

对渗透现象的一种解释

<现代生物医学进展>2007年第一期

(admin注:该文是作者课余的研究成果,论坛支持这种原创性的探索行为。)

刘文斌*

(国防科技大学一院一队 长沙 410073)

Email: liuwb1985@yahoo.com.cn

摘要: 提出溶液中溶质分子的热运动以热弹性振动为主,只有极少一部分高能分子才可以定向移动的假说。溶质分子的热振动会产生压力,而溶液压力是其中热振动的溶质分子产生的压力与连通的溶剂压力的叠加作用,因而溶液中的溶剂的压力总是比溶液的宏观压力低;渗透现象以及溶液的蒸气压降低、冰点下降现象正是由于溶液中溶剂的压力比溶液本身的宏观压力低而造成的。

关键词: 渗透现象; 解释; 渗透压; 强电解质; 拉乌尔定律

中图分类号: Q272 文献标识码: A

An Explanation to the Phenomenon of Osmosis

Liu Wen-bin

Team1, College1, National University of Defence Technology, Changsha410073, China.

Email: liuwb1985@yahoo.com.cn

Abstract: Many chemical textbooks say that the different diffusion rates of solvent of two solutions isolated by a semipermeable membrane lead to the phenomenon of osmosis. In fact, when a cool water and a hot water are isolated by an semipermeable membrane, there will be no osmosis, although the diffusion rates of them are different. So the explanation of osmosis in the textbook is doubtful, and we need a new. This paper brought up a new explanation below: The resistance from the solvent is so powerful that the most solute particles in the solution can't move but have thermal elastic vibration, and there is only a few energetic particles could diffuse by moving. The thermal elastic vibration and movement can engender a pressure just like the thermal movement of gas molecules, and this solute pressure made the solvent tense. The solution pressure is the sum of the solute pressure and the solvent pressure, so the tense solvent having a minus pressure. Just this minus pressure of the solvent in the solution led to the phenomenon of osmosis.

We could infer that the osmotic pressure is just the pressure of thermal elastic vibration and thermal movement of the solute particles, so it obeys the idea gas law. For solutions of the same solute but different concentration, the spatial distributions of solute particles should be similar. According to this similarity, we can revise the osmotic pressure equation of strong electrolyte solution, just changing the exponent of Vander Waals equation from 2 to 4/3. Experimental data indicated that the aqueous solution of NaCl (0-5mol/L) and KCl (0-4mol/L) both obey this law exactly at 25°C. The minus solvent pressure also led to the vapor pressure reduction and the freezing point depression of a solution. According to this, we can explain the Raoult's Law exactly.

Key words: osmosis; explanation; osmotic pressure; strong electrolyte; Raoult's Law

前言

渗透现象指纯溶剂和溶液被只允许溶剂分子通过而不允许溶质分子通过的半透膜隔开时,纯溶剂会通过半透膜,自发地向溶液转移,使溶液体积增大的现象^[1]。欲阻止渗透现象,让渗透达到平衡,就需要给溶液增加一定的压力,这个增加的压力就是溶液的渗透压 Π (图1)。如果给溶液增加的压力大于溶液的渗透压,溶剂则会向相反的方向转移,这个过程称为反渗透,也是目前海水淡化工程中广泛采用的一种方

法。具有不同渗透压的溶液被半透膜隔开时, 渗透现象也会发生, 其方向总是由渗透压小的溶液向渗透压大的溶液。

渗透现象在自然界中起着极为重要的作用。生物体内的细胞膜就是一种天然的半透膜, 生命体从外界吸收水分、以及机体内细胞之间水分的运输, 主要通过渗透现象来完成。比如, 我们切一块鲜萝卜并将其放入浓盐水中, 会发现它会逐渐变蔫, 这是由于萝卜汁液的渗透压小于浓盐水的渗透压, 导致萝卜内的水分渗透到盐水中, 使萝卜失水变蔫。如果再将其放置于清水中, 发现它又会逐渐吸水变硬, 这也是渗透现象在起作用。医院输液用的生理盐水, 要求其渗透压和血液的渗透压大致相等, 否则会导致血细胞缩水或膨胀而丧失生理功能。

但是渗透现象的本质及推动力是什么? 这一问题曾吸引了不少科学家去探索, 其中最有影响的是1885年荷兰化学家范特霍夫(第一位诺贝尔化学奖得主)所做的贡献。他发现, 稀溶液的渗透压居然等于溶质在相同温度下转化为理想气体并占有溶液体积时产生的气压。因此他认为: “气体产生气压和溶液产生渗透压的实质机理是相同的, 不仅是形式上的相似而已。在气体场合, 气压是由气体分子冲击容器壁产生的; 在溶液情况下, 由于溶质分子冲击半透膜而产生渗透压。至于溶剂分子, 由于存在于半透膜两边, 可以自由穿行, 因此不产生压力作用。[2]” 但是他的观点在今天被认为是机械的。

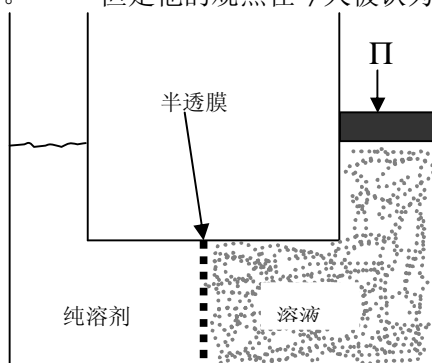


图1 渗透平衡示意图

Fig.1 Diagrammatic sketch of osmotic equilibrium

目前的基础化学教科书上的微观解释是这样的: 由于半透膜两边溶剂的浓度不相同, 以致单位时间内由纯溶剂扩散进入溶液的溶剂分子数目, 要比从溶液扩散进入纯溶剂的溶剂分子数多, 从而导致了渗透现象的发生; 并认为渗透压不是溶质分子的压力, 而是溶剂扩散引起的^[1]。但是教科书上至今还不能用扩散理论定量地解释渗透压为什么可以用理想气体状态方程来计算这个问题。另一个问题是如果按照教科书的理论, 当热水与冷水用半透膜隔开时, 由于热水中水分子的扩散速率快, 故热水应通过半透膜向冷水渗透。但迄今还没有人观察到这个现象, 这说明教科书理论还值得怀疑, 而渗透现象也可能是另外一种机制所致。

宏观的化学热力学认为: 渗透现象是溶液中溶剂的化学势与纯溶剂的化学势差造成的, 并可以用经验定律—拉乌尔定律导出渗透压方程^[3], 但人们并不清楚这种化学势差推动渗透现象的微观过程。在上世纪80年代末, 由美国物理学评述委员会组织的等离子体和流体物理学专门小组曾这样描述: “迄今还没有一个可以接受的理论能解释渗透的微观结构^[4]”。因此, 他们将渗透现象的微观结构列为20世纪90年代的物理学重要课题之一。但直到现在, 仍没有取得实质性的进展。

本文提出了一种溶液的微观结构模型, 用这种模型, 既可以定性地解释渗透现象的产生原因, 又可以定量地解释了溶液的渗透压为什么能用理想气体状态方程来计算这个问题, 还可以推导出拉乌尔定律, 解释溶液的蒸气压降和冰点下降的现象。

1. 渗透现象的微观结构

1.1 溶液的热力学结构模型

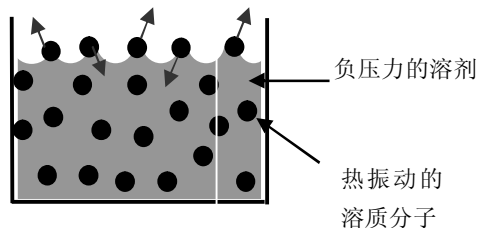


图2 溶液的微观结构模型

Fig.2 Microscopic model of a solution

根据布朗运动理论，溶液中的溶质分子像布朗粒子一样，具有热动能，每个分子的平均平动动能为

$\frac{3}{2}kT$ 。在分子尺度，由于溶剂对溶质分子的黏性阻力非常显著（因为溶质在溶液中的扩散速率比在空气中扩散速率小4个数量级），故在这里提出一些假设：

1，由于斯托克斯黏阻公式是根据连续介质假设推导的，故认为斯托克斯黏阻公式在水分子大小的尺度失效。

2，溶质分子的热运动分为热振动和定向移动，并且只有极少动能非常大的溶质分子才可以做定向移动，造成扩散，而其余溶质分子在溶剂介质中做弹性热振动。

热运动的气体分子会产生气压，同样热振动的溶质分子也会对溶液内表面产生一个压力。考虑一个气球：气球中气体的压力是朝外的，规定为正压力；而被撑开的气球又是趋于收缩的，规定其压力为负值。根据压力平衡，气球外部的的气压就等于气球内部气体的正压力加上气球收缩的负压力。

同气球一样，溶液的宏观压力也应该是连通的溶剂压力与热振动溶质分子产生压力的叠加，即：

$$P_{\text{溶液}} = P_{\text{溶质}} + P_{\text{溶剂}}$$

当溶质压力大于外界压力时，溶液中的溶剂会被溶质向外的压力所拉伸而具有负压力或负应力，关于液体负压力的知识可以参考相关文献^[5]。也正是由于溶剂负压力的束缚，我们感觉不到比大气压还要高的溶质的压力。另外，由于表面张力，负压力的溶剂可以以凹面形式存在（图2）。

1.2 渗透现象的微观结构

考虑到溶液压力是溶剂压力与溶质压力之和，溶质的压力又总是大于零，所以溶液中溶剂的压力总会比溶液本身的压力低。当纯溶剂与溶液中的溶剂通过润湿作用而进入半透膜上的毛细孔时并连通时，孔中的溶剂会因溶液一侧溶剂的压力比纯溶剂一侧的溶剂的压力低而流向溶液，使溶液的体积增大，宏观上表现为渗透现象。从另一角度看，热振动的溶质分子向外的拉伸作用为溶剂的渗透提供了动力，而溶剂相当于是被溶质分子拉过去的（图3）。

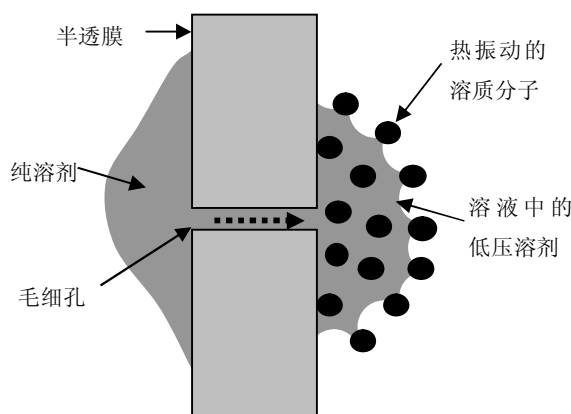


图3 渗透现象的微观结构模型

Fig.3 Microscopic model of osmosis

当给溶液增加的压力大于溶质的压力时, 溶液中溶剂的压力比纯溶剂的压力大, 因此, 半透膜上毛细孔中的溶剂会倒流向纯溶剂, 宏观上表现为反渗透现象。由于毛细孔很细, 溶剂流动的粘性阻力很大, 其规律遵从泊肃叶定律^[6], 因而, 溶剂渗透的速率应该与毛细孔长(即膜的厚度)成反比, 与膜两边溶剂的压力差成正比, 并且与溶剂的粘性系数成反比。

当溶液中溶剂的压力与纯溶剂的压力相等时, 渗透现象才会停止, 即渗透达到平衡。此时, 溶液的压力自然要比纯溶剂的压力高出一个溶质的压力值, 宏观表现为溶液的渗透压, 所以溶液的渗透压就等于溶质的压力。而稀溶液溶质分子热振动的动能与气体分子在相同温度下的平均平动动能也相等, 可以证明由于溶质分子弹性振动无黏性阻碍, 因而产生的压力也与理想气体产生的压力相等。所以, 稀溶液的渗透压

$$\Pi = \frac{n}{V} RT = cRT$$

可以用理想气体状态方程来计算, 即渗透压: 式中, Π 是渗透压, n 是溶质的物质

量, V 是溶液的体积, c 是溶质的物质的量浓度, R 是理想气体常数, T 是热力学绝对温度。

根据这一点, 用相似性的方法, 还可以推导出强电解质浓溶液的渗透压方程, 结果只是将范德瓦尔斯方程中的平方项的指数由2改为4/3就可以了。25°C温度下, NaCl (0.5mol/L)和 KCl (0.4mol/L) 的水溶液的渗透压精确地符合这个规律。具体过程可以参考“中国科技论文网: <http://www.paper.edu.cn>”的“溶液依数性的物理本质和对渗透压方程的修正”(2005-10月)及“对范德瓦尔斯方程的修正”(2006-01月)两篇文章。

2. 相关的实验研究

上文提出了“溶液中的溶剂压力总比溶液本身的压力低”这一新观点, 并认为这是渗透现象产生的根本原因。以下两个实验现象也有力地支持了这一说法。

2.1 溶质不挥发溶液的饱和蒸气压降低现象

根据物理化学知识, 当液体的压力减小时其化学势会减小, 其饱和蒸气压也会随之降低, 毛细管中凹面液体压力小于外界压力, 因此其蒸气压会比常压水的蒸气压有所降低^[7]。

假如溶液中溶剂的压力小于外界压力, 那么溶质不挥发溶液的蒸气压就应该比纯溶剂的蒸气压低, 并且由热力学的方法^[7]可知, 溶液中溶剂与纯溶剂由于压力相差 Π 而导致化学势之差:

$$\Delta m = -\Pi V_0 = RT \ln \frac{P}{P_0}$$
 其中, V_0 为纯溶剂的摩尔体积, P 为溶液的饱和蒸气压, P_0 为纯溶剂

的饱和蒸气压。

$$\text{因而: } P = P_0 e^{\frac{-V_0 \Pi}{RT}}$$

对于稀溶液: $\Pi = cRT$ 将其代入上式, 可以得到溶质不挥发稀溶液的蒸气压应该遵循如下规律:

$$P \approx P_0 e^{-x} \approx P_0(1-x)$$
 其中, x 是溶质在溶液中的摩尔分数。

而溶液蒸气压降低的现象早在19世纪初就被人观察到了^[2], 后来, 法国化学家拉乌尔又做了大量实验, 得出稀溶液蒸气压降低的规律: $P = P_0(1-x)$, 基础化学中称之为拉乌尔定律^[1], 这与我们的推导结果相当吻合! 以前, 拉乌尔定律作为一个实验定律, 一直没有得到解释, 现在我们可以用“溶液中的溶剂压力总比溶液本身的压力低”这一点来解释它。

2.2 溶液的冰点降低现象

由于表面张力的作用, 毛细管中的水的压力总比外界压力低; 毛细管越细, 管中水压与外界压力的差值越大。在常压水冰点的温度下, 毛细管中的低压水的蒸气压低于外界压力下 (因为冰的压力总等于外界环境压力) 冰的蒸气压, 因此不可能结冰。当温度从纯水冰点开始下降, 直到低压水的蒸气压与外界压力下冰的蒸气压相等时, 毛细管中的水才会结冰。因而可润湿的毛细管中的水的冰点应该比常压水的冰点低, 且毛细管越细, 其中水的冰点越低。

建筑实践证实了这点: 随着孔径的减小, 孔隙中水分的冰点逐渐降低, 凝胶孔中的水分, 冰点可达到零下40℃左右^[8]。美国的“sciencedaily”也于2005年6月7日报道: 美国阿贡国家实验室强脉冲中子源研究分部的物理学家们发现处于直径不到1.4纳米的碳纳米管中的水即使在接近绝对零度的温度下也不会冻结成冰。

同样, 假如溶液中的溶剂压力总比溶液本身的压力 (即外界压力) 低, 溶液的冰点就应该比纯水的冰点低。而盐水冰点下降的现象早在1771年就被英国化学家华特生观察到了^[2]!

3. 结论

热振运动的溶质分子拉伸溶剂而导致了溶液中溶剂压力的降低, 而溶液中溶剂的压力与纯溶剂的压力差又导致了溶剂在半透膜毛细孔中的流动, 宏观上表现为渗透现象; 溶液的压力是溶质分子热振动产生的

压力与连通的溶剂压力的叠加作用, 而渗透压就是溶质分子运动而产生的压力。由于没有粘性耗散, 渗透压可以用理想气体状态方程来计算。因此, 渗透现象是由于溶液中溶剂的压力比溶液本身的压力低而造成的。溶液的蒸气压降与冰点下降实验也有力地验证了这一点, 同时也说明: 造成溶液中溶剂与纯溶剂的化学势差的根本原因是溶液中的溶剂与纯溶剂的压力差。

参考文献

- [1]杨宏秀, 傅希贤, 宋宽秀. 大学化学[M]. 天津: 天津大学出版社, 2004: 63-67
- [2]赵匡华. 化学通史[M]. 北京: 高等教育出版社, 1990: 298-301
- [3]朱文涛. 物理化学[M]. 上册. 北京: 清华大学出版社, 1999: 194
- [4] (美) 等离子体与流体物理学专门小组. 90年代物理学—等离子体和流体[M]. 北京: 科学出版社, 1996: 51-53
- [5]赵凯华, 罗蔚茵. 新概念物理教程—力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2000: 229-230
- [6]漆安慎, 杜婵英. 力学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1997: 504-505
- [7]朱文涛. 物理化学[M]. 下册. 北京: 清华大学出版社, 1999: 126-127
- [8]程敏. 三峡工程混凝土抗冻性能分析研究[J]. 中国三峡建设, 1999, 11: 39-43

作者简介: 刘文斌, 1985年生, 籍贯甘肃甘谷, 2002年考入国防科技大学航天系, 课余研究渗透现象及强电解质溶液理论。
永久联系方式: liuwb1985@yahoo.com.cn