

## Къ теоріи осмотическаго давленія.

А. П. Грузинцева.

Лѣтъ десять тому назадъ (1885 г.) голландскій ученый Вантгоффъ, изучая растворы, предложилъ очень остроумную и плодотворную по своимъ послѣдствіямъ теорію ихъ. Онъ *предположилъ*, что частицы твердаго тѣла, раствореннаго въ жидкости, распространены въ ней подобно частицамъ газа, заключеннаго въ нѣкоторой оболочкѣ. Подобно этимъ послѣднимъ частицы раствореннаго тѣла производятъ на оболочку, ихъ заключающую, нѣкоторое давленіе, называемое *осмотическимъ* и это давленіе, согласно предложенію Вантгоффа, связано съ объемомъ жидкости, въ которой растворено тѣло, соотношеніемъ тождественнымъ съ законами Бойля и Гей-Люссака для газовъ, а именно, если  $p$  будетъ осмотическое давленіе,  $s$  удѣльный объемъ раствора и  $T$  абсолютная температура его, то

$$ps = RT, \dots \dots \dots (1)$$

гдѣ  $R$  нѣкоторое постоянное для даннаго раствора.

Явленіе осмотическаго давленія было извѣстно задолго до Вантгоффа (Траубе въ 1867 и въ особенности Пфефферъ въ 1878 г. наблюдали и изслѣдовали его), но Вантгоффу принадлежитъ честь установленія связи между осмотическимъ давленіемъ и температурой, а такъ же и степенью концентраціи раствора. Онъ даже сдѣлалъ попытку (въ 1887 году) дать теорію осмотическаго давленія, исходя изъ принциповъ термодинамики, и получилъ соотношеніе (1) въ частной формѣ:

$$\frac{\partial p}{\partial T} = \frac{p}{T} \dots \dots \dots (2)$$

при

$$s = \text{const.}$$

и для очень слабыхъ растворовъ.

Затѣмъ, сравнивая наблюдаемыя осмотическія давленія съ концентраціей раствора, онъ нашель, что осмотическое давленіе пропорціонально концентраціи, т. е.

$$p = kz, \quad . . . . . (3)$$

если  $z$  будетъ концентрація, т. е. отношеніе массы раствореннаго вещества къ массѣ раствора.

Въ томъ же году (1887), когда Вантгоффъ далъ свою теорію осмотическаго давленія, французскій физикъ Дюгемъ (Duhem) опубликовалъ двѣ работы, въ которыхъ онъ излагаетъ теорію растворовъ при помощи принциповъ термодинамики, не прибѣгая къ какимъ-либо особымъ ограниченіямъ; но, къ удивленію, точное примѣненіе термодинамики къ рѣшенію поставленнаго вопроса привело Дюгема къ такимъ общимъ уравненіямъ, изъ которыхъ для очень слабыхъ растворовъ *не получалось* уравненіе (2), а слѣдовательно и (1), хотя нѣкоторыя другія слѣдствія, какъ первое приближеніе, оказывались такими же, какъ и указанныя Вантгоффомъ (а именно, свойства такъ называемыхъ изотоническихъ растворовъ въ отношеніи упругости паровъ изъ нихъ и температуръ затвердѣванія). Причина такого разногласія оставалась невыясненной. Не смотря на то, что Дюгемъ, послѣ основательныхъ возраженій, сдѣланныхъ Вантгоффомъ на его первую работу, передѣлалъ свою теорію, согласно указаніямъ Вантгоффа, въ результатѣ получилось тоже заключеніе.

Размышляя о причинахъ такого разногласія, я нашель ее, какъ мнѣ кажется, въ одномъ обстоятельствѣ, состоящемъ въ томъ, что Дюгемъ\*), вмѣсто вводимой имъ въ теорію удѣльной теплоты разведенія раствора, долженъ былъ бы взять теплоту растворенія; тогда изъ его теоріи прямо будетъ вытекать уравненіе (1), какъ только мы предположимъ, что растворъ—слабой концентраціи.

Далѣе, разъ ставъ на критическую точку зрѣнія по отношенію къ теоріи Дюгема, я нашель, что его теорію должно еще измѣнить въ другомъ пунктѣ, хотя *au fond* она остается все таки Дюгемовой.

Изложимъ теперь эту теорію съ достаточной полнотой, чтобы читателю, знакомому съ теоріей Дюгема, возможно было судить о томъ, въ какихъ пунктахъ и какимъ образомъ мы измѣняемъ ее.

Пусть мы имѣемъ сосудъ, раздѣленный полупроницаемой (т. е. проницаемой для растворителя и не проницаемой для раствореннаго твердаго тѣла) перегородкой на двѣ части (1) и (2); пусть въ 1<sup>ой</sup> части будетъ находиться растворитель въ количествѣ  $\mu$  граммъ, а во 2<sup>ой</sup> растворъ, состоящій изъ  $m$  граммъ растворителя и  $m'$  граммъ раство-

\*) Journal de physique, (2), VI, pp. 397—414.

ренного твердаго тѣла; такимъ образомъ, концентрація  $x$  будетъ опредѣляться соотношеніемъ:

$$x = \frac{m'}{m} \dots \dots \dots (a)$$

Здѣсь, слѣдовательно, мы относимъ массу раствореннаго твердаго тѣла къ массѣ растворителя, входящаго въ составъ раствора, а не къ массѣ всего раствора. Пусть, далѣе, абсолютная температура будетъ  $T$ , давленіе въ первой части сосуда  $p_1$ , во второй  $p_2$ . Въ такомъ случаѣ осмотическое давленіе  $p$  будетъ опредѣляться соотношеніемъ:

$$p = p_2 - p_1 \dots \dots \dots (b)$$

Назовемъ внутренніе термодинамическіе потенціалы 1 грамма чистаго растворителя, 1 грамма растворителя раствора и 1 грамма раствореннаго твердаго тѣла символами:

$$F_1(p_1, T), \quad F(x, p_2, T), \quad F'(x, p_2, T),$$

а буквами

$$F_1, \quad F_2$$

внутренніе термодинамическіе потенціалы (свободныя энергіи по Гельмгольцу) 1<sup>ой</sup> и 2<sup>ой</sup> части взятой системы; въ такомъ случаѣ имѣемъ:

$$F_1 = \mu F_1(p_1, T),$$

$$F_2 = mF(x, p_2, T) + m'F'(x, p_2, T),$$

или, вслѣдствіе соотношенія (a):

$$F_2 = mF(x, p_2, T) + mxF'(x, p_2, T) \dots \dots \dots (c)$$

Если затѣмъ

$$v_1, \quad v_2$$

будутъ объемы 1<sup>ой</sup> и 2<sup>ой</sup> части рассматриваемой системы, а

$A$

тепловой эквивалентъ механической работы, то основные принципы термодинамики даютъ для безконечно малаго измѣненія въ состояніи взятой системы слѣдующее уравненіе:

$$dF + Ap_1 dv_1 + Ap_2 dv_2 = 0, \dots \dots \dots (I)$$

гдѣ положено

$$F = F_1 + F_2$$

и всѣ члены выражены въ тепловыхъ единицахъ (граммо-калоріяхъ); приэтомъ имѣемъ:

$$v_1 = \mu s_1, \quad v_2 = (m + m')s = m(1 + x)s, \dots \dots \dots (d)$$

если

$$s_1, \quad s$$

будутъ удѣльные объемы чистаго растворителя и раствора при температурѣ  $T$  и соответственныхъ давленіяхъ  $p_1$  и  $p_2$ .

Пусть изъ первой части сосуда при той же температурѣ и давленіи переходитъ во вторую черезъ проницаемую для растворителя перегородку  $dm$  граммъ его массы; въ такомъ случаѣ получимъ:

$$dF_1 = F_1(p_1, T)d\mu = -F_1(p_1, T)dm,$$

$$dF_2 = \left\{ F(x, p_2, T) - \left[ \frac{\partial F(x, p_2, T)}{\partial x} + x \frac{\partial F'(x, p_2, T)}{\partial x} \right] \right\} dm,$$

ибо при переходѣ  $dm$  растворителя во вторую часть измѣнится и концентрація раствора, причемъ по равенству (а) имѣемъ:

$$\frac{\partial x}{\partial m} = -\frac{x}{m} \dots \dots \dots (e)$$

Затѣмъ равенства (d) даютъ:

$$dv_1 = -s_1 dm, \quad dv_2 = \left[ s - x(1 + x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] dm,$$

ибо удѣльный объемъ есть функція не только  $p_2$  и  $T$ , но и концентраціи раствора  $x$ .

Соединяя найденное, получимъ:

$$dF = \left\{ F(x, p_2, T) - F_1(p_1, T) - x \left[ \frac{\partial F(x, p_2, T)}{\partial x} + x \frac{\partial F'(x, p_2, T)}{\partial x} \right] \right\} dm,$$

$$p_1 dv_1 + p_2 dv_2 = \left[ p_2 s - p_1 s_1 - p_2 x(1 + x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] dm.$$

Такъ-какъ  $F_2$  есть линейная однородная функція  $m$  и  $m'$ , то заключаемъ, что

$$\frac{\partial F(x, p_2, T)}{\partial x} + x \frac{\partial F'(x, p_2, T)}{\partial x} = 0.$$

Подставляя все это въ уравненіе (I), послѣ легкаго преобразованія находимъ:

$$F(x, p_2, T) + Ap_2 \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] = F_1(p_1, T) + Ap_1 s_1 \dots (A)$$

Это и будетъ основнымъ уравненіемъ въ теоріи осмотическаго давленія. Уравненіе (A) можно преобразовать и тогда оно получитъ простой физическій смыслъ.

Пусть

$$\Phi_1(p_1, T)$$

будетъ термодинамическій потенціалъ при постоянномъ давленіи 1 грамма чистаго растворителя въ 1<sup>ой</sup> части сосуда при температурѣ  $T$  и давленіи  $p_1$ ; тогда по опредѣленію потенціала имѣемъ:

$$F_1(p_1, T) + Ap_1 s_1 = \Phi_1(p_1, T) \dots \dots \dots (f)$$

Далѣе, пусть

$$\Phi_2(x, p_2, T)$$

будетъ термодинамическій потенціалъ при постоянномъ давленіи 1 грамма раствора во 2<sup>ой</sup> части сосуда; въ такомъ случаѣ по опредѣленію потенціала имѣемъ:

$$\Phi_2(x, p_2, T) = mF(x, p_2, T) + mx F'(x, p_2, T) + Ap_2 ms(1+x)$$

и, если

$$\Phi(x_1, p_2, T)$$

будетъ термодинамическій потенціалъ при постоянномъ давленіи 1 грамма растворителя во 2<sup>ой</sup> части сосуда, то по извѣстному свойству потенціала:

$$\Phi(x, p_2, T) = \frac{\partial \Phi_2(x, p_2, T)}{\partial m};$$

а потому:

$$\Phi(x, p_2, T) = F(x, p_2, T) + Ap_2 \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] \dots (g)$$

Подставляя изъ равенствъ (f) и (g) въ уравненіе (A), находимъ:

$$\Phi(x, p_2, T) = \Phi_1(p, T) \dots \dots \dots (B)$$

Это уравнение дано Дюгемомъ, только при помощи анализа, немного отличающагося отъ нашего.

Физическій смыслъ равенства (B) ясенъ: *осмотическое равновѣсіе наступаетъ тогда, когда равны термодинамическіе потенциалы при постоянномъ давленіи 1 грамма чистаго растворителя и 1 грамма его, входящаго въ составъ раствора при общей температурѣ и соответствующихъ давленіяхъ,*

Теперь, пользуясь равенствомъ (B), мы можемъ составить уравнение, характеризующее самое явленіе растворенія твердаго тѣла въ жидкомъ.

Когда мы переводимъ безконечно-малое количество  $dm$  чистаго растворителя изъ 1<sup>ой</sup> части сосуда во 2<sup>ую</sup>, то въ послѣдней концентрація уменьшится. Чтобы сохранить степень этой концентраціи, мы растворимъ  $dm'$  граммъ твердаго тѣла; на этотъ процессъ пойдетъ

$$Ldm'$$

калорій. При этомъ, такъ-какъ концентрація не должна измѣняться, то для опредѣленія  $dm'$  имѣемъ уравненіе:

$$\frac{m' + dm'}{m + dm} = x,$$

откуда

$$dm' = xdm.$$

Такимъ образомъ,

$$Ldm' = Lx dm$$

будетъ безконечно-малое количество теплоты, приходящееся на массу  $(1 + x)$  граммъ раствора, а слѣдовательно, притокъ теплоты, идущей на раствореніе  $dm'$  граммъ твердаго тѣла, отнесенной къ 1-цѣ массы, будетъ:

$$dQ = \frac{Lx}{1 + x} dm, \dots \dots \dots (h)$$

причемъ  $L$  будетъ теплотой растворенія.

Съ другой стороны, если

$$\Psi(x, p_1, T)$$

будетъ термодинамическій потенциалъ 1 грамма системы при постоянномъ давленіи  $p_1$ , то извѣстная теорема термодинамики даетъ:

$$dQ = dU + Ap_1 dv,$$

причемъ  $U$  будетъ внутренняя энергія системы.

Далѣе извѣстно, что:

$$dU = d\left(\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}\right) - A p_1 dv;$$

слѣдовательно:

$$dQ = d\left(\Psi - T \frac{\partial \Psi}{\partial T}\right).$$

Такъ какъ процессъ изотермическій, то послѣднее равенство можно написать въ такомъ видѣ:

$$dQ = d\Psi - T \frac{\partial}{\partial T} d\Psi. \dots \dots \dots (к)$$

Но по смыслу значенія  $d\Psi$  имѣемъ:

$$d\Psi = [\Phi_1(p_1, T) - \Phi(x, p_1, T)] dm,$$

а потому равенство (к) при помощи (h) обращается въ слѣдующее:

$$\Phi_1(p_1, T) - \Phi(x, p_1, T) - T \frac{\partial}{\partial T} [\Phi_1(p_1, T) - \Phi(x, p_1, T)] = \frac{Lx}{1+x}. \quad (с)$$

Преобразуемъ это равенство.

Подставляя въ него значеніе  $\Phi_1(p_1, T)$  изъ уравненія (В), получаемъ:

$$\frac{1}{T} [\Phi(x, p_2, T) - \Phi(x, p_1, T)] - \frac{\partial}{\partial T} [\Phi(x, p_2, T) - \Phi(x, p_1, T)] = \frac{Lx}{T(1+x)}$$

или:

$$\frac{Lx}{T(1+x)} = \int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{\Phi(x, P, T)}{T} - \frac{\partial \Phi(x, P, T)}{\partial T} \right] dP, \dots \dots (1)$$

причемъ переменная интегрированія обозначена буквой  $P$ .

Но извѣстно, что вообще:

$$\frac{\partial \Phi(x, P, T)}{\partial T} = Av,$$

гдѣ

$$v = \frac{v_2}{m},$$

а потому при помощи (g):

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{\Phi(x, P, T)}{T} \right] dP = \frac{Ap}{T} \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right],$$

$$\int_{p_1}^{p_2} \frac{\partial}{\partial P} \left[ \frac{\partial \Phi(x, P, T)}{\partial T} \right] dP = A \frac{\partial}{\partial T} \int_{p_1}^{p_2} v dP = Ap \frac{\partial}{\partial T} \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right],$$

если пренебрежемъ измѣненіемъ объема отъ давленія, что для жидкостей вполне позволительно.

Итакъ, равенство (1) обращается въ слѣдующее:

$$\frac{Ap}{T} \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] - Ap \frac{\partial}{\partial T} \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] = \frac{Lx}{T(1+x)}. \quad (D)$$

Подобное уравненіе получилъ и Дюгемъ, но съ той существенной разницей, что у него въ правой части входитъ выраженіе

$$\frac{L}{T};$$

причемъ у него  $L$  есть теплота разведенія раствора, а не теплота растворенія, и кромѣ того не входитъ концентрація.

Составимъ теперь другое выраженіе для  $L$ ; иными словами, составимъ другое соотношеніе между  $p$ ,  $s$  и  $T$ . Для этой цѣли воспользуемся общимъ уравненіемъ Томсона (Клапейрона), которое имѣетъ мѣсто при всякомъ термическомъ обратимомъ процессѣ, съ каковымъ мы и имѣемъ здѣсь дѣло.

Это уравненіе имѣетъ видъ:

$$l = AT \frac{\partial p}{\partial T}, \dots \dots \dots (m)$$

гдѣ  $l$  есть скрытая теплота увеличенія единицы объема тѣла при постоянной температурѣ, — въ нашемъ случаѣ взятаго нами раствора. Равенство

$$dv_2 = \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] dm$$

и равенство (h) даютъ:

$$l = \frac{dQ}{dv_2} = \frac{Lx}{\left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] (1+x)}.$$

Подставляя въ (m), находимъ:

$$A \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] \frac{\partial p}{\partial T} = \frac{Lx}{T(1+x)} \dots \dots \dots (E)$$



Этимъ уравненіемъ Дюгемъ совсѣмъ не пользуется.

Къ тому же уравненію мы придемъ и въ томъ случаѣ, если воспользуемся съ нашей точки зрѣнія приѣмомъ Дюгема.

Дѣйствительно, дифференцируя по  $T$  уравненіе (B) и считая при этомъ  $p_2$  функціей  $T$ , а  $p_1$  отъ температуры независимымъ, получаемъ:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_2} \frac{\partial p_2}{\partial T} + \frac{\partial \Phi}{\partial T} = \frac{\partial \Phi_1}{\partial T}; \dots \dots \dots (n)$$

но по равенству (g) имѣемъ:

$$\frac{\partial \Phi}{\partial p_2} = A \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right];$$

кромѣ того, называя  $S_1$  и  $S_2$  энтропіи растворителя и раствора, отнесенныя къ 1 грамму массы, по извѣстнымъ соотношеніямъ термодинамики имѣемъ:

$$\frac{\partial \Phi_1}{\partial T} = -S_1, \quad \frac{\partial \Phi}{\partial T} = -S_2;$$

да еще по равенству (b) находимъ:

$$\frac{\partial p_2}{\partial T} = \frac{\partial p}{\partial T};$$

подставляя все это въ равенство (n), получаемъ:

$$A \left[ s - x(1+x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] \frac{\partial p}{\partial T} = S_2 - S_1; \dots \dots \dots (p)$$

но, вообще для всей взятой системы:

$$dS = \frac{dQ}{T}.$$

Отсюда, интегрируя отъ состоянія системы въ видѣ чистаго растворителя до состоянія ея въ видѣ раствора концентраціи  $x$ , находимъ:

$$S_2 - S_1 = \frac{1}{T} \int dQ. \dots \dots \dots (q)$$

Здѣсь

$$\int dQ$$

есть то количество теплоты, которое идетъ на процессъ растворенія, т. е.

$$\frac{Lx}{1+x}$$

калорій; а потому равенство (p) обращается въ (E).

Теперь, соединяя уравнения (D) и (E) и полагая на время

$$s - x(1 + x) \frac{\partial s}{\partial x} = \sigma,$$

получаемъ послѣ очевиднаго преобразованія:

$$\frac{\partial(p\sigma)}{\partial T} - \frac{p\sigma}{T} = 0 \dots \dots \dots (II)$$

Это и есть окончательное уравненіе для осмотического давленія, связывающее это послѣднее съ объемомъ и температурой. Интегрируя его, получаемъ, по подстановкѣ значенія  $\sigma$ :

$$p \left[ s - x(1 + x) \frac{\partial s}{\partial x} \right] = RT, \dots \dots \dots (III)$$

при чемъ  $R$  есть постоянное интегрированія.

Уравненіе (II) при

$$\sigma = \text{const.}$$

даетъ равенство (2) Вантгоффа, а уравненіе (III) при очень маломъ  $x$ , т. е. для растворовъ слабой концентраціи, обращается въ уравненіе (1).

Итакъ, надлежащее примѣненіе принциповъ термодинамики къ физической теоріи растворовъ съ точки зрѣнія Вантгоффа даетъ результаты согласные съ опытомъ.

Уравненіе (III), полученное мной изъ анализа болѣе точнаго, чѣмъ анализъ Дюгема, должно служить основаніемъ физической теоріи растворовъ; мы изъ него можемъ извлечь полезныя слѣдствія. Точно также равенства (D) или (E) при помощи (III) дадутъ возможность связать теплоту растворенія съ элементами осмотического давленія.

Такъ, исключая изъ равенствъ (E) и (III) величину объема

$$s - x(1 + x) \frac{\partial s}{\partial x},$$

получаемъ соотношеніе для теплоты растворенія:

$$\frac{\partial lgp}{\partial T} = \frac{Lx}{ART^2(1 + x)}, \dots \dots \dots (IV)$$

которое отличается отъ обыкновенно употребляемаго только формой \*).

Но разработку этихъ вопросовъ мы сдѣлаемъ предметомъ нашего послѣдующаго сообщенія.

8 апрѣля 1894 г.

\*) См., напр., статью Dieterici, Wied. An. (45), 209.