

15 РІДИНИ

§ 15.1. Будова рідин

Більшість речовин за певних умов можуть знаходитися в рідкому стані, який є проміжним між твердим і газоподібним. Рідина володіє деякими властивостями, які притаманні твердим тілам і газам. Наприклад, рідині, як і твердому тілу, притаманні певний об'єм, поверхня розділу, міцність на розрив, але подібно до газу, рідина не зберігає форми, а приймає форму посудини, в якій вона знаходиться. Для рідини характерні особливі властивості – **плинність і пружність**.

Рідкий стан речовини обумовлений особливим характером розміщення частинок і зв'язків між ними. На рис 15.1 показано розміщення частинок в твердому тілі (а) і в рідині (б). В рідинах частинки знаходяться на відстані того ж порядку, що і розміри самих частинок, і дотикаються одна з одною.

Однак, закономірне розміщення сусідніх частинок спостерігається тільки в безпосередній

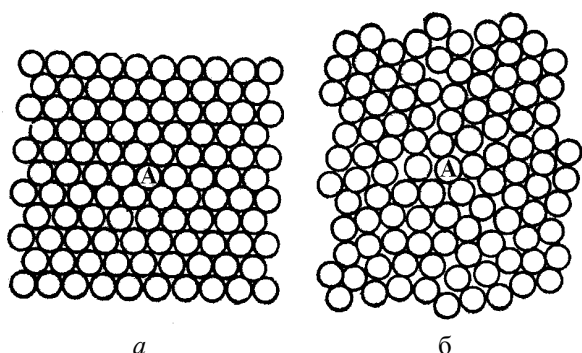


Рис. 15.1

близькості до даної частинки (рис. 15.1, б). При віддаленні від розглядуваної частинки уже на відстані порядку 10 атомних відстаней закономірне розміщення частинок порушується.

Отже, рідина характеризується закономірним (впорядкованим) розміщенням частинок в невеликих об'ємах (так званий “**ближній порядок**”) і неупорядкованим – у всьому об'ємі (так званий “**далекий порядок**”). Однак, зауважимо, що чим вища температура, тим менші розміри об'ємів,

де спостерігається “ближній порядок”. Фізичні властивості більшості рідин просторово однакові.

Внаслідок теплового руху молекули рідини можуть спонтанно переходити з одного рівноважного положення в інше, в результаті чого відбувається перемішування молекул. Такі рухи молекул призводять до високої дифузійної здатності рідини, а також зумовлюють їх текучість.

Для рідин, на відміну від газів, характерним є мала стисливість, тобто вони мають певний власний об'єм. Іншою властивістю, яка характеризує теплові властивості рідини, є їх **теплове розширення**. Більшість рідин при нагріванні розширюються. Це також є наслідком теплового руху молекул. Є правда і винятки. Вода, наприклад, при нагріванні в інтервалі 0 – 4 °С зменшується в об'ємі.

Теплоємність рідин за своїм значенням ближче до теплоємності твердих тіл, ніж до газів. Для рідин $C_p - C_v \neq R$. Інші властивості рідин також пояснюються їх структурними особливостями.

§ 15.2. Поверхнева енергія. Поверхневий натяг

Рідкий стан виникає за умови, що потенціальна енергія притягання молекул за абсолютним значенням більша за їх кінетичну енергію. Молекула в середині рідини знаходиться

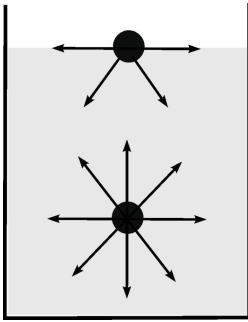


Рис. 15.2

в рівновазі, оскільки між молекулами всередині рідини діють однакові сили у всіх напрямках (рис. 15.2). Молекули поверхневого шару рідини знаходяться дещо в інших умовах ніж ті, що в середині рідини. Вони мають близьких сусідів в рідині лише з одного боку. З другого боку молекули поверхневого шару знаходяться в безпосередній близькості з молекулами газоподібного стану (наприклад, повітря). Тому рівнодійна всіх сил, які діють на них, напрямлена всередину рідини (рис. 15.2). Будь-яка молекула, яка знаходиться на поверхні або поблизу неї, має додаткову потенціальну енергію, в порівнянні з молекулами всередині рідини. Для того, щоб збільшити поверхню рідини, необхідно певну кількість молекул із середині рідини підняти на її поверхню. Для цього потрібно виконати роботу, яка чисельно дорівнює зміні потенціальної енергії молекул, піднятих на поверхню рідини. Ця енергія пропорційна зміні площі поверхні ΔS і називається **вільною поверхневою енергією**:

$$\Delta W_n = -\Delta A = \sigma \Delta S, \quad (15.1)$$

де ΔA – робота, затрачена на підняття молекул з середині рідини на її поверхню, σ – коефіцієнт поверхневого натягу. Цей коефіцієнт ще називають **питомою густиною вільної поверхневої енергії**.

Отже, особливістю рідини є те, що молекули її поверхневого шару характеризуються надлишком енергії. Але відомо, що система старасться досягнути стану з найменшою енергією. Тільки стан з найменшою вільною енергією є стійким (рівноважним). Це означає, що рідина в рівновазі повинна мати мінімальну поверхню і поверхня старасться зменшитися. Завдяки цьому вздовж поверхні рідини діють сили, які називаються **силами поверхневого натягу**. Ці сили напрямлені по дотичних до поверхні рідини.

Завдяки поверхневому натягу будь-який об'єм рідини прагне зменшити площу поверхні, зменшуючи таким чином і потенціальну енергію. Поверхневий натяг – одна із пружних сил.

Прикладом прояву сил поверхневого натягу є майже сферична форма дощової краплі.

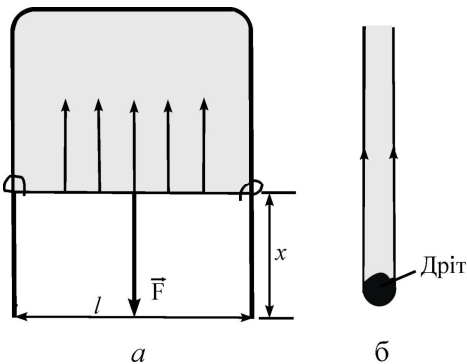


Рис. 15.3

Поверхня дощової краплі прагне до стану з мінімальною вільною енергією, а це означає – до стану з мінімальною площею поверхні. Для невеликої кількості рідини площа поверхні буде мінімальна у випадку сферичної форми. Щоправда, форма дощової краплі не ідеально сферична, оскільки на неї діє сила ваги і сила опору повітря. Якщо б цими силами можна було знехтувати, то крапля мала б точно форму сфери.

У ртуті поверхневий натяг настільки великий, що невеликі краплі ртуті, що знаходяться на горизонтальній поверхні, практично сферичні.

Наявність поверхневого натягу ефективно можна демонструвати за допомогою мильних плівок. Розглянемо дротяну рамку, одна із сторін якої є рухомою. Зануливши рамку в мильний розчин, рамка покриється мильною плівкою (рис. 15.3, а). Для того, щоб збільши-

ти площу поверхні плівки, із-за наявності поверхневого натягу, до рухомої сторони рамки потрібно прикласти силу \vec{F} . Однак, мильна плівка має дві поверхні (рис. 15.3, б), довжина лінії, на яку діє сила \vec{F} , дорівнює $2l$.

Якщо рухому сторону рамки зсунути на відстань x , то робота, виконана силою \vec{F} , буде дорівнювати

$$\Delta A = Fx. \quad (15.2)$$

Оскільки площа поверхні збільшиться на $\Delta S = 2lx$ (у плівки дві поверхні), то робота на **одиницю площі** дорівнює

$$\frac{\Delta A}{\Delta S} = \frac{Fx}{2lx} = \frac{F}{2l}. \quad (15.3)$$

Далі з (15.1) і (15.3) отримуємо:

$$\boxed{\sigma = \frac{F}{2l}}. \quad (15.4)$$

Отже, коефіцієнт поверхневого натягу чисельно дорівнює силі, віднесеної до одиниці довжини.

Поверхневий натяг залежить від властивостей речовини, з якою контактує поверхня рідини. Це очевидно, оскільки речовина біля поверхні рідини також взаємодіє з молекулами поверхневого шару рідини, змінюючи при цьому сили, які втягують їх всередину рідини. Це означає, що поверхневий натяг змінюється. Тому, коли говорять про поверхневий натяг, необхідно вказати і рідину, про яку йде мова, і речовину, з якою стикається поверхня рідини. У зв'язку з цим коефіцієнт σ позначають двома індексами ($\sigma_{12}, \sigma_{13}, \sigma_{23}, \dots$), які вказують контактуючі середовища.

Коефіцієнт поверхневого натягу вимірюється в Н/м, або в Дж/м².

В таблиці 15.1 наведені значення σ для деяких рідин з вільною поверхнею.

Таблиця 15.1

| Рідина | Температура, °C | σ , Н/м |
|----------------|-----------------|----------------|
| Ацетон | 20 | 0,0237 |
| Бензол | 20 | 0,288 |
| Етиловий спирт | 20 | 0,023 |
| Гліцерин | 20 | 0,0634 |
| Мильний розчин | 20 | 0,025 |
| Кров | 37 | 0,058 |
| Плазма крові | 37 | 0,073 |
| Бензин | 20 | 0,029 |
| Ртуть | 20 | 0,44 |
| Вода | 0 | 0,076 |
| Вода | 20 | 0,073 |
| Вода | 100 | 0,059 |

Слід зауважити, що на поверхневий натяг великий вплив чинить температура. **Підвищення температури зменшує поверхневий натяг.**

Крім того, на поверхневий натяг істотно впливають деякі домішки. Так, мило і пральні порошки зменшують поверхневий натяг води, що істотно полегшує прання. Речовини (домішки), які знижують поверхневий натяг, називають **поверхнево-активними речовинами (ПАР)**.

Завдяки поверхневому натягу деякі комахи можуть вільно ковзати по поверхні рідини.

§ 15.3. Капілярні явища

Як відмічалось вище (§ 15.1), сили притягання діють не тільки між молекулами рідини, але і між молекулами рідини і молекулами тіл (наприклад, стінки посудини), контактуючих з рідиною. Перші називаються силами **когезії**, другі – силами **адгезії**. Сили **когезії** втримують разом однакові молекули, а сили **адгезії** діють між молекулами різних речовин. Якщо на ретельно очищену плоску скляну пластинку вилити трошки води, то вона розтечеться по поверхні пластинки (рис. 15.4). Це свідчить про те, що сили адгезії біль-



Рис. 15.4

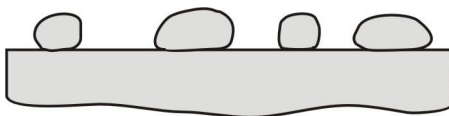


Рис. 15.5

ші, ніж сили когезії. Якщо ж на скляну поверхню вилити ртуть, то вона буде знаходитися на поверхні у вигляді майже сферичних крапель (рис. 15.5). Тут сили когезії більші за сили адгезії. В першому випадку ми говоримо, що вода **змочує** поверхню скла, у другому – **змочування відсутнє**.

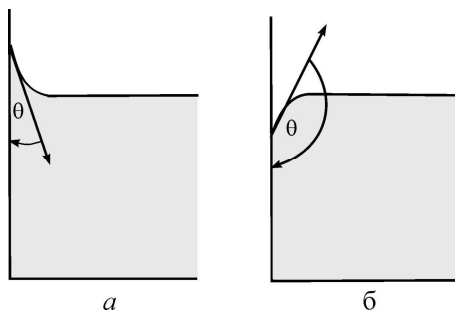


Рис. 15.6

Силами адгезії і когезії пояснюється спостережувана вгнутість поверхні рідини біля стінки посудини. Якщо сили адгезії більші за сили когезії, то поверхня рідини біля стінки посудини вгнута (рис. 15.6, а), тобто рідина біля стінки посудини піднімається вгору. Цей випадок спостерігається, коли в чистій скляній посудині знаходиться вода. Якщо ж сили когезії більші за сили адгезії, то поверхня рідини поблизу стінки посудини буде опуклою (15.6, б), тобто рідина прагне віддалитися від поверхні стінки посудини. Ця ситуація характерна для ртуті в скляній посудині. Вгнута поверхня рідини в циліндричній трубці називається **ме-**

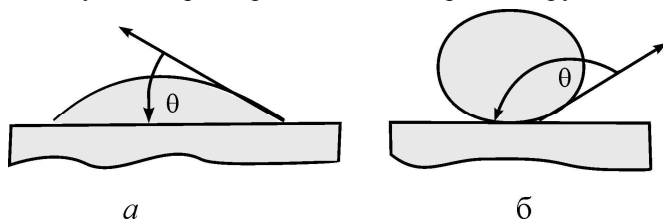


Рис. 15.7

ніском.

Явище змочування описується крайовим кутом змочування θ , утвореним дотичною до поверхні рідини біля її межі з твердим тілом, і твердим тілом (рис. 15.7). Крайовий

кут θ відраховують від дотичної в бік рідини (рис. 15.6 і 15.7). Якщо $\theta < \pi/2$, то має місце явище змочування. При незмочуванні $\theta > \pi/2$.

Знайдемо величину крайового кута змочування. Для цього розглянемо поверхневі сили, які діють на одиницю змоченої довжини в околі точки А (рис. 15.8). Позначимо коефіцієнт поверхневого натягу на межі тверде тіло (1) – газ (3) через σ_{13} , на межі тверде тіло (1) – рідина (2) через σ_{12} , на межі рідина (2) – газ (3) через σ_{23} . Коли встановиться рівноважне положення краплі (після закінчення її розтікання) на поверхні твердого тіла маємо

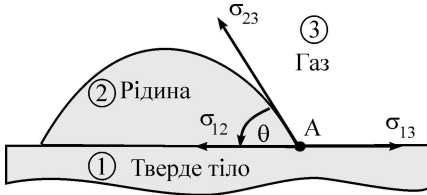


Рис. 15.8

$$\sigma_{12} + \sigma_{23} \cos \theta = \sigma_{13}, \quad (15.5)$$

звідки



$$\cos \theta = \frac{\sigma_{13} - \sigma_{12}}{\sigma_{23}}. \quad (15.6)$$

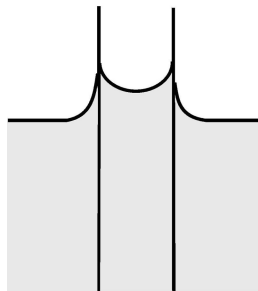
Тут $\sigma_{23} \cos \theta$ – величина проекції σ_{23} на напрямок, що збігається з поверхнею твердого тіла.

Косинус крайового кута є мірою змочування. Його величина залежить від співвідношення сил когезії і адгезії. Значення крайового кута для деяких речовин наведено в таблиці 15.2.

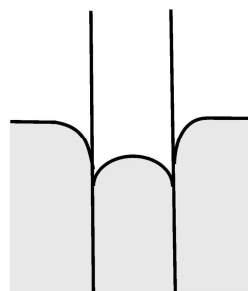
| Таблиця 15.2 | |
|-------------------------------------|-----------------------|
| Речовина | Крайовий кут θ |
| Вода – скло | 0° |
| Органічні рідини (більшість) – скло | 0° |
| Ртуть – скло | 140° |
| Вода – парафін | 107° |
| Гас – скло | 26° |

Якщо трубку малого діаметра помістити в рідину, то ми помітимо, що рідина в трубці підніметься (якщо рідина змочує стінку капіляра) або опуститься (якщо рідина не змочує стінку капіляра) відносно зовнішнього рівня рідини (рис. 15.9). Це явище називають **капілярністю**, а тонкі трубки – **капілярами**.

Знайдемо висоту, на яку піднімається (опускається) в капілярі рідина. На рис. 15.10 показано рідину, яка змочує стінку трубки і



а



б

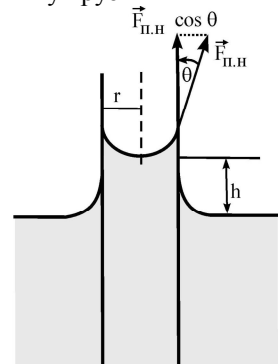


Рис. 15.10

піднімається на висоту h ; крайовий кут дорівнює θ . На стовпчик рідини діють дві сили: гравітаційна сила тяжіння, направлена вниз, і сила поверхневого натягу, направлена вверх.

Ці сили зрівноважуються і рідина знаходиться в рівновазі. Сила поверхневого натягу $\vec{F}_{n.n}$, яка діє на будь-яку невелику частину меніска, направлена вздовж поверхні рідини і утворює кут θ по відношенню до стінки трубки. Вертикальна складова $\vec{F}_{n.n}$ дорівнює $\vec{F}_{n.n} \cos \theta$. Повна сила поверхневого натягу, яка зрів-

новажує гравітаційну силу тяжіння, дорівнює

$$F = \sigma \cos \theta (2\pi r). \quad (15.7)$$

Тут використано формулу (15.4), де $2l = 2\pi r$ – довжина кола меніска.

Гравітаційна сила тяжіння – це вага стовпчика води в капілярі:

$$F_{zp} = mg = V\rho g = (\pi r^2 h)(\rho g), \quad (15.8)$$

де $m = V\rho$ – маса рідини, ρ і V – відповідно її густина і об'єм.

Оскільки $F = F_{zp}$, то прирівнюючи праві частини формул (15.7) і (15.8), отримаємо:

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g r}. \quad (15.9)$$

Для багатьох рідин (наприклад, вода – скло, органічні рідини – скло) крайовий кут θ близький до нуля, і, оскільки $\cos 0^\circ = 1$, формула (15.9) набуде такого вигляду:

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r}. \quad (15.10)$$

Із (15.10) видно, що чим менший радіус капіляра, тим на більшу висоту піднімається рідина.

Зауважимо, що формула (15.9) справедлива і для випадку, коли рідина в капілярі опускається. Оскільки в цьому випадку $\theta > 90^\circ$ і $\cos \theta$ набуває від'ємних значень, а значить h буде також від'ємним.

Приклад 15.1. На яку висоту піднімається вода в скляному капілярі з внутрішнім радіусом $r = 0,12$ мм?

Розв'язок. Для води – скло крайовий кут $\theta = 0^\circ$, $\cos 0^\circ = 1$, тому для знаходження h скористаємось формулою (15.10):

$$h = \frac{2\sigma}{\rho g r} = \frac{2(0,073 \text{ Н / м})}{(10^3 \text{ кг / м}^3)(9,8 \text{ м / с}^2)(12 \cdot 10^{-5} \text{ м})} = 0,124 \text{ м} = 12,4 \text{ см}.$$

Тут $\sigma = 0,073 \text{ Н / м}$ – коефіцієнт поверхневого натягу води при 20°C , взятий із табл.

15.1, $\rho = 10^3 \text{ кг / м}^3$ – густина води, $g = 9,8 \text{ м / с}^2$ – прискорення земного тяжіння.

Приклад 15.2. Скляна трубка з внутрішнім діаметром $d = 0,85$ мм опускається в посудину зі ртуттю. На якій висоті над рівнем ртуті в посудині розміститься рівень ртуті в трубці?

Розв'язок. В цьому випадку скористаємось формулою (15.9):

$$h = \frac{2\sigma \cos \theta}{\rho g d / 2} = \frac{4\sigma \cos \theta}{\rho g d} = \frac{4(0,44 \text{ Н / м})(\cos 140^\circ)}{(1,36 \cdot 10^4 \text{ кг / м}^3)(9,8 \text{ м / с}^2)(0,85 \cdot 10^{-3} \text{ м})} = -0,0119 \text{ м} = -11,9 \text{ мм}.$$

Знак “–” у відповіді означає, що рівень ртуті в трубці буде нижче рівня ртуті в посудині на 11,9 мм (див рис. 15.9, б).

Перепишемо рівняння (15.9) в такому вигляді:

$$h\rho g = \frac{2\sigma}{r} \cos \theta. \quad (15.11)$$

Ліва частина останнього рівняння має розмірність тиску, значить і права частина повинна мати таку ж розмірність. Величина в правій частині рівняння (15.11) називається **капілярним тиском**. Це додатковий тиск ΔP , який створюється силами поверхневого натягу у випадку викривленого меніска. Для випуклого меніска $\Delta P > 0$, для вгнутого меніска $\Delta P < 0$. Це означає, що у випадку випуклого меніска тиск в капілярі більше атмосферного ($P = P_0 + \Delta P$); у випадку вгнутого меніска тиск в капілярі менше атмосферного ($P = P_0 - \Delta P$). Тут P_0 – атмосферний тиск. Отже, якщо рідина (наприклад, вода) в скляному капілярі піднялася на висоту h , то тиск в капілярі з висотою зменшуватиметься і в точці В (рис. 15.11) він буде дорівнювати

$$P = P_0 - \rho g h, \quad \text{або} \quad P = P_0 - \frac{2\sigma}{r} \cos \theta, \quad (15.12)$$

де P_0 тиск в точці А (атмосферний тиск).

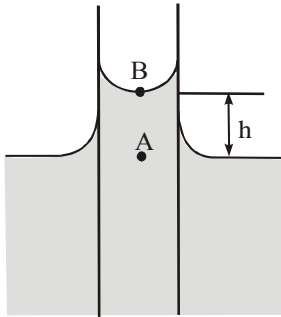


Рис. 15.11

Виходячи із (15.12), можна допустити, що рідина може піднятися на таку висоту, де тиск в капілярі буде рівний нулю, або навіть бути від’ємним. Як це не дивно, але за певних умов в рідині існує від’ємний тиск. Рідина з від’ємним тиском повинна бути “розтягнутою”. В цьому стані рідина подібна до каната, який тягнуть за обидва кінці. Рідина “не рветься” завдяки надзвичайно великим силам когезії між молекулами рідини і адгезії між молекулами рідини і стінками посудини.

Приклад 15.3. Яким повинен бути внутрішній діаметр капілярів ксилеми (система капілярів, якими переносяться розчинені в воді поживні речовини всередині рослин), щоб вода піднімалась на висоту $h = 100 \text{ м}$ по стовбуру тільки за рахунок капілярності.

Розв’язок. Будемо вважати, що крайовий кут $\theta = 0^\circ$. Тоді діаметр капіляра виразимо із формули (15.10):

$$d = \frac{4\sigma}{\rho g h} = \frac{4(0,073 \text{ Н / м})}{(10^3 \text{ кг / м}^3)(9,8 \text{ м / с}^2)(100 \text{ м})} = 2,98 \cdot 10^{-7} \text{ м} = 2,98 \cdot 10^{-4} \text{ мм}$$

Вимірювання радіусів капілярів ксилеми показали, що вони складають 0,01 – 0,3 мм. Розрахунки свідчать, що в найтонших капілярах поверхневий натяг може підняти воду на висоту не більше 1,5 м. Під дією ж атмосферного тиску вода піднімається на висоту 10 м і не більше. Тому підйом води по стволу високого дерева пояснити ні одним, ні іншим явищем не можна. Хоча вказані явища і дають певний вклад в механізм підйому води по стовбуру високого дерева. Сьогодні вважається, що вода по стовбуру високих

дерев піднімається за рахунок сил когезії між молекулами води і від'ємного тиску. Прямі вимірювання тиску в ксилемі показали, що в капілярах тиск дійсно від'ємний і у верхів'ях дерев може досягати -25 атм ($1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$). По мірі випаровування води з листя на місце молекул, які покинули листя, приходять нові, і сили когезії притягають воду знизу вверху.

§ 15.4. Дифузія в рідинах

В § 11.5 ми розглянули дифузію в газах, однак вона має місце і в рідинах, і навіть в твердих тілах. Щоправда, дифузія в рідинах відбувається повільніше ніж в газах. В рідинах, на відміну від газу, молекули рідини знаходяться в певному зв'язку з сусідніми молекулами, тому в рідинах під час дифузії дифундуюча молекула повинна мати надлишок енергії, щоб перебороти дію сусідніх молекул. Особливістю дифузійних процесів є те, що вони характеризуються груповими переходами молекул з одних положень рівноваги в інші. Іншою характерною особливістю дифузії в рідинах є незалежність рухливості молекул рідини від типу хімічного зв'язку. Так, наприклад, в органічних рідинах або розплавлених солях коефіцієнт дифузії за порядком величини становить $\sim 10^9 \text{ м}^2/\text{с}$. Для цих речовин характерні різні типи хімічних зв'язків.

Експериментальні і теоретичні дослідження показали, що коефіцієнт дифузії D прямо пропорційно залежить від температури і обернено пропорційно залежить від в'язкості

Таблиця 15.3

| Дифундуючі молекули | Середовище | m , а. о. м | $D \cdot 10^{-9}$, $\text{м}^2/\text{с}$ |
|---------------------|------------|---------------|---|
|---------------------|------------|---------------|---|

ті середовища та розмірів дифундуючих молекул:

$$D = \frac{kT}{6\pi r\eta}, \quad (15.13)$$

де k – стала Больцмана, r – радіус молекул, η – коефіцієнт в'язкості рідини. Коефіцієнт дифузії дуже чутливий до зміни маси дифундуючих молекул; оскільки маса молекули $m \sim r^3$, а значить $D \sim m^{-1/3}$. Цікавим є і те, що коефіцієнт дифузії залежить від тиску: з підвищенням тиску коефіцієнт дифузії зменшується. Значення D для рідких різних речовин наведені в табл. 15.3 (20°C , 1 атм).

15. Рідини

| | | | |
|-------------------------------|------|---------|--------|
| Вода H_2O | Вода | 18 | 2,0 |
| Кисень O_2 | Вода | 32 | 1,0 |
| Мочевина $CO(NH_2)_2$ | Вода | 60 | 1,1 |
| Глюкоза $C_6H_{12}O_6$ | Вода | 180 | 0,67 |
| Сахароза $C_{12}H_{22}O_{11}$ | Вода | 342 | 0,52 |
| Рибонуклеаза | Вода | 13083 | 0,12 |
| Гемоглобін | Вода | 68000 | 0,069 |
| Уреаза | Вода | 480000 | 0,035 |
| ДНК | Вода | 6000000 | 0,0013 |

Вимірюючи коефіцієнт дифузії окремих видів молекул у воді ($T = \text{const}$), користуючись формулою (15.13), можна розрахувати радіус цих молекул:

$$r = \frac{kT}{6\pi D\eta}. \quad (15.14)$$

Щоправда, формула (15.14) справедлива лише для сферичних молекул. Для всіх інших молекул за допомогою (15.14) можна оцінити лише їх “середні розміри”. Знаючи r , можна розрахувати масу молекули:

$$m = V\rho = \frac{4}{3}\pi r^3\rho, \quad (15.15)$$

де $V = 4\pi r^3/3$ – об’єм молекули. Однак, коли великі біологічні молекули попадають у воду, то за рахунок прилипання до них молекул води їх маса зростає в 1,5 рази. Тому справжня маса молекули дорівнює

$$m_{\text{випр}} = \frac{m}{1,5}.$$

Тут $m_{\text{випр}}$ – виправлена маса молекули.

Дифузія речовин у воді відіграє важливу роль у життєвих процесах організмів. Так, наприклад, вона забезпечує газообмін різних живих організмів. Від місця з великим парціальним тиском, що має місце в артеріях, кисень дифундує до тканин, де парціальний тиск менший, а вуглекислий газ, у відповідності з протилежними парціальними тисками, здійснює рух в протилежному напрямку.

Всередині клітин і в міжклітинному просторі є різні розчини, концентрація яких змінюється з часом. В результаті різних концентрацій, що створилися, відбувається постійний рух, міграція речовин. За допомогою дифузії відбувається переміщення життєво необхідних речовин в міжклітинному просторі. Прийняття клітинами речовин регулюється межами клітин (мембранами), які відіграють роль своєрідного опору в процесах дифузії.

Дифузія молекулярних іонів через мембрани здійснюється внаслідок наявності відповідного електричного потенціалу. Більше того, хімічні процеси, що відбуваються всередині мембрани, змінюють напрямок швидкості дифузії різних іонів так, що по нервовим волокнам поширюються електричні сигнали, які є нервовим імпульсом. Насамкінець, зауважимо, що 98 % кисню, необхідного організму, поглинається легеньми в процесі дифузії.

§ 15.5. Явище осмосу

В попередньому параграфі ми розглянули процес дифузії однієї речовини в іншу для випадку відсутності будь-яких перешкод. Цікавим є випадок дифузії, яка відбувається через напівпроникну перегородку. Такі перегородки проникні для молекул одних речовин,

але не проникні для молекул інших речовин. До таких перегородок відносяться в більшості випадків плівки рослинного і тваринного походження. Наприклад, більшість таких плівок легко пропускають молекули води, але не пропускають молекули речовини, розчиненої у воді.

Нехай розчин деякої речовини і чистий розчинник розділені напівпроникною перегородкою, пори якої достатньо великі для вільного проходження молекул розчинника, але надто малі, щоб пропустити молекули розчиненої речовини (рис. 15.12, а). Швидкості, з

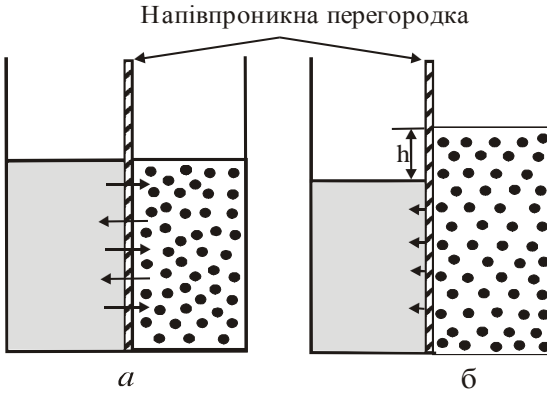


Рис. 15.12

якими молекули розчинника досягають перегородки зліва і справа, різні, оскільки наявність молекул розчиненої речовини біля перегородки гасить швидкості молекул розчинника і вони не досягають поверхні перегородки. Отже, швидкість переносу молекул розчинника зліва направо більша, ніж в зворотному напрямку. Перехід розчинника зліва направо буде відбуватися до тих пір, поки тиск в правій частині не досягне значення, при якому швидкості бомбардування перегородки молекулами розчинника не стануть однаковими з обох сторін перегородки. При цьому встановиться рівновага. Тиск розчинника на перегородку зліва і справа в стані рівноваги однаковий. Однак, повний тиск рідини справа, який дорівнює сумі парціальних тисків розчиненої речовини і розчинника, більший, ніж тиск зліва від перегородки, який дорівнює тиску розчинника. В результаті рівень чистого розчинника встановиться нижче рівня розчину (рис. 15.12, б). Якщо початково рівні чистого розчинника і розчину були однаковими, то зниження рівня чистого розчинника відбулося внаслідок проникнення його в область, яка зайнята розчином, внаслідок чого тиск в цій області підвищився. **Явище проникнення розчинника через напівпроникну перегородку називається осмосом.** Різницю тисків ($\Delta P = \rho gh$), яка виникає між областями, зайнятими чистим розчинником і розчином, розділених перегородкою, називають **осмотичним тиском**.

У 1887 р. нідерландський хімік Я. Х. Вант-Гофф (1852 – 1911) встановив, що **осмотичний тиск розчину пропорційний молярній концентрації розчиненої речовини та температурі і не залежить від природи розчинника і розчиненої речовини:**

$$P_{осм} = \frac{NkT}{V} = \frac{\nu RT}{V}, \quad (15.16)$$

де $N = \nu N_A$ – кількість молекул розчиненої речовини в об'ємі V , ν – число молів молекул розчиненої речовини, $k = R / N_A$ – стала Больцмана.

Формула (15.16), яку часто називають законом Вант-Гоффа, виражає в доброму наближенні рівняння стану ідеального газу, але для розчинів. Однак, зауважимо, що вона справедлива (скоріше за все формально) для розчинів дуже малих концентрацій розчиненої речовини, і це разом з тим аж ніяк не означає, що розчини можна тлумачити з позицій теорії газів.

Згідно формули (15.16) осмотичний тиск розчину з концентрацією $C = 0,01$ моль/л дорівнює $P_{осм} = 0,24$ атм. Явище осмосу має місце і тоді, коли по обидві сторони напівпроникної перегородки знаходяться розчини різної концентрації. В цих випадках відбувається розбавлення більш концентрованого розчину. Можливий і випадок, коли по обидві сторони перегородки знаходяться розчини різних речовин. Зауважимо ще раз, що природа розчиненої речовини немає ніякого значення. Явище осмосу настає тільки за умови, що по різні сторони від перегородки знаходяться розчини різних концентрацій.

Цікаво, що іонізовані речовини створюють більший осмотичний тиск, ніж неіонізовані. Наприклад, хлорид натрію дисоціює у воді на іони Na^+ і Cl^- , кожен з яких є ефективною осмотичною частинкою.

Осмотичний тиск відіграє велику роль в функціонуванні рослинних і тваринних організмів. Оболонки клітин живих організмів, які називають біологічними мембранами, є напівпроникними і багато важливих обмінів речовин здійснюються через них. Так, наприклад, клітини мікроорганізмів, поміщені в концентрований розчин цукру, віддають цьому розчину воду, стискаються і гинуть; навпаки, сухе насіння гороху або бобів, поміщене у воду, поглинає воду, збільшуючись в об'ємі, і, розбухає. При цьому розвиваються дуже великі сили; тиск, що виникає внаслідок розбухання насіння, може досягати кількох тисяч атмосфер ($1 \text{ атм} = 101325 \text{ Па}$). Завдяки осмосу вода може переходити із одних рідких середовищ в інші через перегородки (мембрани) в організмах живих істот.

Явище осмосу має місце в органічній технології: соління і маринування овочів, добування цукру з буряків, фарб з органічних речовин, дубильних екстрактів, виготовлення настоїв з ягід і фруктів тощо.

Приклад 15.4. Знайти осмотичний тиск, якщо в 10 л води розчинено $m = 50$ г метилового спирту CH_3OH ($M_r = 32$). Температура розчину $t = 27^\circ\text{C}$.

Розв'язок. Оскільки концентрація розчину невелика, для розрахунку осмотичного тиску скористаємось рівнянням (15.16).

$$P_{осм} = \frac{\nu RT}{V} = \frac{m}{M} \frac{RT}{V} = \frac{(50 \cdot 10^{-3} \text{ кг})(8,314 \text{ Дж / моль} \cdot \text{К})(300 \text{ К})}{(32 \cdot 10^{-3} \text{ кг / моль})(10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3)} = 389,7 \cdot 10^3 \text{ Н / м}^2 = 389,7 \text{ кПа}.$$

Тут $M = M_r \cdot 10^{-3} \text{ м}^3 \cdot \text{кг / моль}$ – молярна маса метилового спирту, $T = (273 + 27) \text{ К}$, $V = 10 \cdot 10^{-3} \text{ м}^3$ – об'єм води.