Einsteinova teória osmotického tlaku

- $V*$- malý objem oddelený od zvyšku roztoku polopriepustnou stenou
- Osmotický tlak vyjadrený rovnicou
- $pV^* = RTz$ (z- látkové množstvo)
- Objem V^*obsahuje častice, ktoré sa líšia od molekúl roztoku veľkosťou. Tieto častice pôsobia na steny objemu tlakom
- $p = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N}$ (n- počet častíc, N- Avogadrova konštanta)
- $p = \frac{RT}{N}\nu \left(\nu = \frac{n}{V^*}\right)$

- Z termodynamiky
- $F = -k_B T ln Z = -k_B T ln \sum_{i=1}^{N} exp\left[-\frac{E_i}{k_B T}\right]$
- V Einsteinovom značení
- $F = -\frac{R}{N} T \lg \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \ldots dp_l = \; -\frac{R}{N} T \lg B$
- $p_1, p_2 \ldots p_l$ - premenné, ktoré úplne určujú stav systému (polohy a komponenty rýchlostí všetkých molekúl v systéme)
- x_i, y_i, z_i - pravouhlé súradnice spojené so stredom hmotnosti jednotlivých častíc
- Stredy hmotností častíc ležia v oblastiach o veľkostiach $dx_i dy_i dz_i$
- $dB = dx_1 dy_1 \ldots dz_n . J$
- J- nezávislé na súradniciach a V^*

- Ak by bol zvolený iný objem dx_i', dy_i', dz_i', ktorý by sa od starého nelíšil veľkosťou
- $dB' = dx_1'dy_1'...dz_n'.J'$
- Dostaneme
- $\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}$

kde $\frac{dB}{B}$ $\left(\frac{dB'}{B}\right)$má význam pravdepodobnosti, že v ľubovoľne zvolenom čase sa stredy hmotností jednotlivých častíc budú nachádzať v oblastiach $dx_1 \ldots dz_n$ $(dx_1' \ldots dz_n')$.

- Oblasti sú rovnako veľké $\Longrightarrow$pravdepodobnosti sa musia rovnať
- $\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B} \Longrightarrow J = J'$
- $\Longrightarrow J$ nezávisí na V^* ani na $x_1, y_1 \ldots z_n$

- Spočítame B
- $B = \int dB = \int dx_1 dy_1 \dots dz_n . J \; = J{V^*}^n$
- Spočítame voľnú energiu
- $F = -\frac{R}{N} T \lg B = -\frac{R}{N} T \lg J{V^*}^n = -\frac{R}{N} T (\lg J + n \lg V^*)$
- Tlak
- $p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N} = \frac{RT}{N}\nu$

$\Longrightarrow$Osmotický tlak je spôsobený tepelným pohybom molekúl

Difúzia

- $\vec{F} = \int p\vec{n}ds = \int_{\Delta S_x} p\vec{n}ds + \int_{\Delta S'_x} p\vec{n}ds$
- $\vec{F} = \int_{\Delta S_x} p(x,y,z)(-1)dydz + \int_{\Delta S'_x} p(x+\Delta x,y,z)(1)dydz$
- $\vec{F} = \int_{\Delta V} \frac{p(x+\Delta x,y,z)-p(x,y,z)}{\Delta x} dxdydz = \int_{\Delta V} \frac{\partial p}{\partial x} dV$
- Podľa Einsteina
- $K\nu - \frac{\partial p}{\partial x} = 0$
- Skúmame stav dynamickej rovnováhy $\Longrightarrow$ v rovnováhe musí byť pohyb častíc spôsobený vonkajšou silou a molekulárnym (Brownovým) pohybom.
- $\frac{\nu K}{6\pi kP} - D\frac{\partial \nu}{\partial x} = 0 \Longrightarrow D = \frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi kP}$
- P- polomer častice, k- koeficient trenia, K- sila, D- koeficient difúzie

Náhodný pohyb častíc vs. difúzia

- Počet častíc, ktorých poloha sa zmení v čase τ z Δ na $\Delta+\mathrm{d}\Delta$
- $dn = n\varphi(\Delta)d\Delta$
- Kde $\int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\Delta)d\Delta = 1$
- φ spĺňa podmienku
- $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta)$
- Budeme predpokladať hustotu častíc ako funkciu polohy a času
- $\nu = f(x,t)$
- Počet častíc nachádzajúcich sa v čase $t+\tau$ medzi rovinami kolmými na os x, pretínajúcimi os v miestach x a $x+dx$
- $f(x,t+\tau)dx = dx.\int_{\Delta=-\infty}^{\Delta=+\infty} f(x+\Delta)\varphi(\Delta)d\Delta$

- τ – malé
- $\Longrightarrow f(x, t + \tau) = f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t}$
- Ďalej rozvinieme $f(x + \Delta, t)$
- $f(x + \Delta, t) = f(x, t) + \Delta \frac{\partial f(x,t)}{\partial x} + \frac{\Delta^2}{2!} \frac{\partial^2 f(x,t)}{\partial x^2} + \cdots$
- Dostaneme
- $f(x, t) + \tau \frac{\partial f}{\partial t} = f. \int_{-\infty}^{\infty} \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial f}{\partial x} \int_{-\infty}^{\infty} \Delta \varphi(\Delta) d\Delta + \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta + \cdots$
- $\varphi(\Delta) = \varphi(-\Delta) \Longrightarrow$ párne členy na pravej strane nulové
- Položíme
- $\frac{1}{\tau} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\Delta^2}{2} \varphi(\Delta) d\Delta = D$

- $\Longrightarrow \frac{\partial f}{\partial t} = D\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$ - difúzna rovnica
- $\frac{\partial \nu}{\partial t} = D\frac{\partial^2 \nu}{\partial x^2} \Longrightarrow \overline{x^2} = 2Dt$
- Priemerný posun častice
- $\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2\frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi kP}t} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi kP}}$