Einsteinova teória osmotického tlak

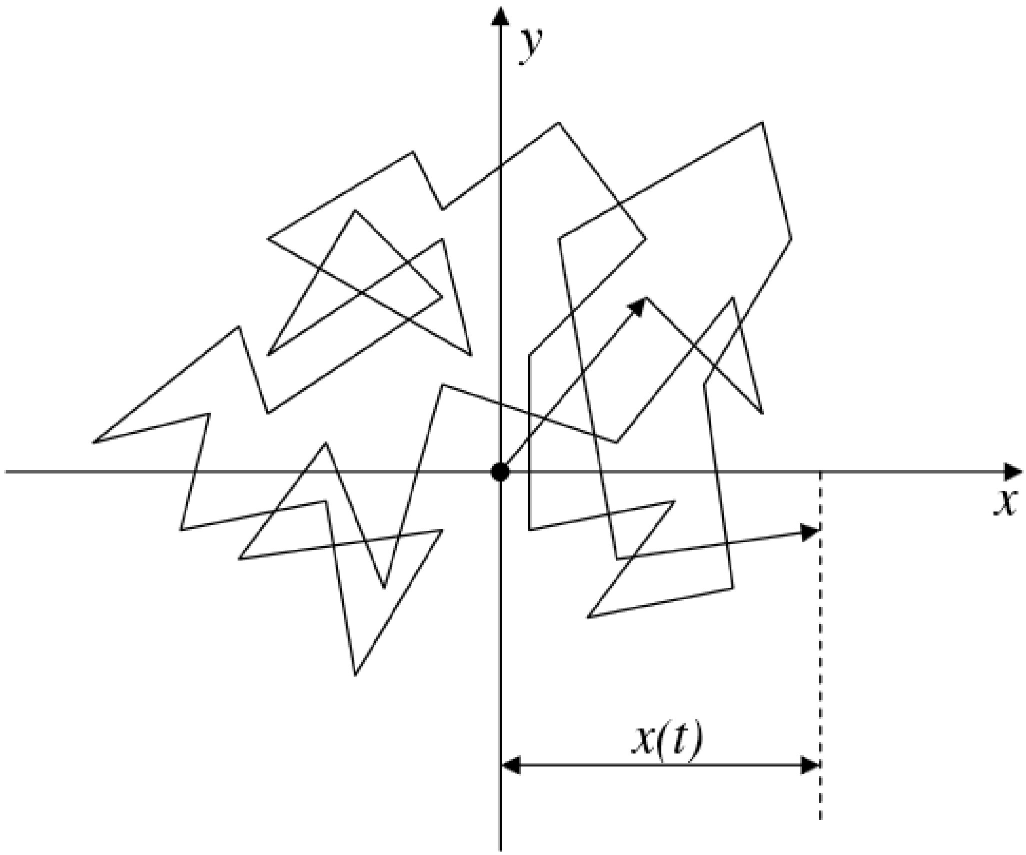
Annalen der Physik

- Článok : O pohybu malých částic suspendovaných vnehybné kapalině, předpokládaném molekulárně-kinetickou teorií tepla (11.5.1905)
- Zaoberá sa v podstate Brownovým pohybom avšak akoby náhodou : „Je možné, že uvažovaný pohyb je totožný s tzv. Brownovým molekulárním pohybem. Protože však nemám o této záležitosti dostatečně přesné informace, nebudu k ní zde zaujímat žádné stanovisko.

Brownov Pohyb

- Je to **náhodný pohyb mikroskopických častíc** v kvapalnom alebo plynnom médiu
- 1827 – biolog a botanik Robert Brown
- Skúmal pohyb peľových zrniečok a neskôr prácu na hladine kvapalného prostredia

Pohyb Brownovskej častice



Obr. 1. Příklad trajektorie brownovské částice.

Moderná éra v teorií Brownovho pohybu

- Prišiel s ňou až Einstein spojením makroskopickej difúznej konštanty *D* s atómovými vlastnosťami hmoty.

$$D = \frac{RT}{N_A 6\pi\eta a} = \frac{k_B T}{6\pi\eta a}$$

Ako k tomuto vzťahu prišiel?

- Úvahy o difúzii : nezaoberal sa pohybom jednej častice v kvapalnom prostredí ale uvažoval súbor častíc rozptyľujúci sa od jedného okamiho na základe difúzie avšak každá podliehajúc Brownovmu pohybmu
- Zahrnul odpor prostredia podľa Stokesovho vzťahu $F_{\mathrm{odp}} = -6\pi\nu a v$ čo je vzťah z klasickej hydrodynamiky

Rovnice plynúce z difúzie

- $\vec{F} = \int p\vec{n}ds = \int_{\Delta S_x} p\vec{n}ds + \int_{\Delta S'_x} p\vec{n}ds$
- $\vec{F} = \int_{\Delta S_x} p(x,y,z)(-1)dydz + \int_{\Delta S'_x} p(x+\Delta x,y,z)(1)dydz$
- $\vec{F} = \int_{\Delta V} \frac{p(x+\Delta x,y,z)-p(x,y,z)}{\Delta x} dxdydz = \int_{\Delta V} \frac{\partial p}{\partial x} dV$
- 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

Teória osmotického tlaku

- Einstein následne skombinoval výsledky s difúzie s jeho osmotickou teóriou
- Ak máme objem V* oddelený polopriepustnou membránou od zvyšku roztoku obsahujúci častice líšiace sa veľkosťou od častíc v ostatnom objeme tak pôsobí na membránu osmotickým tlakom

Pôsobenie tlaku

- $p = \frac{RT}{V^*}\frac{n}{N}$ (n- počet častíc, N- Avogadrova konštanta)
- $p = \frac{RT}{N}\nu \left(\nu = \frac{n}{V^*}\right)$

Termodynamická úvaha

- Silové pôsobenie na pohybujúce sa častice je podľa 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

$$F = -\frac{R}{N} T \lg \int e^{-\frac{EN}{RT}} dp_1 \dots dp_l = -\frac{R}{N} T \lg B$$

- $p_1, p_2 \dots p_l$ - premenné, ktoré úplne určujú stav systému (polohy a komponenty rýchlostí všetkých molekúl v systéme)

- Ak si následne spojíme stredy častíc a stredy hmotností častíc pomocou vzťahu ležiace v oblastiach o veľkosti vzťahom $dB = dx_1 dy_1 \dots dz_n.J$ kde $dx_i dy_i dz_i$ sú rozmery stredov oblastí pričom J je nezávislé dostaneme pre inak zvolené objemy rovnaké vzťahy avšak s indexmi $dB' = dx_1' dy_1' \dots dz_n'.J'$

Následné porovnanie oboch rovníc

- $\frac{dB}{dB'} = \frac{J}{J'}$

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 ⟹pravdepodobnosti sa musia rovnať
- $\frac{dB}{B} = \frac{dB'}{B} \Rightarrow J = J'$
- $\Rightarrow J$ nezávisí na V^* ani na $x_1, y_1 \ldots z_n$

- Vyjadríme si B ako $B = \int dB = \int dx_1 dy_1 \ldots dz_n . J = JV^{*n}$

  pričom po spočítaní voľnej energie

  $F = -\frac{R}{N} T \lg B = -\frac{R}{N} T \lg JV^{*n} = -\frac{R}{N} T (\lg J + n \lg V^*)$

  nám vyjde že osmotický tlak je spôsobený tepelným pohybom molekúl a to tak že

$$p = -\frac{\partial F}{\partial V^*} = \frac{RT}{V^*} \frac{n}{N} = \frac{RT}{N} \nu$$

Výsledný pohyb voľnej častice

- Po započítaní difúznej rovnice a predstavy že koncentrácia častíc je funkciou času dostávame rovnicu priemerného pohybu častice

$$\lambda_x = \sqrt{\overline{x^2}} = \sqrt{2Dt} = \sqrt{2\frac{RT}{N}\frac{1}{6\pi kP}t} = \sqrt{t}\sqrt{\frac{RT}{N}\frac{1}{3\pi kP}}$$

Význam

- Matematické popísanie istého fenoménu zvaného Brownov pohyb a vytvorenie teórie osmotického tlaku na základe toho.
- Využitie v meraní za pomoci osmózy (osmometria)

Ďakujem za pozornosť

$$\frac{\partial f}{\partial t} = D\,\frac{\partial^2 f}{\partial x^2}$$

$$D = kT\,\frac{1}{6\pi\eta a}\,,$$

Rovnice pro intenzitu světla rozptýleného (viz rozptyl světla) jednotkou objemu zředěné (nikoliv *krajně* zředěné) disperzní soustavy s kapalným disperzním prostředím a malými disperzními částicemi (< λ/20), odvozená na základě fluktuační teorie

$$I_\theta = I_\circ \cdot \frac{4\,\pi^2 \cdot n_0^2 \cdot F(\theta) \cdot w}{N_A \cdot \lambda^4 \cdot r^2 \cdot \left(\frac{1}{M} + 2\,B \cdot w + \cdots\right)} \cdot \left(\frac{\mathrm{d}n}{\mathrm{d}w}\right)^2$$