УДК 539.2

ПО ПОВОДУ СТАТЬИ А.ЭЙНШТЕЙНА «НОВОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЗМЕРОВ МОЛЕКУЛ»

Павлов А.М.

Восточно-Казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова, Усть-Каменогорск, e-mail: ampavlov@mail.ru

Приводится другое решение задачи об определении размеров молекул растворённого вещества по вязкости раствора, чем в [1]. Полученные решения отличается коэффициентом от соответствующей формулы в [1]. Показано, что на самом деле этим методом определяется размер не молекул,а кластера,состоящего из молекул растворенного вещества и растворителя. Идея кластеров позволяет объяснить явление насыщения растворов и зависимость растворимости от температуры.

Ключевые слова: вязкость раствора, молекула, объем, насыщение

AS FOR THE ARTICLE OF EINSTEIN'S «NEW DEFINITION OF THE SIZE OF MOLECULES»

Pavlov A.M.

East-Kazakhstan State University named by S. Amanzholov, Ust-Kamenogorsk, e-mail: ampavlov@mail.ru

Is another solution to the problem of determining the size of solute molecules on the viscosity of the solution than in [1]. The resulting solution is different from the corresponding coefficient in the formula [1]. It is shown that in fact this method is not defined by the size of the molecule, and a cluster, consisting of molecules of the solute and the solvent. The idea of clusters helps to explain the phenomenon of saturation of the solution and the dependence of solubility on temperature.

Keywords: viscosity of the solution, molecule, volume, saturation

В названной статье А. Эйнштейн предлагает способ определения размеров молекул растворенного вещества по вязкости [1]. Ниже будет показано, что на самом деле этим методом определяется размер кластера, состоящего из молекулы растворенного вещества и молекул растворителя, т.е. воды.

Воспроизведем идею А. Эйнштейна. Пусть в жидкость помещен шар радиуса a, размеры которого малы. Будем этот шар моделировать расширяющимся потоком несжимаемой жидкости. А. Эйнштейн записывает этот поток в декартовых координатах. Ниже запишем его в сферических координатах. Центр данной системы координат совмещен с центром шара. Тогда

$$v_r = Ar\cos\theta \text{ и }, \quad v_\theta = -\frac{3}{2}Ar\sin\theta, \quad (1)$$

где A – произвольная, но достаточно малая, постоянная. Функции (1) удовлетворяют уравнению

$$div\vec{v}_0 = 0. \quad (2)$$

При стационарном течении вязкой жидкости выполняется равенство

$$gradP = \eta\nabla^2\vec{v} \quad (3)$$

где P – давление; η – коэффициент вязкости; $\vec{v}$ – скорость возмущенного шаром течения. На границе шара должно выполняться условие прилипания жидкости:

$$\vec{v}\big|_{r=a} = 0. \quad (4)$$

Если искать $\vec{v}$ в виде

$$\vec{v} = grad\Phi + \vec{v}',$$

то

$$gradP = \eta\nabla^2 grad\Phi + \eta\nabla^2\vec{v}'$$

и при

$$\nabla^2\vec{v}' = 0$$

получаем

$$P = \eta\nabla^2\Phi \quad (5)$$

или, так как

$$div\vec{v} = \nabla^2\Phi + div\vec{v}' = 0,$$

то

$$P = -\eta\, div\vec{v}'. \quad (6)$$

Все эти уравнения содержат два неизвестных – давление и скорость возмущенного движения. Поэтому какое-то неизвестное приходится подбирать. А.Эйнштейн со ссылкой на Кирхгофа задает давление и получает из записанных выше уравнений компоненты скорости в декартовых координатах. В векторном виде его решение имеет вид

$$\vec{v} = \vec{v}_0 - \frac{5}{2}\frac{a^3\vec{r}(\vec{v}_0\vec{r})}{r^5} + \frac{5}{2}\frac{a^2\vec{r}(\vec{v}_0\vec{r})}{r^7} - \frac{p^5}{r^5}\vec{v}_0, \quad (7)$$

где $\vec{v}_0$ – скорость расширяющегося течения, компоненты къоторой в сферических координатах представлены равенствами (1).

Если записать (7) в проекциях на оси названной системы координат, то получим:

$$v_r = Ar\cos\theta\cdot\left(1-\frac{a^5}{r^5}\right)-\frac{5}{2}\frac{a^3A\cos\theta}{r^2}\cdot\left(1-\frac{a^2}{r^2}\right);$$

$$v_\theta = -\frac{3}{2}Ar\sin\theta\cdot\left(1-\frac{a^5}{r^5}\right). \qquad (8)$$

Скорость возмущенного течения получим, если из (8) отнимем (1):

$$U_r = -\frac{Aa^5}{r^4}\cos\theta-\frac{5}{2}\frac{a^3A\cos\theta}{r^2}\left(1-\frac{a^2}{r^2}\right);$$

$$U_\theta = \frac{3}{2}\frac{Aa^5}{r^4}\sin\theta.$$

Далее, если $U_r = \dfrac{\partial\Phi}{\partial r}$, то

$$\Phi = \frac{5}{2}\frac{a^3A}{r}\cos\theta+\frac{1}{3}\frac{a^5A\cos\theta}{r^3}. \qquad (9)$$

Тогда U_θ должно быть равно

$$U_\theta = \frac{1}{r}\frac{\partial\Phi}{\partial\theta} = -\frac{5}{2}\frac{a^3A}{r^2}\sin\theta+\frac{1}{3}\frac{a^5A}{r^4}\sin\theta$$

и, следовательно, полная проекция скорости на данное направление равна

$$v_\theta = -\frac{3}{2}Ar\sin\theta-\frac{5}{2}\frac{a^3A\sin\theta}{r^2}+\frac{1}{3}\frac{a^5A}{r^4}\sin\theta+\frac{3}{2}\frac{Aa^5}{r^4}\sin\theta.$$

Эта скорость не удовлетворяет граничному условию (4). Чтобы (4) выполнялось необходимо добавить второе слагаемое со знаком плюс,а третье со знаком минус, т.е.

$$v'_\theta = +\frac{5}{2}\frac{a^3A\sin\theta}{r^2}-\frac{1}{3}\frac{a^5A}{r^4}\sin\theta,\ v'_r = 0.$$

Теперь найдем давление, используя равенство (6) и отбрасывая малые слагаемые по отношению $\left(\dfrac{a}{r}\right)^3$:

$$P = \frac{5\eta a^3A}{r^3}\cos\theta. \qquad (10)$$

Соответствующая формула А. Эйнштейна, выраженная через вектор скорости, выглядит следующим образом:

$$P = -\frac{5\eta a^3(\vec{v}_0\,\vec{r})}{r^5},$$

что при подстановке v_{0r} совпадает с (10).

Далее Эйнштейн находит поток энергии через поверхность сферы радиуса R, причем $R >> a$. Для этого необходимо определить тензор напряжений и нормальную, т.е. в нашем случае радиальную, проекцию силы. Затем эту проекцию умножить на v_r и найти интеграл:

$$W = \oint\!\!\oint P_n v_r dS.$$

Тензор напряжений в нашем случае находится по формулам:

$$P_{rr} = P-2\eta\frac{\partial v_r}{\partial r};$$

$$P_{\theta\theta} = P-2\eta\left(\frac{v_r}{rr}+\frac{1}{r}\frac{\partial v_\theta}{\partial\theta}\right); \qquad (11)$$

$$P_{r\theta} = \eta\left(\frac{1}{r}\frac{\partial v_r}{\partial\theta}+\frac{\partial v_\theta}{\partial r}-\frac{v_r}{r}\right).$$

Поскольку в нашей модели $v_\varepsilon = 0$ и течение не зависит от ε, то соответствующие составляющие тензора напряжений не находились.

Определив (11), находим W:

$$W = \oint\!\!\oint\left(P_{rr}\cdot v_r+P_{r\theta}\cdot v_\theta\right)dS. \qquad (12)$$

После вычисления этого интеграла получилось:

$$W = -5\eta A^2V\left(1+\frac{a^3}{2R^3}\right), \qquad (13)$$

что отличается от формулы Эйнштейна множителем 5, у Эйнштейна 2. Оказалось, что W зависит от модели скорости $\vec{v}_0$. Модель Эйнштейна в сферических координатах выглядит гораздо сложнее. Тем не менее, отношение $\dfrac{a^3}{r^3}$ получилось точно такое же как в [1].

Следующий шаг – необходимо обобщить формулу (13) на случай, когда в жидкости находится много шаров. Если просто умножить a^3 на число шаров, то окажется, что у однопроцентного раствора сахара молекулы сахара занимают 0,049 объема раствора, а размеры молекул (шаров) почти в десять раз превосходят размер реальной молекулы. По этой причине Эйнштейн пересчитывает коэффициент A в (13) для системы N шаров. По его расчетам получается, что

$$A^{*} = A(1-\phi),$$

где $\phi = a^3 / R^3$.
Тогда

$$A^2 = A^{*2}(1-\phi)^{-2} = A^{*2}(1+2\phi)$$

и

$$W = -5\eta A^{*2} V(1+2,5N\phi). \qquad (14)$$

В отсутствии шаров потери энергии из-за вязкости составляет

$$W_0 = -5\eta A^{*2} V. \qquad (15)$$

Формулу (14) можно записать в виде (15), если считать за вязкость раствора величину

$$\eta^{*} = \eta(1+2,5\phi N),$$

где N – число молекул растворенного вещества в данном объеме сферы радиуса R.

Тогда отношение вязкости раствора к вязкости чистого растворителя позволяет определить размер молекулы растворенного вещества:

$$\frac{\eta^{*}}{\eta} = 1 + 2,5\frac{a^3 N}{r^3}. \qquad (16)$$

Выразим N через концентрацию раствора. Если масса одной молекулы растворенного вещества равна $m_0 = \mu / N_A$, где μ – молярная масса; N_A – число Авогадро, то

$$\frac{N\mu}{N_A} = C \cdot m_p,$$

где m_p – масса раствора в сфере радиуса R.
Тогда

$$\frac{2,5a^3 N}{R^3} = \frac{2,5V_\mu \cdot C_{mp} \cdot N_A}{\mu V} = 2,5CV_{ш} \cdot \rho_p N_A \mu^{-\lambda},$$

где – $V_{ш} = 4\pi a^3/3$; ρ_p – плотность раствора; C – концентрация. Отсюда

$$V_{ш} = \frac{\mu(\eta^{*}/\eta - 1)}{2,5C\rho_p N_A}. \qquad (17)$$

Если использовать данные по сахарному однопроцентному раствору из [1]: $\mu = 342$ г/моль: $\rho_p = 1,00388$ г/см^3; $C = 0,01$; $\eta^*/\eta = 1б09245$, то получим $\alpha = 5,1\cdot10^{-8}$ см. Подсчитаем размер молекулы сахара по его плотности в твердом состоянии. Согласно таблицам $\rho = 1600$ кг/м^3 или другими словами один моль этого вещества занимает объем 213,75 см^3. Тогда на одну частицу приходится объем $35,5\cdot10^{-23}$ см^3, а размер частицы будет $7,08\cdot10^{-8}$ см.

В статье [2] показано, что среднее расстояние между частицами связано с их диаметром соотношением: $r = 1,165\sigma$. Тогда диаметр молекулы сахара должен быть $\sigma = 6,05$ Å. Как выше было показано, этот размер, подсчитанный по вязкости равен 10,2 Å.

Данное расхождение можно объяснить, если предположить, что шаром радиуса а моделируется не молекула сахара, а кластер, состоящий из молекулы сахара и прилипших к ней молекул воды. Объем сферического слоя между сферами радиуса а и $0,5\sigma$ равен 439,5 Å^3. Если согласно [3] считать что радиус молекулы воды равен 1,8 Å, то ее объем будет 24,4 Å^3. Тогда вокруг молекулы сахара должно находиться около 18 молекул воды. Даже если к 1,8 Å добавить 1 Å, то и тогда вокруг молекулы сахара должно быть около пяти молекул воды.

Вообще говоря, выше описанная замена коэффициента A вызывает некоторое недоумение. Дело в том, что в слабом растворе молекулы растворённого вещества находятся достаточно далеко друг от друга и возмущённое течение одного шара не влияет на течение вокруг другого. Следовательно, потери энергии вследствие вязкости, не зависящие от координат частиц, будут просто складываться. Но тогда, как выше уже говорилось, радиус «молекулы»-шара будет $25,5\cdot10$ см. Это и заставило Эйнштейна изменить коэффициент А. Такой большой размер кластера тоже вызывает недоверие. Только эксперимент может показать какого размера кластеры в растворе возможны.

На идею о существовании кластеров в растворе наталкивает еще один момент. Если подсчитать отношение объема шаров к объему жидкости по вязкости, то при $C = 0,01$ это отношение равно 0,0098. В то время как по концентрации и объему сухого сахара это отношение равно 0,0061. Следовательно, объем шаров в 1,6 раза больше, чем объем молекул сахара.

Эйнштейн связывает это расхождение с тем, что молекулы сахара уменьшают подвижность молекул воды. На наш взгляд молекулы сахара не просто уменьшают подвижность молекул воды, а удерживают их около себя.

Идея кластеров в растворах позволяет объяснить явление насыщения при растворении. Если все молекулы растворителя окажутся занятыми в кластерах, образованных молекулами растворителя, то растворение прекращается.

Выводы

1. По вязкости раствора определяется размер не молекул растворного вещества, а размер кластера, состоящего из молекул растворенного вещества и растворителя.

2. В кластере может находиться до 20 молекул растворителя вокруг молекулы растворенного вещества.

3. Идея кластеров позволяет объяснить механизм насыщения растворов если в растворе не остается свободных молекул воды или их мало, то растворение прекращается. При повышении температуры кластеры распадаются и растворимость растет.

Список литературы

1. Эйнштейн А. Собрание научных трудов. Т.3. – М.: Наука, 1906. – С. 75.

2. Павлов А.М. Определение среднего расстояния между молекулами в кластере с помощью теоремы вириала // Ключови вопроси в съвременната наука-2011: материалы 7 международной научно-практической конференции т. 36 Математика. Физика. – София, 2011.

3. Саркисов Г.Н. Структурные модели воды // УФН. – 2006. – т. 176. – №8.