае, когда $\frac{\sigma_{13} - \sigma_{23}}{\sigma_{12}} < -1$ т.е. $\sigma_{23} > \sigma_{13} + \sigma_{12}$ также не существует никакого угла θ , который бы удовлетворял условию (15.8). Жидкость стягивается в шаровую каплю, несколько сплюснутую силой тяжести. (Например, капля ртути на поверхности стекла или капля воды на поверхности парафина.) В этом случае говорят, что жидкость полностью не смачивает поверхность твердого тела.



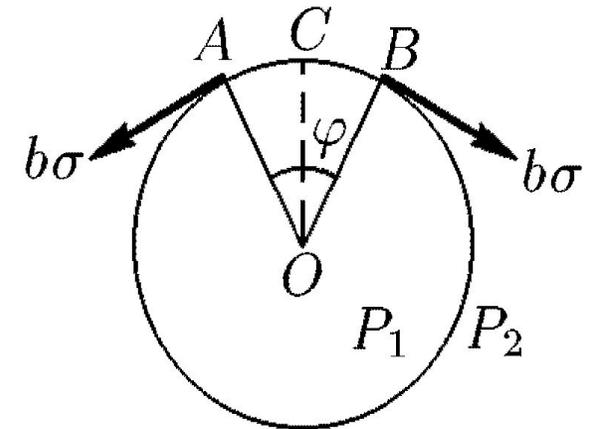
Краевые углы. Смачивание и несмачивание

- В большинстве случаев имеет место частичное смачивание (когда $0 < \theta < \pi/2$,)или частичное несмачивание (когда $\pi/2 < \theta < \pi$).
- Явление краевого угла наблюдается у стенок сосудов, когда в них налита жидкость



Формула Лапласа

- Если поверхность жидкости – кривая, то при равновесии давления по разные стороны ее должны быть разными. Явление обусловлено силами поверхностного натяжения. Рассмотрим сначала простейший случай, когда жидкость ограничена боковой поверхностью прямого круглого цилиндра. Поперечное сечение цилиндра представлено на рисунке

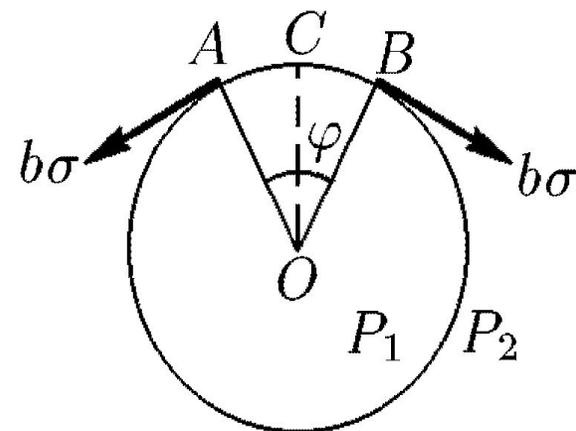


Формула Лапласа

Выберем на его поверхности бесконечно малый участок AB , стягиваемый центральным углом φ . На его боковые стороны действуют касательные силы $b\sigma$, где b – длина цилиндра.

Равнодействующая этих сил направлена параллельно радиусу CO цилиндра и равна $F = 2b\sigma \sin \varphi/2$ или $F = b\sigma\varphi$, так как угол φ выбран бесконечно малым. Подставляя сюда $\varphi = a/R$, где a – длина дуги AB , а R – радиус цилиндра, получим

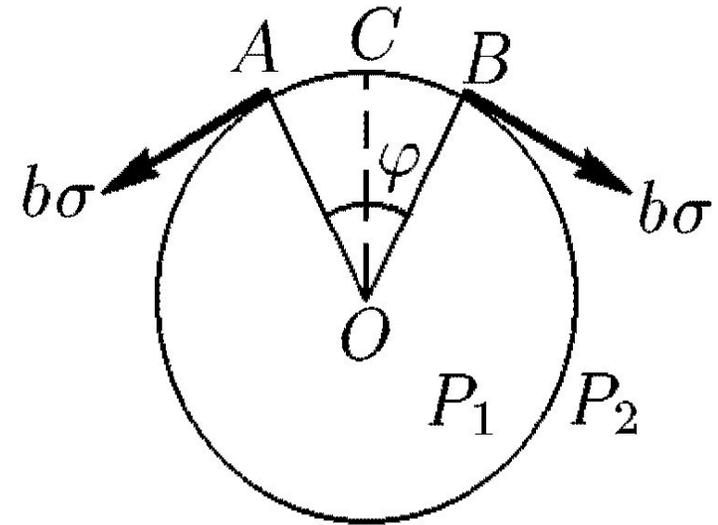
$$F = \frac{\sigma}{R} S.$$



Формула Лапласа

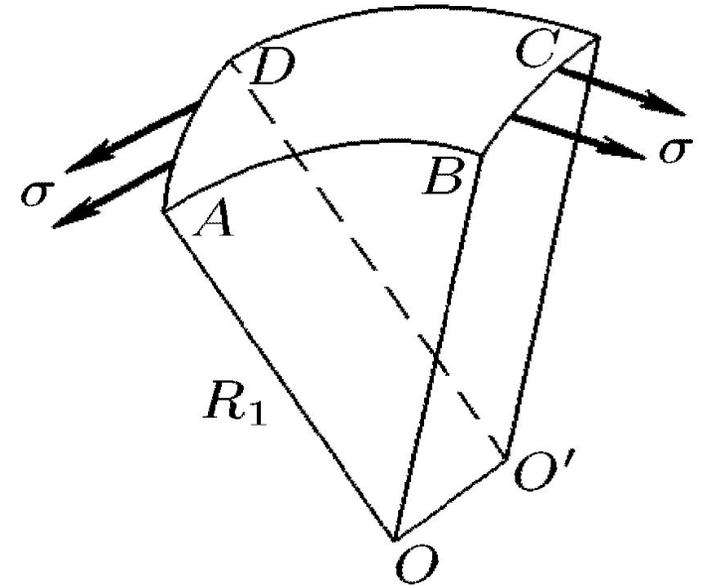
Здесь $S = ab$ – площадь бесконечно малого прямоугольного участка на боковой поверхности цилиндра. Разделив силу F на площадь S , найдем разность давлений внутри и снаружи жидкости

$$P_2 - P_1 = \sigma/R.$$



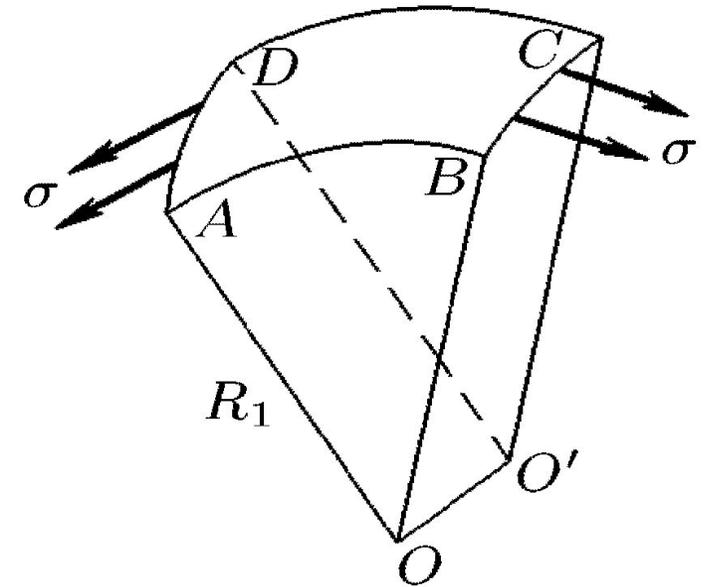
Формула Лапласа

- Обобщим теперь эту формулу на случай, когда жидкость ограничена поверхностью двойной кривизны. С этой целью возьмем на поверхности жидкости четыре точки A, B, C, D , находящиеся в вершинах бесконечно малого прямоугольника.
- Проведем через A и B , B и C и т. д. плоскости, перпендикулярные к поверхности жидкости. (На рисунке изображены только две плоскости, проведенные через AD и BC . они пересекаются вдоль бесконечно малого отрезка OO'). В результате получится бесконечно малый криволинейный прямоугольник $ABCD$.



Формула Лапласа

- Пусть R_1 – радиус кривизны дуги АВ. Радиус кривизны дуги DC отличается от R_1 бесконечно мало. На противоположные стороны AD и BC действуют касательные силы поверхностного натяжения. Результирующая этих сил нормальна к поверхности жидкости. Ее модуль $F_1 = \frac{\sigma}{R_1} S$, где S – площадь прямоугольника ABCD. Рассуждая так же, найдем, что результирующая касательных сил поверхностного натяжения, действующих на $F_2 = \frac{\sigma}{R_2} S$ где R_2 – радиус кривизны дуги AD. (Радиус кривизны дуги BC отличается от него бесконечно мало.)



Формула Лапласа

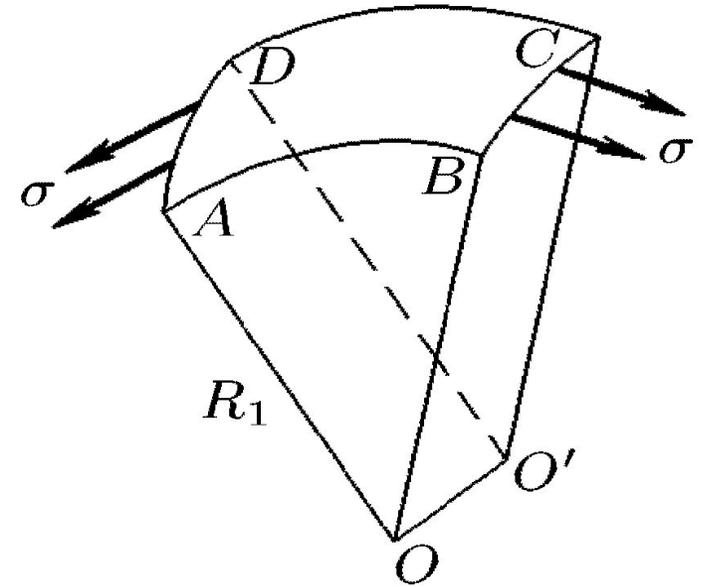
Модуль результирующей всех сил поверхностного натяжения, действующих на границах прямоугольника $ABCD$

$$F = F_1 + F_2 = \sigma S \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Разделив ее на S , получим искомую разность давлений

$$P_2 - P_1 = \sigma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right).$$

Формула называется формулой Лапласа. Величины R_1 и R_2 суть радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных нормальных сечений поверхности жидкости. Радиус кривизны считается положительным, если соответствующее нормальное сечение вогнуто в сторону жидкости. В противном случае он считается отрицательным.



Формула Лапласа

- Если поверхность жидкости – сферическая, то $R_1 = R_2 = R$, и формула (15.10) переходит в

$$\bullet P_2 - P_1 = \frac{2\sigma}{R}.$$

- Для мыльного пузыря разность давлений воздуха внутри и вне пузыря вдвое больше по сравнению с тем, что дает формула (15.10), т.е.

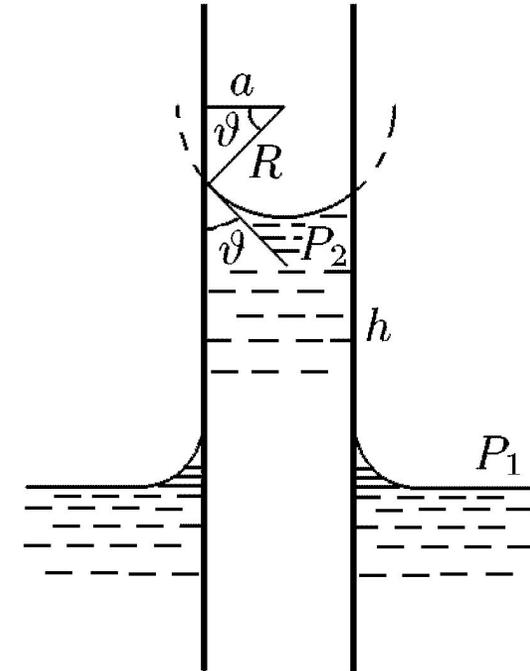
$$\bullet P_2 - P_1 = \frac{4\sigma}{R}.$$

- Это связано с тем, что оболочка пузыря имеет две поверхности: наружную и внутреннюю. Она действует как пленка с удвоенным поверхностным натяжением.

Капиллярные явления

- Применим формулу Лапласа для расчета высоты поднятия жидкости в цилиндрическом капилляре радиуса a .
- Пренебрежем изменением давления жидкости при изменении высоты на величину порядка a . В этом приближении разность давлений $P_2 - P_1$ будет одной и той же во всех точках мениска. То же относится к средней кривизне $\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right)$, как это следует из формулы Лапласа. Поэтому в рассматриваемом приближении мениск можно считать сферическим. Его радиус кривизны

- $$R = \frac{a}{\cos \theta'}$$



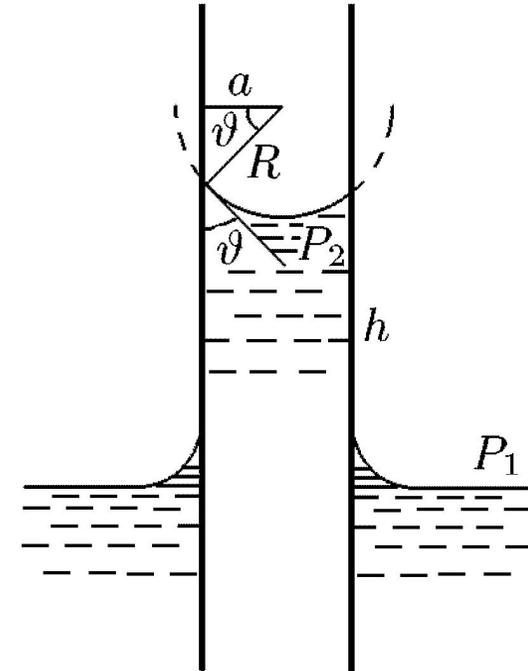
Капиллярные явления

- . В рассматриваемом случае P_1 есть атмосферное давление, а P_2 –
 - давление жидкости на уровне мениска. Эти давления связаны соотношением

- $$P_2 - P_1 = \rho g h,$$

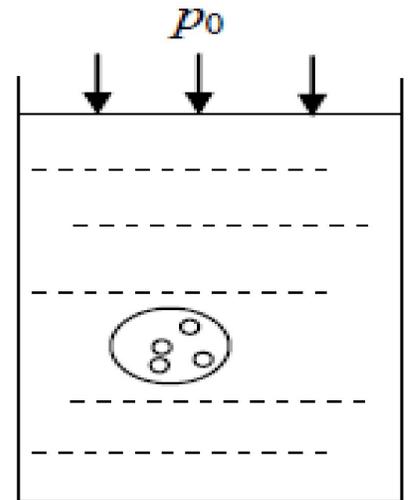
- где h – высота поднятия, а ρ -плотность жидкости. Сравнивая эту формулу с формулой получим

- $$h = \frac{2\sigma}{\rho g R} = \frac{2\sigma}{\rho g a} \cos \theta.$$



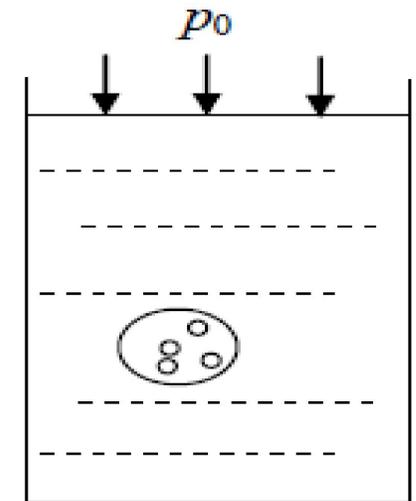
Испарение и кипение

- Если жидкость в сосуде нагревать при постоянном внешнем давлении, то сначала образование пара носит спокойный характер. Оно идет лишь со свободной поверхности жидкости. Такой процесс парообразования называется испарением. По достижении определенной температуры, называемой температурой кипения, образование пара начинает происходить не только со свободной поверхности, но и изнутри жидкости. Внутри жидкости возникают, растут и поднимаются на поверхность пузыри пара, увлекаая за собой и саму жидкость. Процесс парообразования приобретает бурный, беспокойный характер. Это явление называется кипением. По существу кипение есть особый вид испарения. Дело в том, что жидкость никогда не бывает физически однородной. В ней всегда имеются пузырьки воздуха или других газов, но часто настолько малые, что они невидимы невооруженным глазом.



Испарение и кипение

- На поверхности каждого пузырька непрерывно идет испарение жидкости и конденсация пара, пока не наступит состояние динамического равновесия, в котором эти два противоположно направленные процесса компенсируют друг друга. В состоянии механического равновесия сумма давлений воздуха и пара внутри пузырька должна равняться внешнему давлению вне пузырька. Последнее складывается из давления атмосферы и гидростатического давления окружающей жидкости. Если нагреть жидкость до такой температуры, чтобы давление насыщенного пара превзошло давление вне пузырька, то пузырек начнет расти за счет испарения жидкости с его внутренней поверхности и подниматься вверх под действием архимедовой подъемной силы. Двухфазная система – жидкость с воздушными пузырьками становится механически неустойчивой, и начинается процесс кипения. Граница устойчивости определяется такой температурой, при которой давление насыщенного пара равно сумме атмосферного и гидростатического давления на рассматриваемой высоте. Это и есть температура кипения.



Испарение и кипение

Давление, кг/см ²	Температура, °С
0,006	0
0,1	45,4
0,4	75,4
0,8	93,0
1.0333	100
2	119,6
10	179,0

Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности

Жидкость находится в сообщающихся сосудах.

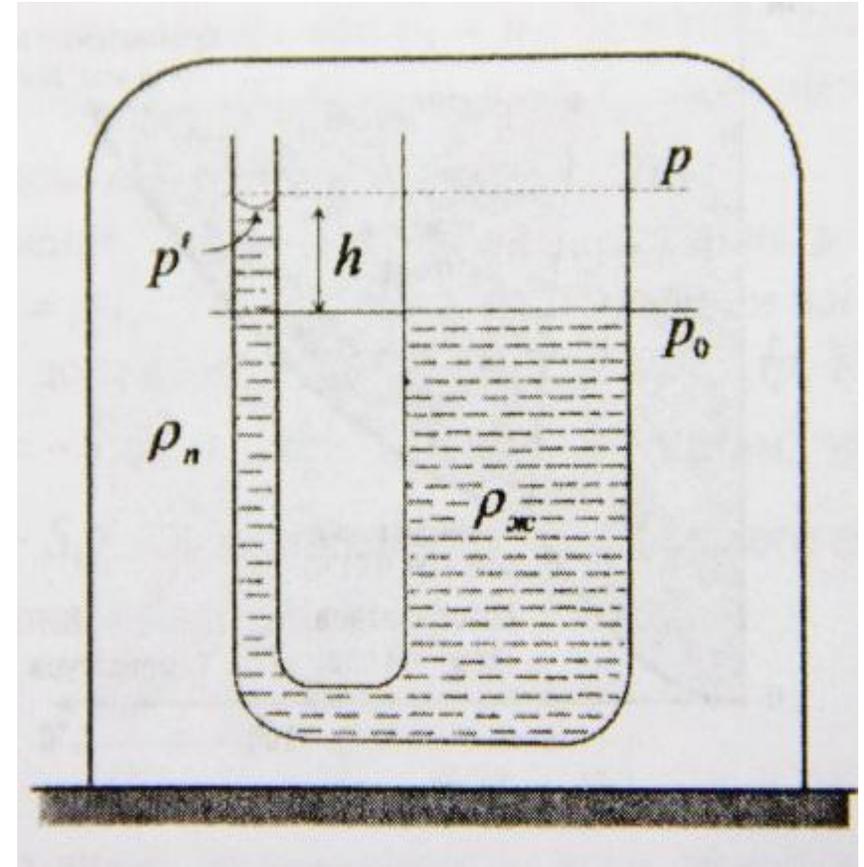
Один из них капилляр, достаточно тонкий, чтобы поверхность мениска считать сферической. Второй, наоборот, достаточно широкий, чтобы пренебречь подъемом жидкости за счет капиллярных сил. Пусть жидкость смачивает стенки капилляра, и мениск поднялся на высоту h . Давление пара над поверхностью широкого сообщающегося сосуда P_0 связано с давлением пара P на высоте h соотношением

$$P = P_0 - \rho_{\text{п}} gh,$$

где $\rho_{\text{п}}$ – плотность насыщенного пара. При этом мы пренебрегли изменением плотности

пара с высотой. Введя вместо плотности удельный объем пара $v_{\text{п}} = \frac{1}{\rho_{\text{п}}}$ получим

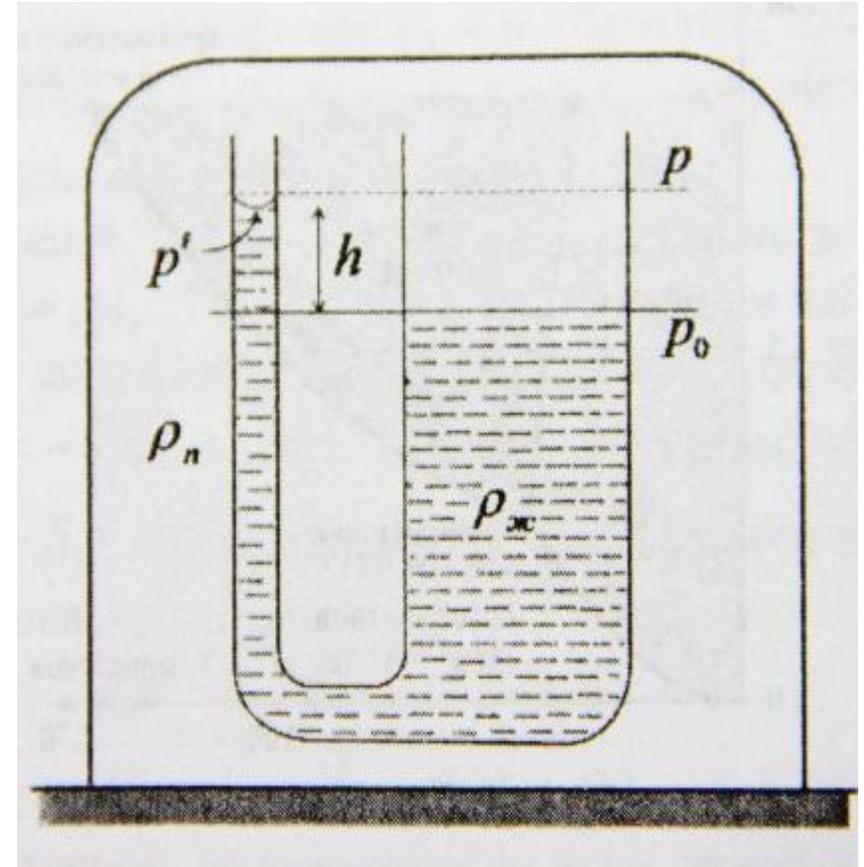
$$P = P_0 - \frac{gh}{v_{\text{п}}}.$$



Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности

- Остается найти величину h . Обозначим через P' давление внутри капилляра на уровне, совпадающем с уровнем жидкости в капилляре. Тогда $P_0 - P' = \rho_{\text{ж}}gh = gh/v_{\text{ж}}$, где $\rho_{\text{ж}}$ и $v_{\text{ж}}$ – плотность и удельный объем жидкости. По формуле Лапласа $P' - P = \frac{2\sigma}{r}$, где r – радиус кривизны сферической поверхности мениска. Радиус считается положительным для выпуклой и отрицательным для вогнутой поверхности. В нашем примере радиус отрицательный. Исключая P' , получим

- $gh = v_{\text{ж}} \left(P_0 - P - \frac{2\sigma}{r} \right)$.

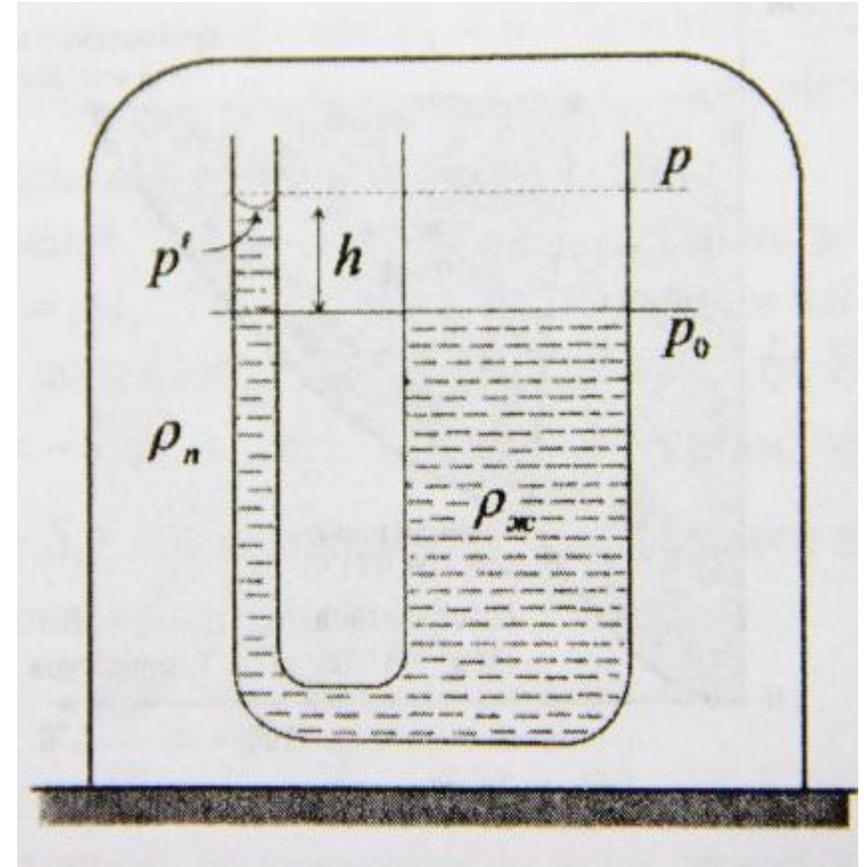


Зависимость давления насыщенного пара от кривизны поверхности

- Тогда получим

$$P = P_0 + \frac{2\sigma v_{\text{ж}}}{(v_{\text{п}} - v_{\text{ж}})r}$$

- Эта формула называется формулой Вильяма Томсона. Из нее видно, что давление насыщенного пара над выпуклой ($r > 0$) поверхностью жидкости больше, чем над плоской, а над вогнутой ($r < 0$) – меньше. По этой причине маленькая капля высыхает в атмосфере насыщенного пара над плоской поверхностью жидкости.



Растворы

- Растворами называют физически однородные смеси двух или нескольких веществ. В растворах смешивание осуществляется на молекулярном уровне. В этом отношении растворы отличаются от механических смесей, в которых перемешаны не молекулы, а макроскопические частицы вещества. Но растворы не являются и просто механическими смесями молекул. По некоторым признакам растворы приближаются к химическим соединениям. Так, при смешении спирта с водой наблюдается уменьшение объема. Растворение обычно сопровождается выделением или поглощением теплоты. При смешении, к примеру, поваренной соли NaCl со снегом образующийся раствор сильно охлаждается (можно добиться снижения температуры до -21°C). От химических соединений растворы отличаются тем, что относительные количества веществ в растворах могут меняться в более или менее широких пределах (в химические соединения вещества входят в строго определенных пропорциях). Если одного вещества в растворе больше, чем других, то оно называется растворителем, а прочие вещества – растворенными веществами. Растворы бывают слабые, или, как называют их еще, разбавленные, когда доля молекул растворенных веществ очень мала, и крепкие, или концентрированные, со значительным содержанием растворенных веществ.

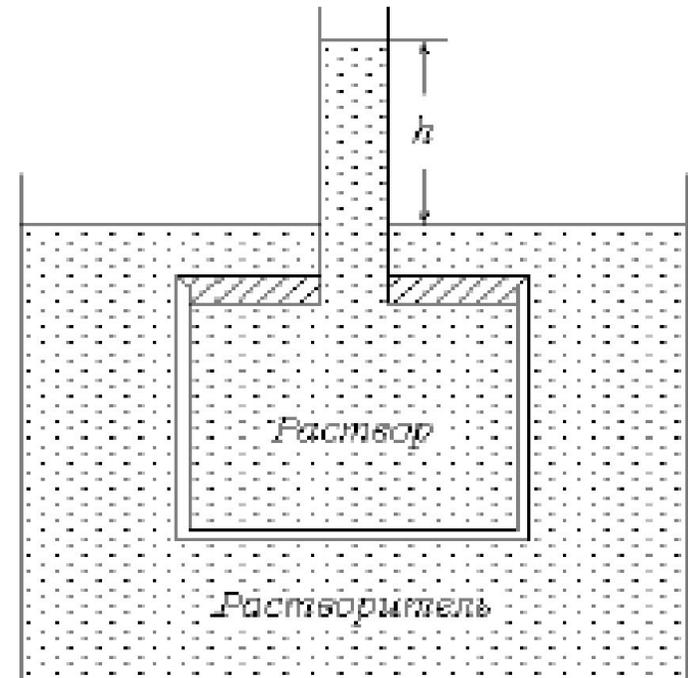
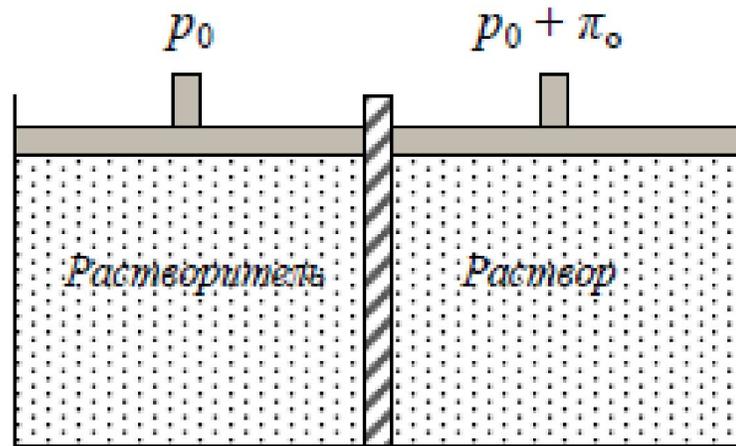
Растворы

- Раствор называется идеальным, если взаимодействия между молекулами растворителя и растворенного вещества, между молекулами растворенного вещества и между молекулами растворителя близки или одинаковы. Образование идеального раствора не сопровождается химическим взаимодействием, изменением объема и тепловым эффектом. Некоторые реальные растворы действительно обладают такими свойствами – например, метиловый спирт в этиловом спирте, бензол в толуоле. По некоторым признакам идеальными растворами могут считаться и любые слабые растворы. Если два раствора различной концентрации отделены один от другого пористой перегородкой, через которую могут проходить как молекулы растворителя, так и молекулы растворенного вещества, то начнется переход молекул из одного раствора в другой. Такой переход будет наблюдаться, пока концентрации обоих растворов не сравняются.

Осмоз и осмотическое давление

- Существуют, однако, перегородки, проницаемые для молекул растворителя и непроницаемые для молекул растворенного вещества. Они называются полупроницаемыми. В живой природе такие перегородки имеют огромное значение, ими являются мембраны и оболочки клеток, и свойство их полупроницаемости играет фундаментальную роль в регулировании происходящих в клетках биохимических процессов. Есть и искусственные полупроницаемые перегородки, которые можно приготовить физико-химическим способами. Это, например, пленки из железисто-синеродистой меди $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$.
- Когда раствор отделен от растворителя полупроницаемой перегородкой, то возникает явление, называемое осмосом. Для его наблюдения возможны два типа опытов, показанные на рисунках.

Осмоз и осмотическое давление



Осмос и осмотическое давление

- Существование осмотического давления объясняется следующим образом. Так как растворитель может свободно проходить через полупроницаемую перегородку, то в состоянии равновесия число молекул растворителя, переходящих за единицу времени через перегородку с обеих сторон, должно быть одинаково. В жидкости это число в условиях равенства температур определяется давлением, так как из-за высокой плотности имеет место просто гидродинамическое течение через поры. Но так как в растворе из-за наличия растворенного вещества концентрация растворителя несколько понижена, то понижено и парциальное его давление, и число молекул из раствора в чистый растворитель при одинаковых давлениях в обоих сосудах переходило бы несколько меньше. Чтобы скомпенсировать данное понижение давления в растворе, необходимо развитие в нем некоторого добавочного давления. Это добавочное давление и есть осмотическое давление.

Осмоз и осмотическое давление

- Для слабых растворов осмотическое давление можно найти, исходя из того, что избыточное давление чистого растворителя в равновесии должно быть равно давлению, создаваемому молекулами растворенного вещества. Последнее можно определить, пользуясь аналогией с идеальным газом. Поскольку относительное число молекул растворенного вещества мало, то они окружены в основном молекулами растворителя, т. е. находятся в однородных условиях и движутся подобно молекулам газа хаотически. Энергия их взаимодействия между собой пренебрежимо мала. В этих условиях опыт показывает, что растворенное вещество оказывает давление на стенки сосуда подобно идеальному газу:

$$\bullet \pi_0 = N(\nu) \frac{kT}{V} = \frac{\nu RT}{V},$$

- где $N(\nu)$ – число молекул растворенного вещества в объеме раствора V . Этот закон был установлен Вант Гоффом.

Осмоз и осмотическое давление

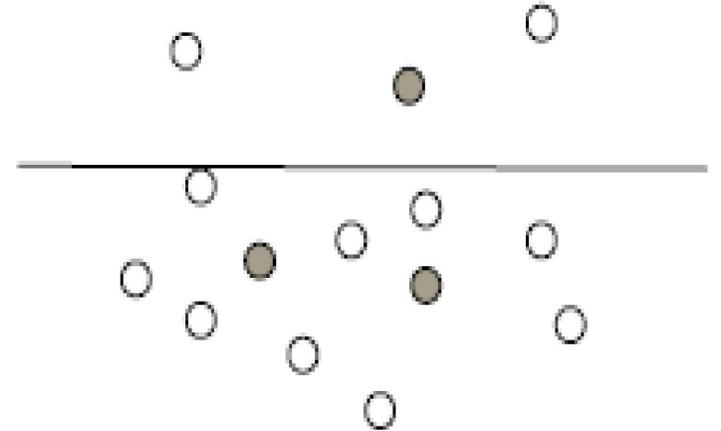
- Молекулярная природа явления осмоса до сих пор является дискуссионной. Скорее всего, это явление связано с тем, что молекулы растворенного вещества препятствуют молекулам растворителя подходить к порам в перегородке со стороны раствора (как бы на какое-то время затыкают эти поры), со стороны же чистого растворителя таких препятствий они не создают. То есть молекулы растворенного вещества молекулы растворенного вещества служат чем-то вроде одностороннего клапана. При такой интерпретации становится понятно, что часто фигурирующее в литературе представление о том, что осмотическое давление создается растворенным веществом, вообще говоря, с физической точки зрения неправильно. Но, тем не менее, такое представление не приводит к каким-либо ошибкам в расчетах и может рассматриваться просто как мнемоническое правило, позволяющее определять, где выше давление – а растворе или растворителе.

Осмоз и осмотическое давление

- Осмос играет важную роль в жизнедеятельности животных и растений. Перегородки, ограничивающие содержимое растительных и животных клеток, являются полупроницаемыми. Омывающие их жидкости – кровь и лимфа в организмах животных, соки в растениях – осуществляют обмен веществ. Сама кровь состоит из жидкой составляющей – плазмы крови и клеток крови (эритроцитов, лейкоцитов и тромбоцитов) Величина осмотического давления для клеток крови человека составляет 7,6 – 7,9 атм. Осмотическое давление в клетках растений достигает величины 5 - 20 атм. Благодаря явлению осмоса вода из почвы может поступать на большую высоту по стволам деревьев. Из-за осмоса при помещении семян в воду происходит их набухание и разрыв оболочки, что предшествует их последующему превращению в растение. При обезвоживании организма происходит падение осмотического давления в клетках, что приводит к их коллапсу. Для растений это явление наблюдается визуально как их увядание. С другой стороны, недостаток соли в организме может привести к набуханию и разрыву клеток (осмотический шок). Явление осмоса очень важно для медицины – оно учитывается при введении лекарств в кровь, используется при лечении заболеваний кожи и др.

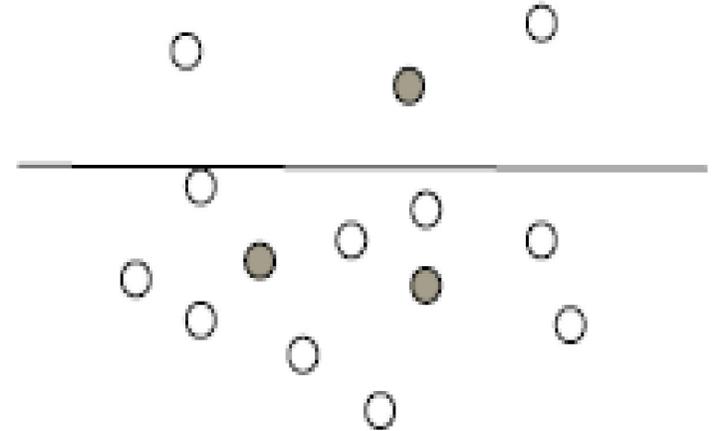
Законы Генри и Рауля

- Пусть имеется газ, находящийся в равновесии со своим жидким растворителем.
- В равновесии имеет место баланс между молекулами газа, переходящими в раствор и молекулами, возвращающимися обратно в газовую фазу. Очевидно, что число молекул, переходящих в раствор, пропорционально числу ударов молекул о поверхность, т.е. давлению газа. Для слабых растворов верно также, что число возвращающихся молекул пропорционально концентрации растворенного газа.



Законы Генри и Рауля

- Если над поверхностью жидкости находится смесь разных газов, то все сказанное верно для каждого газа по отдельности, если иметь в виду парциальное давление каждого газа. Это утверждение составляет содержание так называемого закона Генри: *«при неизменной температуре растворимость газа пропорциональна его парциальному давлению над раствором»*. Закон Генри применим только для слабых растворов и при отсутствии химического взаимодействия молекул газа и растворителя (идеальных растворов).

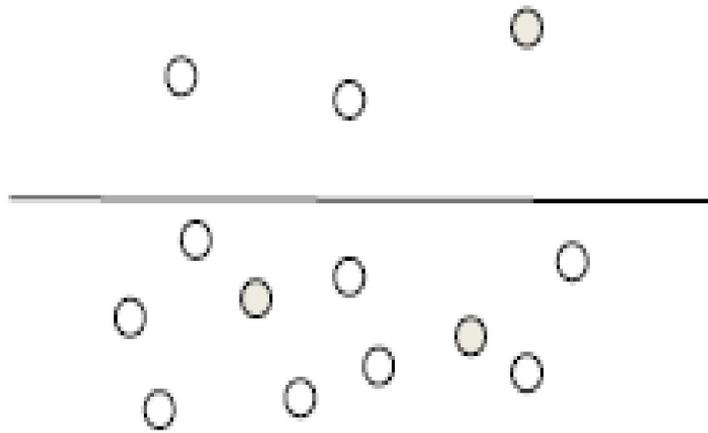


Законы Генри и Рауля

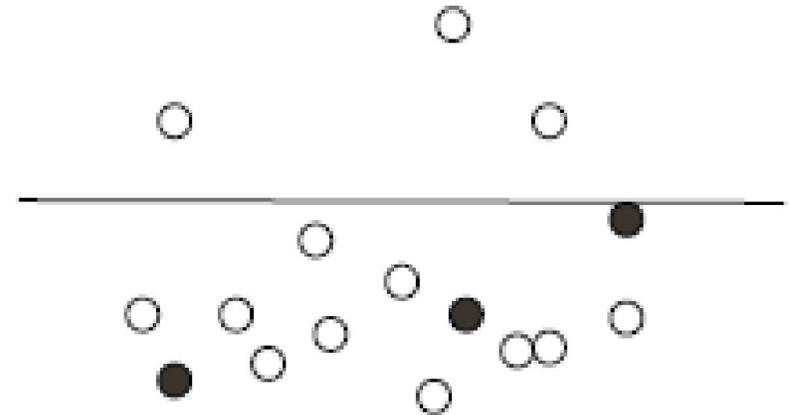
- Если в жидкости растворено нелетучее вещество, то при одной и той же температуре давление насыщенного пара над раствором будет меньше, чем над растворителем. Понять это и определить количественно понижение давления можно из простых молекулярно-кинетических соображений.

Законы Генри и Рауля

Растворитель



Раствор



Законы Генри и Рауля

- Растворенное вещество занимает часть поверхностного слоя жидкости, препятствуя молекулам растворителя переходить в газовую фазу. Можно полагать, что понижение из-за этого давления пара будет пропорционально мольной доле растворенного вещества. Обозначим через p_0 давление насыщенного пара над поверхностью растворителя, а через p – давление над поверхностью раствора, через ν' и ν мольные доли молекул растворенного вещества и растворителя в единице объема раствора.

Законы Генри и Рауля

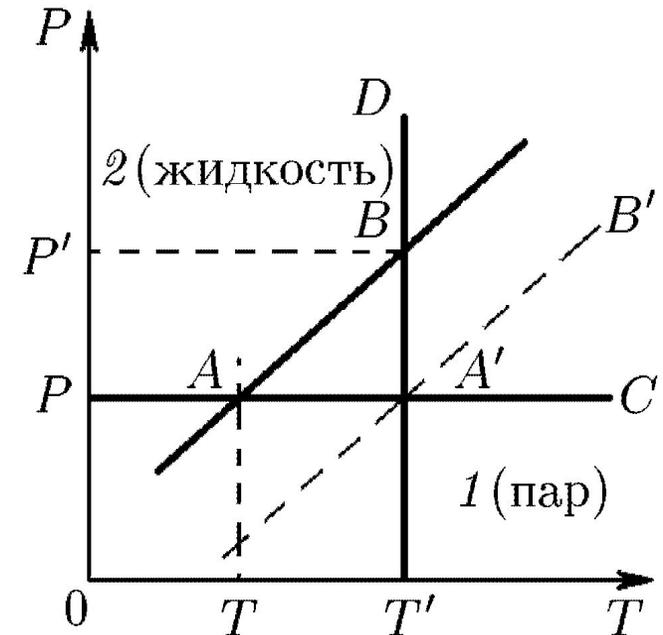
- Тогда указанная пропорциональность позволяет утверждать, что
-

$$\bullet \frac{P_0 - P}{P_0} = \frac{v'}{v}.$$

- 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.*

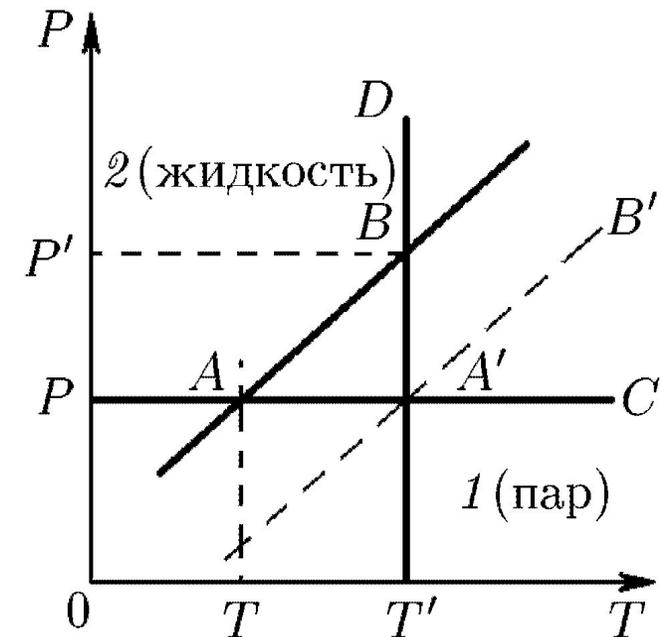
Температура кипения раствора

- Из этого закона следует, что при одном и том же давлении температура кипения раствора T' выше температуры кипения чистого растворителя T . Для доказательства этого положения построим кривые равновесия раствора и растворителя с паром растворителя.



Температура кипения раствора

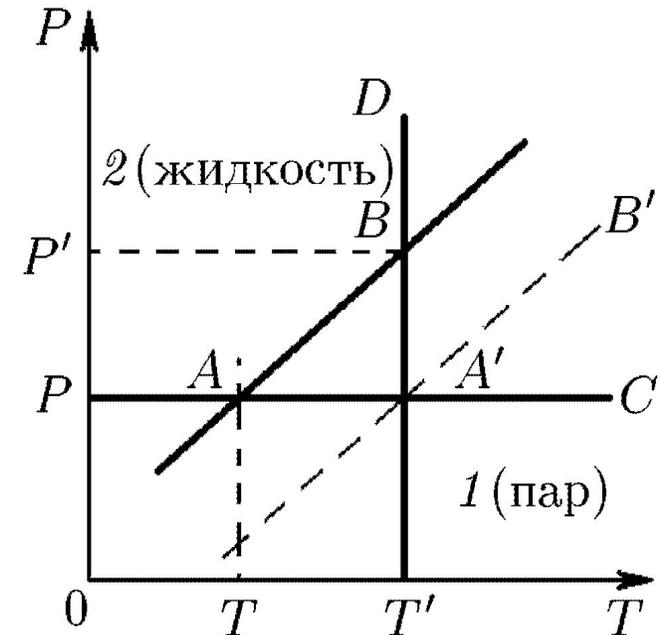
- Пусть AB — кривая испарения чистого растворителя.
- Кривая испарения $A'B'$ для насыщенного раствора нелетучего вещества должна идти ниже, так как давление насыщенного пара над раствором ниже, чем над чистым растворителем. Пусть P означает внешнее давление. Поддерживая его постоянным, будем нагревать 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.



Температура кипения раствора

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

$$\frac{P' - P}{P} = \frac{\nu'}{\nu}$$

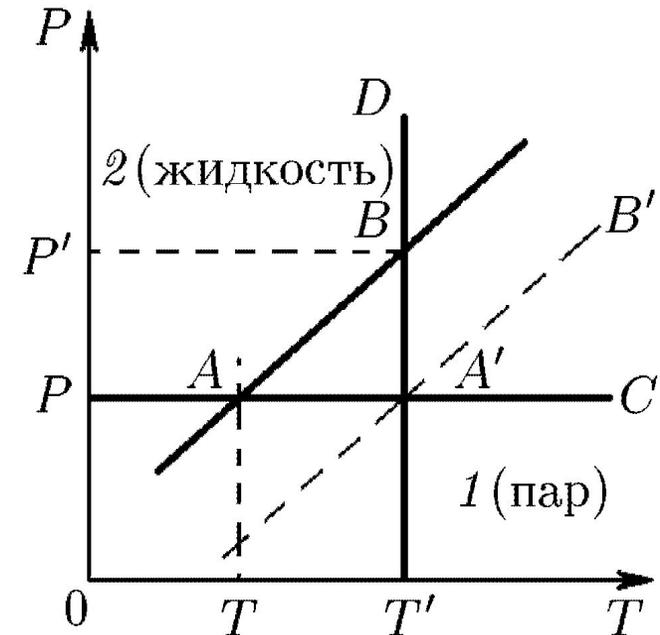


Температура кипения раствора

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

$$\frac{P' - P}{T' - T} = \frac{q}{Tv_{\text{п}}} = \frac{q\mu P}{RT^2},$$

- где q – удельная теплота испарения, а μ – молярная масса растворителя.



Температура кипения раствора

Почленным делением находим

$$\frac{T' - T}{P'} = \frac{v' RT^2}{v \mu q P'}$$

или, пренебрегая различием P и P'

$$T' - T = \frac{v' RT^2}{v \mu q}$$

Таким образом, мы показали, что *при одном и том же давлении температура кипения раствора T' выше температуры кипения чистого растворителя T .*

Аналогичным способом можно показать, что *температура замерзания раствора нелетучего вещества T' ниже температуры замерзания чистого растворителя T .*

До следующей лекции

