

ПАРНО НАЛЯГАНЕ НА РАЗТВОРИ

Б. В. Тошев

Българско дружество за химическо образование
и история и философия на химията

Резюме. Парното налягане над разреден разтвор на нелетливо вещество е по-ниско от парното налягане на чистия разтворител при дадената температура. До този извод се стига чрез анализиране на т.нар. осмотичен вечен двигател.

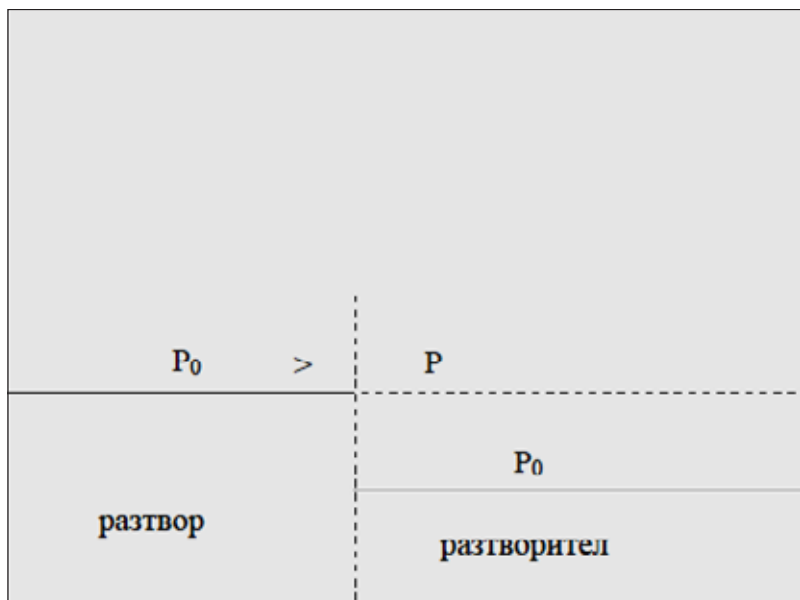
Keywords: vapor pressure, solutions

Налягането в газовата фаза на една равновесна двуфазна еднокомпонентна система с две фази – течна и газова, се нарича *парно налягане*. Парното налягане има смисъл на равновесна константа на прехода от течност в пари – това е фазовият преход *изпарение*. Затова парното налягане зависи само от температурата. Но при дадена температура парното налягане зависи и от формата на фазовата граница, която разделя течната от газовата фаза. При изпъкнала фазова граница и при вдлъбната фазова граница парното налягане е по-високо, съответно по-ниско, от парното налягане на течността при плоска фазова граница (Toshev, 2014).

При разтворите течната фаза става двукомпонентна – към разтворителя се добавя разтвореното вещество. Ако това вещество е нелетливо, газовата фаза ще остане еднокомпонентна, но при летливост на веществото, което се разтваря, за очакване е и газовата фаза в равновесие с разтвора да бъде двукомпонентна.

Дали при нелетливо разтворено вещество парното налягане на разтвора ще се окаже различно от парното налягане на чистия разтворител при същата температура? Анализирането на т.нар. осмотичен вечен двигател дава положителен отговор на този въпрос.

Осмотичният вечен двигател е показан на фиг. 1. Един съд в термостат е разделен на две части. В едната част има чист разтворител, а в другата – разтвор. Преграда между двете части на тази конструкция е т.нар. *полупропусклива мембрана*. През порите на полупропускливата мембрана се приема, че преминават свободно молекулите на разтворителя, но мембраната е преграда за частиците на разтвореното вещество. Полупропускливата мембрана е реален физичен обект – отдавна е известно, че някои животински ципи имат такова свойство.



Фигура 1. Осмотичен вечен двигател

Несъмнено молекулите на разтворителя могат свободно да преминават през полупропускливата мембрана, както в посоката чиста течност $\rightarrow$ разтвор, така и в посоката разтвор $\rightarrow$ чиста течност. Това преминаване на молекулите през полупропускливата мембрана става чрез *дифузия*. Добре е известно, че дифузията протича от място, където концентрацията (налягането) е по-високо, към място, където концентрацията (налягането) е по-ниско. Следователно двата процеса на преминаване на вещество – от разтвора и от чистата течност, не са равнопоставени. Преимуществено тече процес на пренос на разтворител от чистата течност към разтвора, защото молната част на разтворителя в „дясната част“ на показания на фиг. 1 съд е единица, докато молната част на разтворителя в разтвора е по-малка от единица. Тази „едностранна“ дифузия от чистата течност към разтвора се нарича *осмоза* (Findlay, 2013). В резултат на този процес нивото на течността в „дясната“ част на съда ще се понижава, докато нивото на течността в „лявата“ част на съда ще се повишава. Това ще продължава до установяване на равновесие. Равновесието се установява в условията на гравитация – в крайна сметка двете нива на течността „вляво“ и „вдясно“ няма да съвпадат. Равновесното състояние в тази система, която условно може да бъде наречена *осмометър*, ще се достигне при изравняване на *осмотичното налягане* на разтвора (което е по-високо при

по-голяма частичкова концентрация на разтвора) с *хидростатичното налягане* на стълба течност в „лявата част“ на показаната конструкция. Именно това състояние на тази система е показано на фиг. 1.

Нека да допуснем, че парното налягане на разтвора е останало p_o , каквото е парното налягане при тази температура над чистия разтворител. Но на височината, на която се издига нивото на течността над разтвора z спрямо това над чистия разтворител, налягането на парите трябва да бъде $p < p_o$; разликата между p и p_o може да се определи по закона на Паскал: $p = p_o - \rho^g g z$, ρ^g – плътност в газовата фаза, g – земно ускорение (Toshev, 2013b).

При това положение за една и съща еквипотенциална повърхност наляганията p_o и p се оказват различни, което означава, че системата не може да бъде равновесна. Очаква се пренос на пари от по-високото налягане към по-ниското налягане, което ще доведе до образуването на *преситени пари*; преситените пари ще кондензират – така през парите вещество ще се пренася от разтвора към чистата течност. При това обаче нивото на течността в „лявата“ част на съда няма да се понижи, защото има условия за компенсиращ пренос на разтворител от „дясно“ на „ляво“ през полупропускливата мембрана. Цикълът се затваря и вечният двигател е готов.

Термодинамиката обаче забранява съществуването на вечен двигател. Той е резултат на допускането, че налягането на парите над разтвора и над чистия разтворител е едно и също. Следователно термодинамиката прави невъзможно това допускане. Вечен двигател няма да има, ако наляганията в парите на височина z („вдясно“) и на парите над разтворителя („вляво“) за тази еквипотенциална повърхност са еднакви.

Предложеният анализ е в рамките на *макроскопски подход* и за него никакви сведения от *микроскопските* представи за строежа на веществото не са необходими (Toshev, 2013a). Изводът, който недвусмислено следва от този анализ, е, че парното налягане на разтвора е по-ниско от парното налягане на чистия разтворител при дадената температура. От този факт следват две важни следствия – понижение на точката на замръзване на разтвора спрямо точката на замръзване на чистия разтворител (втори закон на Раул) и повишение на точката на кипене на разтвора спрямо точката на кипене на чистия разтворител (закон на Бекман). Тези важни следствия ще бъдат разгледани с нужното внимание другаде.

ЛИТЕРАТУРА

- Findlay, A. (2013). *Osmotic pressure*. London: Longmans Green.
Toshev, B.V. (2013a). Remarks on the school chemistry in Bulgaria: chemical thermodynamics and chemical equilibrium. *Chemistry*, 22, 369 – 379 [In Bulgarian].

- Toshev, B.V. (2013b). Kinetic theory of the ideal gas: derivation of the law of Maxwell and barometric formula from the kinetic equation of Boltzmann. *Chemistry*, 22, 832 – 839 [In Bulgarian].
- Toshev, B.V. (2014). Vapor pressure of liquids. *Chemistry*, 23, 665 – 673 [In Bulgarian].

VAPOR PRESSURE OF SOLUTIONS

Abstract. At a given temperature the vapor pressure of dilute solutions is lower the vapor pressure of a pure solvent. This conclusion follows from the analysis of the so called solution perpetuum mobile.

✉ **Prof. B.V. Toshev**

Department of Physical Chemistry
University of Sofia
1, James Bourchier Blvd.
1164 Sofia, Bulgaria
E-mail: toshev@chem.uni-sofia.bg