

Московский государственный университет
им.М.В.Ломоносова
Химический факультет

Успенская И.А.

Конспект лекций по физической химии

(для студентов биоинженерии и биоинформатики)

www.chem.msu.ru/teaching/uspenskaja/

Москва, 2005 год

(С) Успенская И.А. Конспект лекций по физической химии

Конспект лекций 9-10. Расчеты равновесий в гетерогенных и гомогенных системах

- 1) Общие принципы расчета гетерогенных равновесий.
- 2) Расчеты фазовых равновесий в однокомпонентных системах.
- 3) Двухкомпонентные системы. Обобщенное уравнение фазовых равновесий (уравнение Ван-дер-Ваальса).
- 4) Равновесие жидкость-пар. Законы Коновалова
- 5) Коллигативные свойства.
- 6) Осмос. Эффект Гиббса-Доннана

Общим условием равновесия закрытой системы при постоянстве температуры и давления является минимум энергии Гиббса системы по внутренним переменным. Условия равновесия можно представлять как в аналитическом, так и в графическом виде. Диаграммы, выражающие зависимость состояния системы от внешних условий, называют *диаграммами состояний*, или *фазовыми диаграммами системы*. Для экспериментального определения диаграмм состояния используют различные аналитические методы – дифференциальный термический анализ (ДТА), дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК), термогравиметрию (ТГ), рентгенофазовый анализ (РФА) и др. Фазовые диаграммы можно также рассчитать, используя условия равновесия в интегральной или дифференциальной форме.

В курсе общей химии достаточно подробно освещалось правило фаз Гиббса, которое регламентирует количество фаз, которые могут одновременно равновесно сосуществовать в системе при заданных условиях.

Расчеты фазовых равновесий в однокомпонентных системах.

Рассмотрим решение задачи на расчет фазовых равновесий, исходя из частного условия равновесия в дифференциальной форме. Предположим, что в системе образуются три фазы – кристаллическая, жидкость и газ.

В силу постоянства состава в однокомпонентной системе химический потенциал компонента совпадает с мольной энергией Гиббса:

$$\mu = \frac{G}{n} = G_m.$$

В каждой точке кривой фазового равновесия выполняется условие:

$$dG_m' = dG_m'' \quad \text{или} \quad -S_m' dT + V_m' dp = -S_m'' dT + V_m'' dp.$$

Из последнего равенства получаем *уравнение Клапейрона*

$$\frac{dp}{dT} = \frac{S_m'' - S_m'}{V_m'' - V_m'} = \frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H_m}{T \Delta_{\text{ф.п.}} V_m},$$

где $\Delta_{\text{ф.п.}} H_m$ – мольная энтальпия равновесного фазового перехода (плавления $\Delta_{\text{пл}} H_m$, испарения $\Delta_{\text{исп}} H_m$, возгонки $\Delta_{\text{субл}} H_m$, перехода между кристаллическими модификациями), $\Delta_{\text{ф.п.}} V_m$ – разность мольных объемов фаз, находящихся в равновесии.

Для процессов испарения и возгонки это уравнение преобразуется с учетом того, что мольным объемом конденсированной фазы (жидкости или твердого тела) $V_{\text{конд}}$ можно пренебречь по сравнению с мольным объемом пара $V_{\text{пар}}$, а пар подчиняется уравнению состояния идеального газа. В результате получаем *уравнение Клаузиуса-Клапейрона*:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{субл}} H}{TV_{\text{пар}}} = \frac{p\Delta_{\text{субл}} H}{RT^2}, \quad \frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{\text{исп}} H}{TV_{\text{пар}}} = \frac{p\Delta_{\text{исп}} H}{RT^2}$$

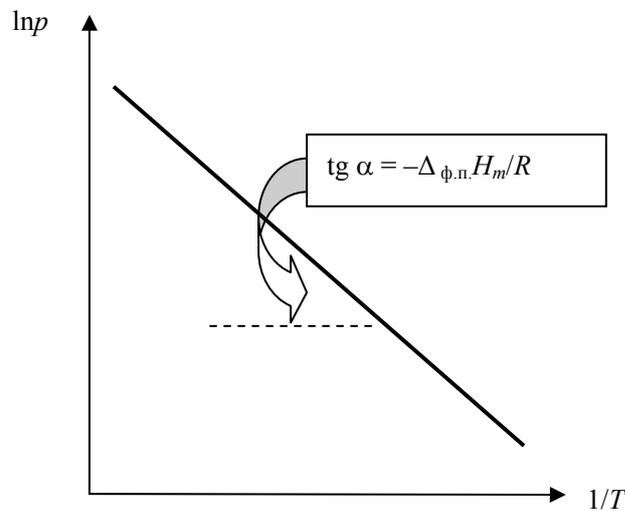
или после разделения переменных:

$$d \ln p = \frac{\Delta_{\text{субл}} H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}, \quad d \ln p = \frac{\Delta_{\text{исп}} H_m}{R} \cdot \frac{dT}{T^2}.$$

Интегрирование последнего уравнения в предположении, что $\Delta_{\text{ф.п.}} H$ не зависит от температуры (что справедливо в узком интервале температур), дает:

$$\ln p = -\frac{\Delta_{\text{ф.п.}} H}{RT} + C, \quad \ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta H_{\text{ф.п.}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right).$$

где C – константа интегрирования. Зависимость $\ln p$ от $1/T$ линейна, а наклон прямой равен $-\Delta_{\text{ф.п.}} H/R$ (см. рис.).



На семинаре будет рассмотрен случай, когда энтальпия фазового перехода зависит от температуры. В этом случае температурная зависимость логарифма давления пара описывается выражением:

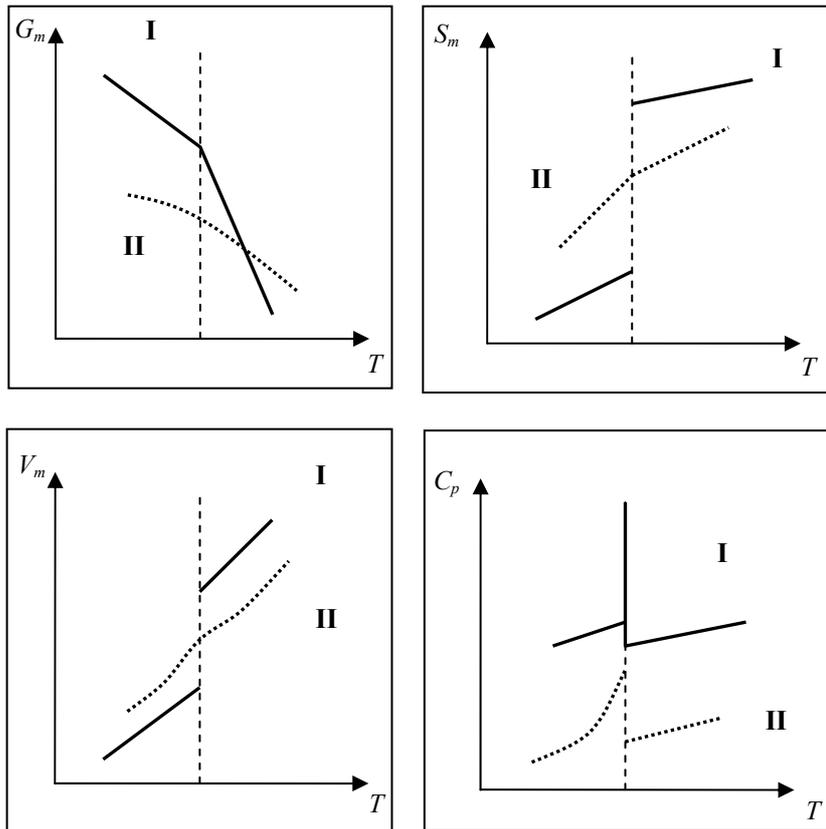
$$\ln p = -\frac{\Delta H_0}{RT} + \frac{\Delta C_p}{R} \ln T + C,$$

где ΔC_p – разность теплоемкостей фаз, находящихся в равновесии, ΔH_0 – константа интегрирования, определяемая из известных значений $\Delta_{\text{ф.п.}} H$ и ΔC_p

Мольные энтальпии возгонки, плавления и испарения при фиксированной температуре связаны соотношением:

$$\Delta_{\text{субл}} H = \Delta_{\text{пл}} H + \Delta_{\text{исп}} H.$$

Описанные выше превращения относятся к *фазовым переходам первого рода*; т.е. переходам, при которых скачкообразно изменяются первые производные от химического потенциала, т.е. S_m и V_m (см. рис.). При *фазовых переходах второго рода* первые производные от химического потенциала непрерывны, а претерпевают разрыв вторые производные: теплоёмкость, коэффициент объёмного расширения α и коэффициент изотермической сжимаемости β . К фазовым переходам второго рода относятся переходы, связанные с изменением симметрии кристаллической решетки, превращение ферромагнитных веществ в парамагнитное состояние, переход в сверхпроводящее состояние и н.др.



Двухкомпонентные системы. Обобщенное уравнение Ван-дер-Ваальса¹

Для двухфазных бинарных смесей, отмеченных индексами ' и '', условие фазового равновесия записывается в виде:

$$\begin{cases} \mu'_A = \mu''_A, & \mu'_B = \mu''_B \\ p' = p'' = p, & T' = T'' = T \end{cases}$$

Если при варьировании переменных состояние равновесия не нарушается, то

$$d\mu'_A = d\mu''_A, \quad d\mu'_B = d\mu''_B.$$

Химические потенциалы компонентов являются функциями температуры, давления и количеств компонентов (или мольной доли компонента В, x):

$$\mu'_i = f_i(p, T, x'), \quad \mu''_i = \phi_i(p, T, x'').$$

Поэтому можно записать:

$$d\mu'_A = \left(\frac{\partial \mu'_A}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu'_A}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} \right)_{p,T} dx' = \bar{V}'_A dp - \bar{S}'_A dT + \left(\frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} \right)_{p,T} dx',$$

$$d\mu''_A = \left(\frac{\partial \mu''_A}{\partial p} \right)_{T,x} dp + \left(\frac{\partial \mu''_A}{\partial T} \right)_{p,x} dT + \left(\frac{\partial \mu''_A}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' = \bar{V}''_A dp - \bar{S}''_A dT + \left(\frac{\partial \mu''_A}{\partial x''} \right)_{p,T} dx''.$$

Подставляя полученные выражения в условие фазового равновесия, получаем

$$(\bar{V}'_A - \bar{V}''_A) dp - (\bar{S}'_A - \bar{S}''_A) dT = \left(\frac{\partial \mu''_A}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_A}{\partial x'} \right)_{p,T} dx', \quad (1a)$$

аналогично для второго компонента

¹ Вывод формул к обязательному материалу не относится

$$(\overline{V}'_B - \overline{V}''_B)dp - (\overline{S}'_B - \overline{S}''_B)dT = \left(\frac{\partial \mu''_B}{\partial x''} \right)_{p,T} dx'' - \left(\frac{\partial \mu'_B}{\partial x'} \right)_{p,T} dx'. \quad (\text{Ib})$$

Полученные уравнения представляют собой *обобщенные уравнения фазовых равновесий (уравнения Ван-дер-Ваальса)*, выраженные через парциальные свойства. Для того, чтобы перейти к интегральным свойствам раствора, надо воспользоваться выражениями, связывающими парциальные и интегральные свойства бинарного раствора (см. лекции 6-8, раздел «**Термодинамические свойства реальных растворов**»). Заменяя в уравнении Ван-дер-Ваальса парциальные свойства на интегральные и выражая частные производные :

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \mu_A}{\partial x} \right)_{p,T} &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} - x \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2} \right)_{p,T} - \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x_2} \right)_{p,T} \\ \left(\frac{\partial \mu_B}{\partial x} \right)_{p,T} &= \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} + (1-x) \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{p,T} - \left(\frac{\partial G_m}{\partial x} \right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G_m}{\partial x^2} \right)_{p,T} \end{aligned}$$

получаем *обобщенные уравнения Ван-дер-Ваальса*, выраженные через интегральные свойства раствора (**уравнения Ia и Ib**):

$$\left(V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right) dp + \left(S'' - S' - (x'' - x') \left(\frac{\partial S'}{\partial x'} \right)_{p,T} \right) dT = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2} \right)_{p,T} dx'$$

$$\left(V'' - V' - (x'' - x') \left(\frac{\partial V''}{\partial x''} \right)_{p,T} \right) dp + \left(S'' - S' - (x'' - x') \left(\frac{\partial S''}{\partial x''} \right)_{p,T} \right) dT = (x'' - x') \left(\frac{\partial^2 G''}{\partial x''^2} \right)_{p,T} dx''.$$

С помощью уравнений Ван-дер-Ваальса можно описать любые фазовые равновесия в бинарных системах. Для этого необходимо конкретизировать вид частных производных химических потенциалов по мольной доле второго компонента. В общем случае

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right) = -\frac{RT}{1-x} + \left(\frac{\partial \mu_1^{\text{ex}}}{\partial x} \right)_{p,T}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right) = \frac{RT}{x} + \left(\frac{\partial \mu_2^{\text{ex}}}{\partial x} \right)_{p,T}.$$

В случае идеальных растворов:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)_{p,T} = -x \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right) = -\frac{RT}{1-x}, \quad \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial x} \right)_{p,T} = (1-x) \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right) = \frac{RT}{x}.$$

В конце текста лекции приведена схема, на которой показано, как выводятся формулы, связывающие различные переменные при равновесии в бинарных системах. На лекции мы рассмотрим вывод нескольких соотношений, остальные формулы предлагается вывести самостоятельно в качестве домашнего задания.

Равновесие жидкость – пар. Законы Д.П.Коновалова

Рассмотрим двухфазную систему, состоящую из двух летучих жидкостей и их паров. Обозначим жидкость индексом ', а паровую фазу – индексом ''. Примем, что температура системы постоянна, $T = \text{const}$. Уравнение **Ia** преобразуется к виду:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = \frac{(x'' - x'')\left(\frac{\partial^2 G'}{\partial x'^2}\right)_{p,T}}{V'' - V' - (x'' - x')\left(\frac{\partial V'}{\partial x'}\right)_{p,T}},$$

где левая часть описывает зависимость общего давления в газовой фазе от состава жидкости. Если учесть, что

- изменение объема жидкости с составом, $(\partial V'/\partial x)_{p,T}$, мало по сравнению с разностью объемов паровой и жидкой фаз,
- вдали от критических условий можно пренебречь удельным объемом жидкости по сравнению с объемом пара $V' \ll V''$,
- в состоянии устойчивого равновесия энергия Гиббса системы минимальна, т.е.

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} > 0,$$

то знак производной $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T$ будет определяться знаком разности $(x'' - x')$. При

$$x'' > x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T > 0, \quad x'' < x', \left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T < 0,$$

что выражает первый закон Коновалова:

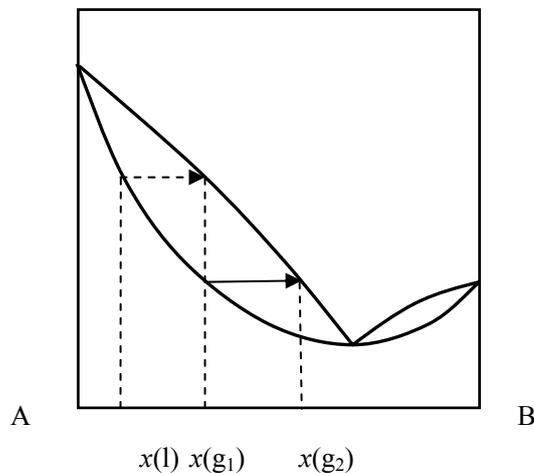
насыщенный пар содержит больше (по сравнению с раствором) того компонента, увеличение концентрации которого в растворе повышает общее давление пара, т.е. понижает температуру кипения смеси при данном давлении.

Если $x'' = x'$, то $\left(\frac{\partial p}{\partial x'}\right)_T = 0$, таким образом, приходим к формулировке второго закон

Коновалова:

точки максимума и минимума на кривой общего давления пара отвечают растворам, состав которого одинаков с составом равновесного с ним пара.

Растворы, у которых составы пара и жидкости совпадают, называются *азеотропами*.



Примеры: дистилляция жидкостей, перегонка с паром

Коллигативные свойства. Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя

Рассмотрим случай, когда растворенное вещество В нелетучее, в газовой фазе (') присутствуют только пары растворителя А, и $p = \text{const}$. Уравнение Ван-дер-Ваальса упрощается с учетом того, что

$$\begin{aligned} dp &= 0 \\ x' &= 0, dx' = 0, \overline{S}'_A = S^\circ_A(g), \\ x'' &\ll 1 \text{ в разбавленном растворе.} \end{aligned}$$

С учетом перечисленных приближений уравнение Ван-дер-Ваальса для растворителя принимает вид:

$$\begin{aligned} 0 - (\overline{S}'_A - \overline{S}''_A)dT &= -\frac{RT}{1-x''} dx'' + 0 = -\frac{RT}{1-x''} dx'' = -RTdx'' \\ - (S^\circ_A(g) - \overline{S}''_A)dT &= -RTdx'' \\ (\overline{H}''_A - H^\circ_A(l) + H^\circ_A(l) - H^\circ_A(g))dT &= -\Delta_v H_A dT = -RT^2 dx'' \\ \frac{dT}{T^2} &= \frac{R}{\Delta_v H_A} dx'' \end{aligned}$$

Интегрируем последнее выражение в пределах от $x = 0$ ($T = T_{v,A}$) до x

$$-\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{v,A}}\right) = \frac{T - T_{v,A}}{T_{v,A}^2} = \frac{R}{\Delta_v H_A} x''$$

↑
если $\Delta T = T - T_{v,A}$ мало

Повышение температуры кипения раствора по сравнению с температурой кипения чистого растворителя:

$$\Delta_v T = \frac{RT_v^2 x}{\Delta_v H_A} = \frac{RT_v^2 M_A m}{\Delta_v H_A} = K_\Delta \cdot m,$$

где m – моляльность раствора, K_Δ – эбулиоскопическая постоянная растворителя, x – мольная доля растворенного вещества, $\Delta_v H$ – энтальпия испарения растворителя, T_v – температура кипения растворителя, M_A – молярная масса растворителя.

Аналогично получается уравнение, описывающее понижение температуры кристаллизации раствора по сравнению с температурой кристаллизации чистого растворителя:

$$\Delta_m T = \frac{RT_m^2 x}{\Delta_m H_A} = \frac{RT_m^2 M_A m}{\Delta_m H_A} = K_K \cdot m,$$

где K_K – криоскопическая постоянная растворителя, $\Delta_m H$ – энтальпия плавления растворителя, T_m – температура плавления растворителя.

Осмоз

Из уравнения Ван-дер-Ваальса также может быть выведено уравнение, описывающее транспорт растворителя в системах, разделенных мембранами. Если раствор и растворитель разделить мембраной, пропускающей только молекулы растворителя, то из-за неравенства химических потенциалов растворителя по обе стороны мембраны возникает поток растворителя. *Осмотическим давлением* называют минимальное давление, которое надо приложить к раствору, чтобы предотвратить этот процесс. С точки зрения термодинамики, самопроизвольный процесс переноса растворителя будет

происходить до тех пор, пока не выровняются химические потенциалы подвижного компонента (растворителя) с обеих сторон мембраны, т.е. до тех пор, пока химический потенциал компонента не перестанет изменяться под влиянием избытка давления на раствор по сравнению с давлением на растворитель. Осмотическое давление раствора показывает, какое гидростатическое давление надо приложить к раствору, чтобы повысить потенциал растворителя до его значения в чистом растворителе.

Рассмотрим раствор (") и растворитель ('), находящиеся в равновесии при разных давлениях. Примем следующие допущения:

температура постоянна, $dT = 0$

$x' = 0$, $dx' = 0$, $\bar{V}'_A = V_{A,m}$, так как с одной стороны мембраны присутствует только чистый растворитель,

$x'' \ll 1$, т.е. раствор разбавлен

В этом случае уравнение Ван-дер-Ваальса для подвижного компонента А – растворителя принимает вид:

$$V_{A,m} dp' - \bar{V}_A'' dp'' = -\frac{RT}{1-x''} dx''$$

Если принять, что парциальный мольный объем растворителя в разбавленном растворе практически не отличается от мольного объема растворителя, а разность $p''-p'$ есть осмотическое давление, π , то

$$-V_{A,m} d\pi = -\frac{RT}{1-x''} dx''$$

При интегрировании этого уравнения получаем:

$$-V_{A,m} \pi = RT \ln(1-x'')$$

Разлагая логарифмическую функцию в ряд и ограничиваясь первым членом, приходим к уравнению

$$\pi = -\frac{RT}{V_{A,m}} \ln(1-x) = \frac{RT}{V_{A,m}} \left(x + \frac{x^2}{2} + \frac{x^3}{3} + \dots \right) \approx \frac{RT}{V_{A,m}} x$$

$$\frac{RT}{V_{A,m}} x = \frac{RT}{V_{A,m}} \cdot \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{RT}{V_{A,m}} \cdot \frac{n_2}{n_1} = \frac{RTn_2}{V} = cRT .$$

Последнее равенство получило название *уравнения Вант-Гоффа*. Оно носит приближенный характер и удовлетворительно выполняется для разбавленных растворов.

Понижение давления пара растворителя над раствором, изменение температуры кипения растворителя и температуры кристаллизации раствора относятся к *коллигативным свойствам*, т.е. таким свойствам, которые не зависят от природы растворенного вещества, а определяются только его количеством. Рассмотренные выше закономерности первоначально были обнаружены экспериментально; при их термодинамическом выводе следует особо обратить внимание на принятые допущения. Все эти выражения приближенны и выполняются тем точнее, чем ближе к идеальным свойства реальных растворов.

С проявлениями коллигативных свойств мы постоянно сталкиваемся в повседневной практике (примеры):

1) эффективным осмотическим аппаратом является почка млекопитающих. Основная метаболическая функция почки заключается в удалении конечных продуктов обмена из крови. В значительной степени она реализуется за счет

осмоса в более концентрированный раствор – мочу – через полупроницаемую мембрану. Выведение воды через почку регулируется антидеуретическим гормоном (АДГ), который поступает в кровь из задней части гипофиза. При недостатке АДГ с мочой выводятся большие количества воды (иногда в 10 раз больше нормы). Избыток АДГ приводит к понижению проницаемости почечной мембраны, так что из организма может при этом выводиться воды существенно меньше нормы.

2) существование осмотического давления – одна из причин подъема воды в стеблях растений. Листья постоянно теряют воду (это процесс называется транспирация), так что концентрация растворенных веществ увеличивается. Вода затем накачивается через ствол и ветви за счет осмотического давления. Для того, чтобы накачать воду до вершины дерева, осмотическое давление должно достигать 10-15 атм.

3) обратный осмос – способ обессоливания морской воды. Для 50%-ой очистки морской воды, надо приложить избыточное давление в 60 атм.

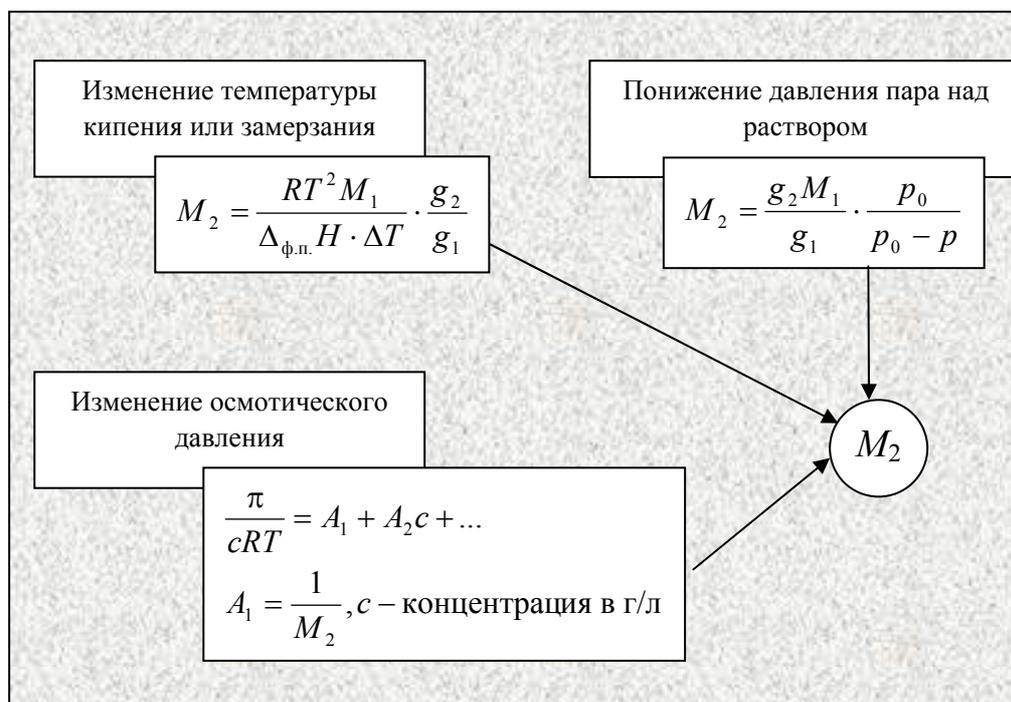
В биохимических исследованиях коллигативные свойства часто используют при определении молярных масс белков и других полимерных молекул (см. схему). На схеме через g_1 и g_2 обозначены навески растворителя и растворенного вещества:

$$n_2 = \frac{g_2}{M_2}, \quad n_1 = \frac{g_1}{M_1} \quad \text{и} \quad x = \frac{n_2}{n_1 + n_2} \approx \frac{n_2}{n_1} = \frac{g_2 M_1}{g_1 M_2}$$

Как видно из схемы, любое из коллигативных свойств может быть использовано для определения молярной массы. Перед тем как решать, которое из них выбрать, необходимо оценить преимущества и недостатки, связанные с измерением данного свойства и использованием того или иного растворителя. Так, понижение точки замерзания 0.01 м водного раствора составляет всего лишь 0.0186 К, в то время как осмотическое давление – 170.24 мм. После разбавления в 50 раз осмотическое давление еще можно будет измерить с достаточной точностью, чего нельзя сказать об измерении температуры. Поэтому при определении молярной массы белков обычно используют осмос.

Эффект Гиббса-Доннана

Уравнение Вант-Гоффа является предельным и выполняется удовлетворительно только для разбавленных растворов. Но это не единственное ограничение его использования. Дело в том, что в физиологическом растворе помимо молекул белков есть еще и небольшие ионы неорганических солей. Диффузия их через мембраны, проницаемые не только для молекул воды, но и для ионов, приводит к дополнительному увеличению осмотического давления. Это эффект называется *эффектом Гиббса-Доннана*. Значение этого эффекта в жизнедеятельности организма чрезвычайно велико, так как именно мембраны такого типа являются структурным компонентом циркуляторных систем организма. В рамках настоящего курса мы рассмотрим описание этого эффекта на качественном уровне.



Рассмотрим систему при некотором значении рН, при котором белок может быть представлен в виде R^-Na^+ (при значениях рН выше изоэлектрической точки белок будет анионом). Весь белок находится в растворе с внутренней стороны мембраны и не может проходить через нее. В качестве второго раствора выберем раствор NaCl, так чтобы сначала все тоны Na^+ и Cl^- находились с внешней стороны мембраны (см. рис).

Мембрана проницаема для малых ионов, поэтому ионы хлора будут двигаться, стремясь равномерно распределиться по всему объему. Каждый ион хлора, проходящий через мембрану должен сопровождаться ионом натрия, иначе с внешней стороны мембраны будет накапливаться положительный заряд, препятствуя дальнейшему протеканию процесса. Белок не может диффундировать и остается внутри мембраны. Если обозначить через x количество перешедших ионов хлора, то равновесное распределение веществ в системе будет выглядеть следующим образом (см. рис.7.3). При равновесии должны быть равны электрохимические потенциалы заряженных частиц (вспомнить полные потенциалы) и соблюдаться условие электронейтральности. С учетом этого получается

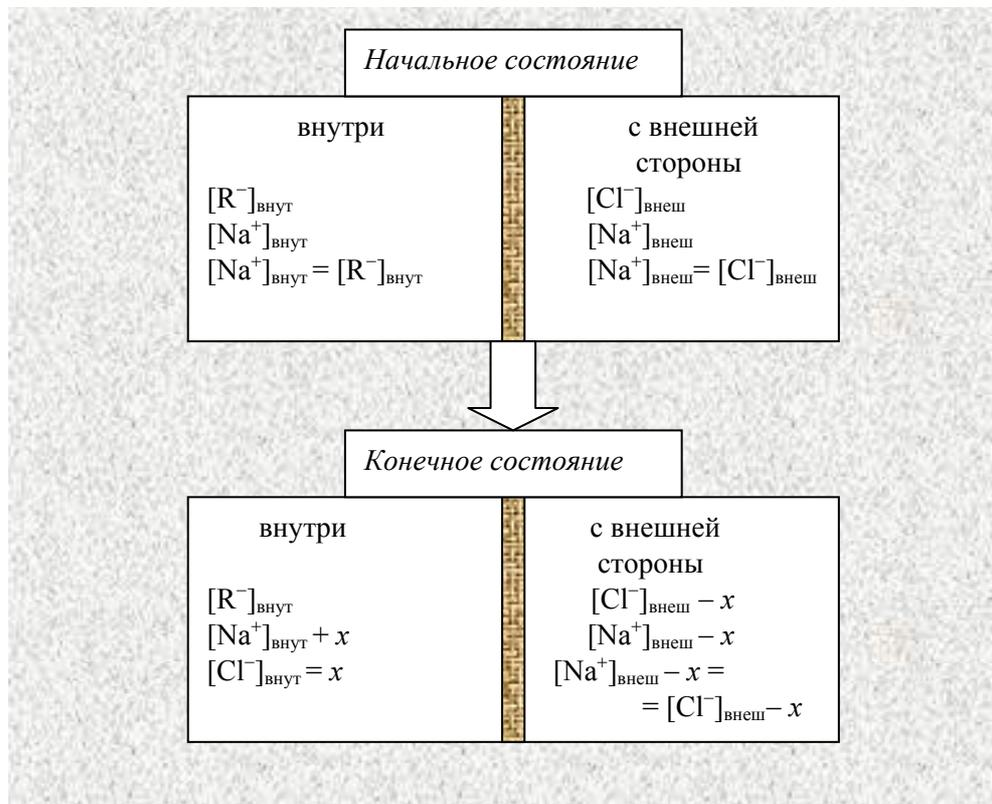
$$x = \frac{[Na^+]_{\text{внеш}}^2}{[Na^+]_{\text{внут}} + 2[Na^+]_{\text{внеш}}}$$

Полученное уравнение позволяет рассчитывать равновесные концентрации веществ по обе стороны мембраны.

Пример: если начальные концентрации натриевой соли белка и внешнего раствора хлорида натрия были 0.1 М, то $x = 0.033$ М, т.е. через мембрану проходит одна третья часть хлористого натрия. Это перераспределение приведет к значительному возрастанию осмотического давления с внутренней стороны мембраны.

Способность некоторых мембран концентрировать ионы просто поразительна. Например, в носовых железах альбатроса, буревестника и некоторых других морских птиц имеются мембраны, которые осуществляют транспорт хлористого натрия из внутренних тканей на поверхность железы в таких высоких концентрациях, что с конца птичьего клюва капает пятипроцентный раствор соли. Буревестник, который большую часть жизни проводит в полете и редко

отдыхает на воде, пользуется специальным способом выбрасывания жидкости через пару трубочек, расположенных в верхней части клюва. Раствор с высокой концентрацией соли выталкивается струей выдыхаемого воздуха на манер водяного пистолета.



Равновесие Гиббса-Доннана.

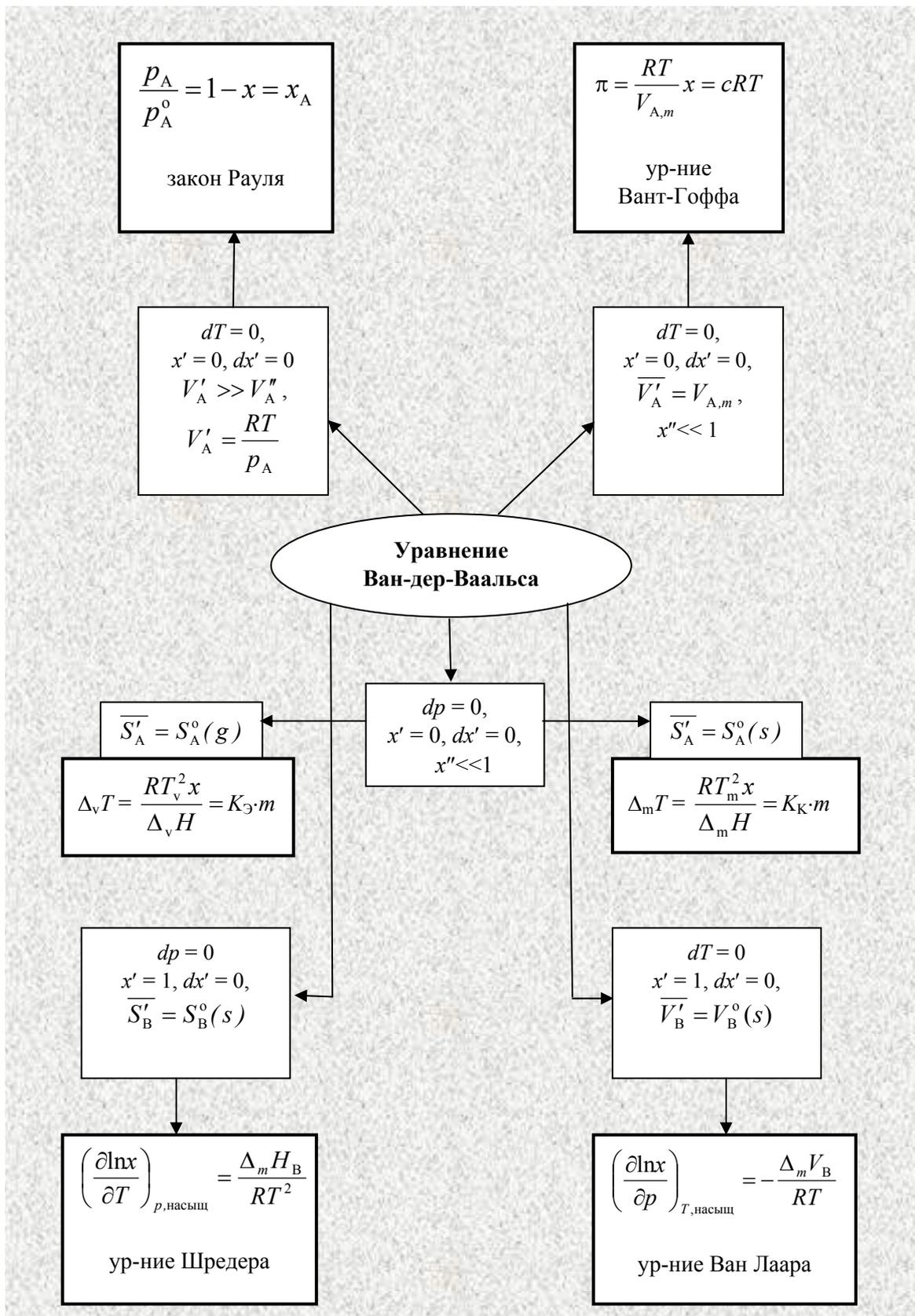


Схема вывода уравнений, связывающих различные переменные, из обобщенного уравнения фазовых равновесий (уравнения Ван-дер-Ваальса)