

УДК 532.71 + 532.711 + 532.712 + 532.713

**Л. К. Попов**

*Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090, Россия*

*lkpopov@ngs.ru*

## ЗАМЕТКИ О ПРИРОДЕ ОСМОТИЧЕСКОГО ДАВЛЕНИЯ

В научной и учебной литературе приводится модель осмоса, согласно которой это явление обусловлено давлением молекул растворенного вещества. В данной работе приведена краткая критика этих взглядов и изложен последовательный подход к физически обоснованной интерпретации этого явления.

*Ключевые слова:* осмотическое давление, полупроницаемая перегородка, молекулярный поток.

Когда раствор отделен от растворителя перегородкой, проницаемой для молекул растворителя и непроницаемой для молекул растворенного вещества, то возникает явление, называемое осмосом. Перегородки называются полупроницаемыми. Такими свойствами, например, обладают пленки из железисто-синеродистой меди  $\text{Cu}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$ .

Для наблюдения осмоса возможны два типа опытов (рис. 1 и 2).

На рис. 1 чистый растворитель и раствор находятся под действием поршней, создающих внешнее на них давление. Для поддержания одинакового уровня жидкостей давление на раствор должно быть больше давления на чистый растворитель на некоторую величину  $\pi$ .

Другой опыт показан на рис. 2. Здесь разность давлений между раствором и растворителем генерируется повышением на некоторую величину уровня раствора. Разность давлений  $\pi$  называется осмотическим давлением. Осмос наблюдается также в случае, когда полупроницаемая перегородка разделяет два раствора различной концентрации. Прибор с конструкцией, изображенной на рис. 2, называется осмометром.

Исследования осмотического давления имеют давнюю историю. Впервые осмос

наблюдал А. Нолле в 1748 г. В 1877 г. физиолог В. Пфеллер подробно описал эксперименты по исследованию осмотического давления, возникающего между водой и водным раствором сахара, разделенными полупроницаемой мембраной [1]. В 1884 г. это явление исследовал и подробно описал Якоб Хендрик Вант-Гофф [2]. Он указал на перспективы применения осмоса в научных исследованиях и в технике. История подтвердила его выводы. В настоящее время осмос широко используется в физической химии, биологии и медицине. Обратный осмос используют с 1970-х гг. при очистке воды, получении питьевой воды из морской, получении особо чистой воды для медицины, промышленности и других нужд.

Вант-Гоффом [2] был установлен эмпирический закон, для определения осмотического давления. Формально этот закон совпадает с уравнением состояния идеального газа и выражается формулой

$$\pi = \frac{\nu_2 RT}{V}, \quad (1)$$

где  $\nu_2$  – количество молей растворенного вещества,  $T$  – температура,  $V$  – объем,  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Такое совпадение двух формул дало основание считать, что осмотическое давление вызвано давлением молекул растворенного вещества на полупроницаемую перегородку. Развивая эту мысль, Вант-Гофф естественным путем пришел к заключению о существовании идеального газа растворенных молекул, давлением которого и обусловлен осмос. Эта точка зрения разделялась многими авторами и оказала влияние на становление молекулярно-кинетической теории, в частности на исследования броуновского движения А. Эйнштейном [3] и Ж. Б. Перреном [4]. В последствии она стала классической и нашла отражение во многих учебниках (см., например, [5]).

Современные авторы не без оснований относятся к этой модели осмотического давления с осторожностью, полагая, что формулу Вант-Гоффа следует при связанных с осмосом расчетах использовать как некое «мнемоническое правило» [6].

Мы не будем здесь вдаваться в подробную критику представления о том, что осмос обусловлен давлением исключительно молекул растворителя. Приведем лишь один пример. По существу, он является экстраполяцией одного из рассуждений Вант-Гоффа [2].

Представим себе сосуд А, заполненный, например, водным раствором сахара известной концентрации и погруженный в воду В (рис. 3).

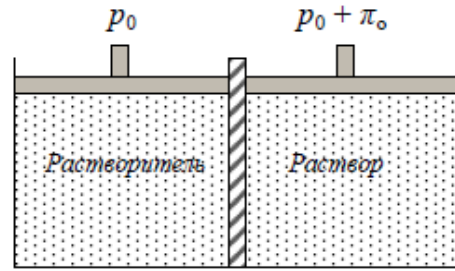


Рис. 1. Осмотическое давление уравнивается с помощью поршня

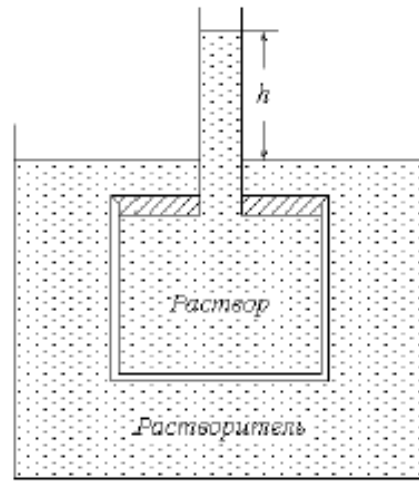


Рис. 2. Осмотическое давление уравнивается уровнем раствора

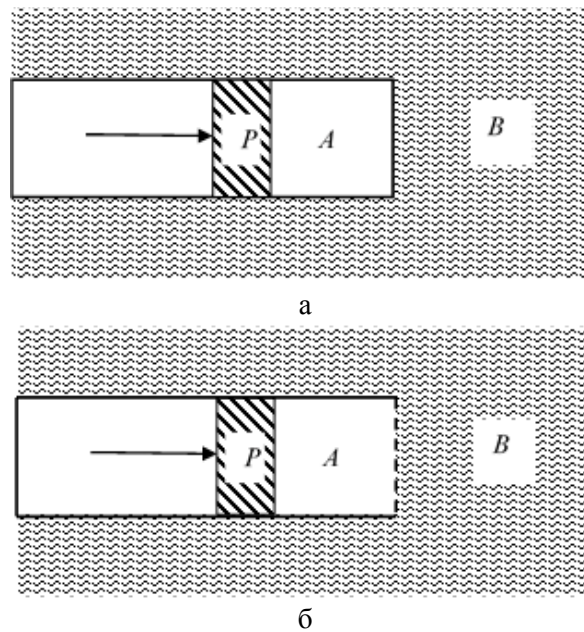


Рис. 3. Эксперимент с раствором сахара: а – сжатие раствора в сосуде с непроницаемыми стенками; б – сжатие раствора в сосуде с полупроницаемой стенкой

Стенки сосуда будем считать непроницаемыми ни для воды, ни для сахара (этот эксперимент изображен на рис 3, *a*). С помощью поршня сожмем раствор до давления, равного осмотическому, рассчитанному по формуле (1). При этом нет оснований считать, что давление в сосуде обусловлено давлением только молекул сахара. В его формировании участвуют как молекулы растворенного вещества, так и молекулы растворителя.

Теперь заменим одну из стенок сосуда на проницаемую для воды и непроницаемую для сахара перегородку (на рис. 3, *b* она изображена пунктирной линией) и повторим эксперимент. Возникшая в результате эксперимента ситуация ничем не будет отличаться от предыдущей: раствор и растворитель будут находиться в равновесии, давление в сосуде равно осмотическому и опять-таки нет никаких оснований считать, что оно обусловлено исключительно давлением молекул сахара.

Эта проблема не осталась без внимания. В литературе [7; 8] можно найти подходы к проблеме осмоса, не использующие модели идеального газа растворенных молекул. В данной работе мы намерены предоставить последовательное изложение модели возникновения осмотического давления, которая представляется нам физически обоснованной.

Начнем с роли полупроницаемой перегородки в генерации осмотического давления. Напомним: она должна разделять раствор и растворитель, пропускать молекулы растворителя и не пропускать молекулы растворенного вещества. Перегородка разделяет

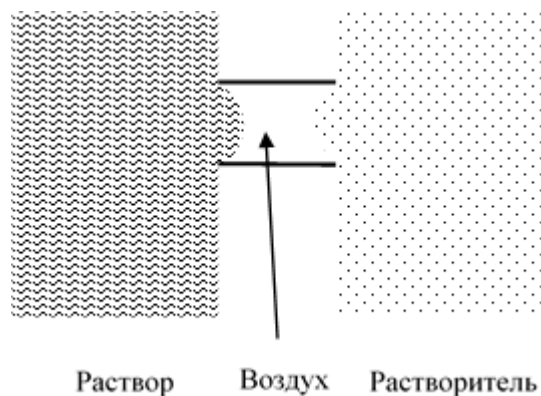


Рис. 4. Модель пористой перегородки

поверхности раствора и растворителя и не препятствует молекулярному потоку, текущему от растворителя к раствору.

Мы сознательно употребили термин «молекулярный поток». Конкретные механизмы транспорта молекул через перегородку, особенно в клетках живой природы весьма разнообразны. Но можно предположить, что молекулярные потоки с большой вероятностью носят диффузионный характер. И в особенности это касается клеточных мембран. Например, в посвященном мембранному транспорту обзоре [9] описано по крайней мере семь вариантов диффузионных процессов в живых клетках.

Исключительно в качестве примера, никак не настаивая на общности, рассмотрим возможный вариант установления осмотического давления посредством диффузии. С этой целью вернемся к опыту, представленному на рис. 1. Будем считать, что изображенная на нем перегородка представляет собой тонкую пористую пластину. Поры (каналы) должны быть сквозными. Материал пластины должен быть таким, чтобы поверхность каналов не смачивалась растворителем. Иными словами, поверхностное натяжение раствора и растворителя должно препятствовать проникновению жидкостей в поры. В то же время ничто не должно препятствовать диффузионным потокам молекул достигать поверхности растворителя.

На рис. 4 схематически представлена модель одной из пор перегородки, изображенной на рис. 1. Растворитель и раствор разделены здесь воздушной прослойкой. Примем для простоты, что растворенное вещество является нелетучим. В этом случае сама поверхность раствора в известном смысле является полупроницаемой перегородкой: она не пропускает молекулы растворенного вещества и пропускает молекулы растворителя. В соответствии с законом Рауля давление насыщенного пара растворителя над раствором  $p_1$  будет выражаться формулой

$$p_1 = x_1 p_1^0. \quad (2)$$

Здесь  $x_1$  – мольная доля растворителя в растворе (в дальнейшем мы будем обозначать величины, относящиеся к растворителю индексом 1, а относящиеся к растворенному веществу индексом 2;  $x_1 + x_2 = 1$ ),  $p_1^0$  – давление насыщенного пара над чистым растворителем. Будем считать насыщенный пар идеальным газом. В таком случае из (2) не-

посредственно следует, что концентрация пара над раствором меньше, чем над чистым растворителем, и между этими двумя средами (см. рис. 4) непременно должен возникнуть диффузионный поток, направленный от растворителя к раствору. На границе с раствором достигшие ее молекулы перейдут в раствор. При этом давление раствора на стенки сосуда (см. рис. 1) будет расти до тех пор, пока не станет равным осмотическому давлению, что и регистрирует манометр. В опыте, изображенном на рис. 2, этот процесс приведет к повышению уровня раствора в трубке.

Разумеется, подобные рассуждения могут относиться не только к рассмотренной нами модели с воздушной прослойкой между раствором и растворителем. «Прослойкой» может служить любая среда, в которой возможен молекулярный поток от растворителя к раствору. Примеры таких сред можно найти в [9].

Величину осмотического давления можно рассчитать чисто термодинамическими методами [7]. С этой целью напомним известное выражение для химического или удельного (на 1 моль) термодинамического потенциала Гиббса  $\bar{G}(T, p)$ , где  $T$  и  $p$  – температура и давление. Оно выглядит следующим образом:

$$\bar{G}(T, p) = \bar{G}(T) + RT \ln p, \quad (3)$$

где  $\bar{G}(T)$  – функция температуры.

В равновесии молярный химический потенциал жидкости должен быть равен химическому потенциалу насыщенного пара

$$\begin{aligned} \bar{G}_{\text{жидк}}(T, p) &= \bar{G}_{\text{газ}}(T, p) = \\ &= \bar{G}_{\text{газ}}(T) + RT \ln p. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь  $\bar{G}_{\text{газ}}(T)$  – химический потенциал насыщенного пара. Мы использовали уравнение для идеального газа (3), что возможно, так как давление насыщенного пара жидкостей и твердых тел сравнительно мало.

Теперь перейдем к химическому потенциалу двухкомпонентного раствора нелетучего вещества. Используя закон Рауля (2), выразим химический потенциал растворителя следующим образом:

$$\begin{aligned} \bar{G}_1(T, p) &= \bar{G}_1^0(T) + RT \ln(x_1 p_1^0) = \\ &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln(x_1). \end{aligned} \quad (5)$$

Если в растворе, разделенном полупроницаемой мембраной, пропускающей толь-

ко растворитель, установилось осмотическое равновесие, то условие равновесия имеет вид

$$\bar{G}_1(p', x_2) = \bar{G}_1^0(p'').$$

Здесь  $p'$  – давление раствора,  $p''$  – давление чистого растворителя, а  $x_2$  – молярная доля растворенного вещества. Используя (5), получаем

$$\begin{aligned} \bar{G}_1^0(T, p') + RT \ln(x_1) &= \\ &= \bar{G}_1^0(T, p) + RT \ln(1 - x_2) = \bar{G}_1^0(T, p''). \end{aligned}$$

Полагая  $p'' = p' + \pi$  и считая  $\pi$  достаточно малым, имеем

$$\bar{G}_1^0(T, p') - \bar{G}_1^0(T, p'') \approx \pi \frac{\partial \bar{G}_1^0}{\partial p} = \pi \bar{V}_1,$$

так что

$$\pi = -\frac{RT}{\bar{V}_1} \ln(1 - x_2). \quad (6)$$

Здесь  $\bar{V}_1$  – молярный объем чистого растворителя.

Если  $x_2 \ll 1$ , то соотношение (7) переходит в

$$\pi = \frac{RT}{\bar{V}_1} x_2 = v_2 \frac{RT}{V}, \quad (7)$$

т. е. становится аналогичным по форме уравнению состояния идеального газа.

С точки зрения молекулярной физики равновесие между растворителем и раствором устанавливается в момент, когда становятся равными потоки молекул растворителя, направленные в раствор и из раствора. При этом давление насыщенного пара над раствором становится равным давлению насыщенного пара над чистым растворителем, исчезает градиент концентрации пара и прекращается молекулярный поток, идущий от растворителя к раствору.

Остановимся подробнее на механизме этого процесса. Внешнее давление на жидкость приводит к повышению давления насыщенного пара над ее поверхностью. Это можно показать с помощью простого термодинамического расчета.

Если на жидкость при постоянной температуре оказывается внешнее давление  $\Delta p_{\text{внешн}}$ , изменение ее удельного потенциала Гиббса должно быть равно изменению удельного потенциала Гиббса ее насыщенного пара. Таким образом, можно записать

$$\bar{V} \Delta p_{\text{внешн}} = RT \ln \frac{p}{p_0}, \quad (8)$$

где  $\bar{V}$  – удельный объем жидкости,  $p_0$ ,  $p$  – давления насыщенного пара до и после приложения внешнего давления. Из (8) непосредственно следует, что внешнее давление увеличивает концентрацию насыщенного пара. В свою очередь это означает, что возрастает поток молекул из жидкости в пар. В случае осмоса, как мы уже отмечали, потоки молекул из растворителя в раствор и обратно становятся равными при внешнем давлении, равном осмотическому (6).

Выяснение причин, по которым внешнее давление вызывает возрастание молекулярного потока из жидкости, требует привлечения анализа взаимодействия между молекулами на основе законов квантовой механики, что не входит в задачи данной работы. Вместе с тем этот вопрос, как правило, вызывает большой интерес. Поэтому нам представляется необходимым дать хотя бы качественное молекулярно-кинетическое объяснение этого явления.

Ван дер Ваальс в своей диссертации [10] представил модель реального газа, в которой между молекулами действовали две силы: притяжения (они создают поверхностное натяжение) и отталкивания (они определяют упругие свойства жидкости при сжатии). Впоследствии этот подход развивался другими авторами.

Леннард-Джонс предложил уравнение для расчета зависимости потенциала межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами [11]. Такая зависимость изображена на рис. 5. Она имеет вид функции с минимумом. При расстояниях (в условных единицах), больших  $r_{\min}$ , между молекулами действуют силы притяжения, при меньших – отталкивания.

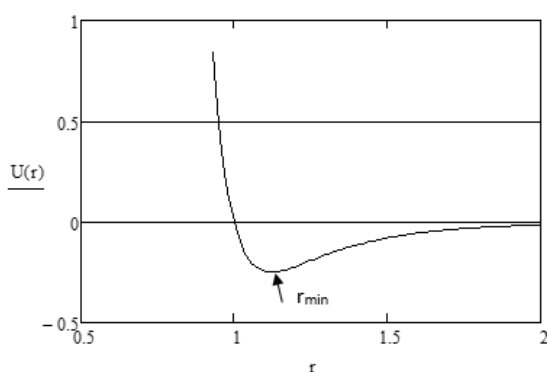


Рис. 5. Зависимость потенциала межмолекулярного взаимодействия от расстояния между молекулами

При сжатии жидкости среднее расстояние между молекулами уменьшается. В итоге (это напоминает сжатую пружину) происходит смещение средних значений потенциальной энергии в сторону сил отталкивания, например в точку  $r = 1$ . Очевидно, что в этом случае молекуле, для того чтобы покинуть жидкость, требуется меньшая кинетическая энергия, что повышает вероятность ее перехода в насыщенный пар при неизменной температуре. Экспериментально это явление наблюдается как снижение удельной теплоты парообразования  $q$  при увеличении внешнего давления  $p$ . Таблицы и графики зависимостей  $q$  от  $p$  можно найти в [12].

Поскольку при увеличении внешнего давления молекуле для выхода из жидкости в газ требуется меньшая тепловая энергия, то возрастает вероятность такого процесса. Как следствие, возрастает и поток молекул из жидкости в газ, что при осмосе приводит, в конце концов, к установлению равновесия между раствором и чистым растворителем.

Осмотическое давление в опыте, изображенном на рис. 1, деформирует стенки сосуда, в опыте, изображенном на рис. 2, формирует столбик жидкости над ее равновесным уровнем. И в том и в другом случае совершается механическая работа. Возникает естественный вопрос: что является источником энергии для совершения этой работы? Из предыдущих рассуждений следует, что механическая работа при осмосе совершается за счет кинетической энергии поступающих в раствор молекул растворителя. Следует иметь в виду, что при переходе в раствор молекулы ускоряются за счет сил притяжения, причем приобретаемая ими энергия приблизительно равна удельной теплоте парообразования. Проведенный нами оценочный расчет этой энергии и сравнение ее с механической работой по деформации стенок сосуда показал, что две эти величины находятся в хорошем согласии друг с другом.

Мы надеемся, что эти заметки будут полезны преподавателям термодинамики и молекулярной физики и их студентам. Обсуждение предложенной модели осмоса на учебном семинаре оживит урок и, возможно, подвигнет студентов на более глубокие исследования в области молекулярной физики.

**Список литературы**

1. *Pfeffer W.* Osmotische Untersuchungen. Leipzig, 1877.
2. *Вант-Гофф Я. Г.* Избранные труды по химии. М.: Наука, 1984. 212 с.
3. *Эйнштейн А.* Собрание научных трудов. 1966. Т. 3. 108 с.
4. *Перрен Ж.* Атомы. М.; Л.: Госиздат, 1921. 254 с.
5. *Сивухин Д. В.* Курс общей физики: В 5 т. М.: Физматлит, 2005. Т. 2: Термодинамика и молекулярная физика. 484 с.
6. *Дзюба С. А., Замураев В. П., Калинина А. П.* Молекулярная физика Новосибирск, 2012. Ч. 2: Термодинамика. 126 с.
7. *Кубо Р.* Термодинамика. М.: Мир, 1967. 261 с.
8. *Энштейн М. С.* Курс термодинамики. М.: Гостехиздат, 1948. 413 с.
9. *Антонов В. Ф.* Мембранный транспорт // Соровский образовательный журнал. 1997. № 6.
10. *Waals J. D. van der.* Die Kontinuität des flüssigen und gasförmigen Zustands. Leiden, 1873.
11. *Lennard-Jones J. E.* On the Determination of Molecular Fields // Proc. Roy. Soc. 1924. Vol. A 106.
12. *Ривкин С. Л., Александров А. А.* Термодинамические свойства воды и водяного пара: Справочник. М.: Энергоатомиздат, 1984. 79 с.

Материал поступил в редколлегию 04.06.2015

**L. K. Popov**

*Novosibirsk State University  
2 Pirogov Str., Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

*lkpopov@ngs.ru*

**ON NATURE OF OSMOSIS PRESSURE**

In scientific and education literature you can find the opinion that osmosis is caused by the pressure of solved molecules. In this paper we present the critic of this conception and the valid physical interpretation of this phenomena.

*Keywords:* osmosis pressure, semitransparent diaphragm, molecular stream.