Karakterisering af jordpartikler/kolloider [Colloids] (10 point)

Studiet af kolloider [Colloidal science] er nyttig til at karakterisere jordpartikler, fordi mange af dem kan betragtes som kolloider af mikrometerstørrelse. Brownsk bevægelse (tilfældig bevægelse af kolloider) kan f.eks. bruges til at måle partikelstørrelser.

Del A. Kolloiders bevægelser (1.6 point)

Vi studerer en endimensional Brownsk bevægelse af en kolloid partikel med massen M. Bevægelsesligningen for dens hastighed $v(t)$ er:

$$M\dot{v} = -\gamma v(t) + F(t) + F_{\text{ext}}(t), \tag{1}$$

hvor γ er friktionskoefficienten, $F(t)$ er en kraft, der skyldes tilfældige kollisioner med vandmolekyler, og $F_{\text{ext}}(t)$ er en ekstern kraft.

I del A antager vi, at $F_{\text{ext}}(t) = 0$.

A.1	Antag, at et vandmolekyle kolliderer med partiklen når $t = t_0$, hvormed partiklen får tilført en bevægelsesmængde [impulse] I_0. Herefter er $F(t) = 0$. Antag at $v(t) = 0$ før kollisionen. Da er $v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$ for $t > t_0$ for konstanter v_0 og τ. Bestem v_0 og τ ved hjælp af I_0 og størrelserne i ligning (1).	0.8pt

I de følgende spørgsmål må du bruge τ i dine svar.

A.2	Partiklen kolliderer med flere vandmolekyler, et efter et. Antag, at den i'te kollision tilfører bevægelsesmængde I_i til tidspunktet t_i. Lad $v(0) = 0$. Bestem $v(t)$ for $t > 0$. Angiv også en ulighed for de værdier af t_i, der skal tages i betragtning for et given t. I svararket er det ikke nødvendigt at angive dette interval i udtrykket for $v(t)$.	0.8pt

Del B. Effektiv bevægelsesligning (1.8 point)

Resultaterne i del A viser at partikelhastighederne $v(t)$ og $v(t')$ kan ses som ukorrelerede og tilfældige størrelser, hvis $|t - t'| \gg \tau$. Derfor betragter vi en teoretisk model til approksimativt at beskrive en endimensionel Brownsk bevægelse.

Del tiden op i diskrete tidsintervaller af længde $\delta \gg \tau$ og antag at partiklen hastighed skifter tilfældigt i hvert tidsinterval. Konkret:

$$v(t) = v_n \quad (t_{n-1} < t \leq t_n), \tag{2}$$

hvor $t_n = n\delta$ $(n = 0, 1, 2, \cdots)$ og v_n er tilfældige hastigheder med

$$\langle v_n \rangle = 0, \quad \langle v_n v_m \rangle = \begin{cases} C & (n = m), \\ 0 & (n \neq m), \end{cases} \tag{3}$$

hvor C er en parameter, der afhænger af δ.

Her angiver $\langle X \rangle$ forventningsværdien af en stokastisk (tilfældig) variabel X. Det vil sige, at hvis man tager gennemsnittet af uendelig mange udfald af X får man $\langle X \rangle$.

Betragt nu partikelforskydningen $\Delta x(t) = x(t) - x(0)$ for tider $t = N\delta$, hvor N er et helt tal.

B.1	Bestem $\langle \Delta x(t) \rangle$ og $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ udtrykt ved C, δ, og t.	1.0pt

B.2	Størrelsen $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ kaldes den gennemsnitlige kvadratiske forskydning (MSD). Det er en karakteristisk størrelse ved Brownsk bevægelse, i grænsen $\delta \to 0$. Hermed kan vi vise at $C \propto \delta^\alpha$ og $\langle \Delta x(t)^2 \rangle \propto t^\beta$ i grænsen $\delta \to 0$. Bestem eksponenterne α og β.	0.8pt

Del C. Elektroforese [Ectrophoresis] (2.7 point)

Elektroforese [electrophoresis] er transport af ladedede partikler af et elektrisk felt. En opslæmning (også kaldet suspension) af kolloider med masse M og ladning $Q\ (>0)$ anbringes i en smal kanal med et tværsnit A (Fig.1(a)). Se bort fra vekselvirkningen mellem partiklerne, effekter fra væggen, væsken, ionerne i væsken og tyngdekraften.

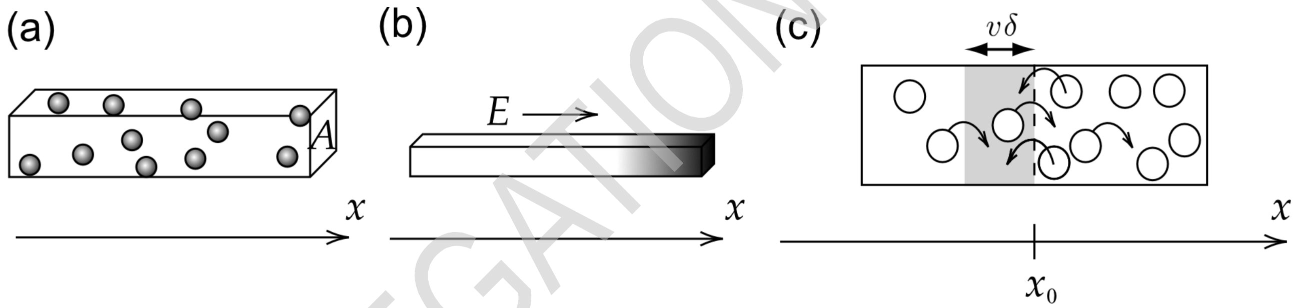


Fig.1: Opstilling til del C.

Ved at påføre et homogent elektrisk felt E i x-retningen transporteres partiklerne, og partikelkoncentrationen $n(x)$ (antal partikler pr. volumenenhed) bliver uensartet (Fig.1(b)). Hvis E fjernes, forsvinder denne uensartethed gradvist. Dette skyldes partiklernes Brownske bevægelse. Hvis $n(x)$ ikke er ensartet, kan antallet af højre- og venstregående partikler være forskelligt (Fig.1(c)). Dette genererer en partikelflux $J_D(x)$, som angiver gennemsnitlige antal partikler pr. enhed tværsnitsareal og enhedstid, der flyder langs x-aksen forbi x_0. Denne flux opfylder

$$J_D(x) = -D\frac{dn}{dx}(x), \tag{4}$$

hvor D er en konstant kaldet diffusionskoefficienten.

Antag, at halvdelen af partiklerne har hastigheden $+v$ og den anden halvdel har hastigheden $-v$. Lad $N_+(x_0)$ være antallet af partikler med hastigheden $+v$, der krydser x_0 fra venstre mod højre pr. tværsnitsareal og tidsenhed. For at partikler med hastigheden $+v$ kan krydse x_0 i tidsintervallet δ skal de være i det skraverede område i Fig.1(c). Da δ er lille, kan vi approksimere $n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0)\frac{dn}{dx}(x_0)$ i dette område.

C.1	Bestem et udtryk for $N_+(x_0)$. Dit svar skal udtrykkes ved hjælp af en eller flere af størrelserne $v,\ \delta,\ n(x_0)$, og $\frac{dn}{dx}(x_0)$.	0.5pt

Vi definerer $N_-(x_0)$ som modstykket til $N_+(x_0)$ for hastigheden $-v$. Dermed er $J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0) \rangle$. Bemærk at fra ligning (3) har vi $\langle v^2 \rangle = C$.

C.2	Bestem $J_D(x_0)$ ved hjælp af en eller flere af størrelserne C, δ, $n(x_0)$ og $\frac{dn}{dx}(x_0)$. Brug dit resultat fra ligning (4) til at udtrykke D ved hjælp af C og δ, og $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ ved hjælp af D og t.	0.7pt

Betragt det osmotiske tryk Π. Dette er givet ved $\Pi = \frac{n}{N_A} RT = nkT$ hvor N_A er Avogadro-konstanten, R er gaskonstanten, T er temperaturen og $k = \frac{R}{N_A}$ er Boltzmann-konstanten.

Betragt en ikke-ensartet partikelkoncentration $n(x)$ skabt af et E-felt. Dermed er $\Pi(x)$ en funktion af x. Betragt et lille udsnit af længde Δx. I dette lille udsnit udligner kraften fra det elektriske felt E og kræfterne fra de osmotiske tryk $\Pi(x)$ og $\Pi(x + \Delta x)$ hinanden.

Bemærk, at Δx er lille så vi kan approximere

$n(x + \Delta x) - n(x) \simeq \Delta x \frac{dn}{dx}(x)$. Tillige kan vi antage at $n(x)$ er konstant.

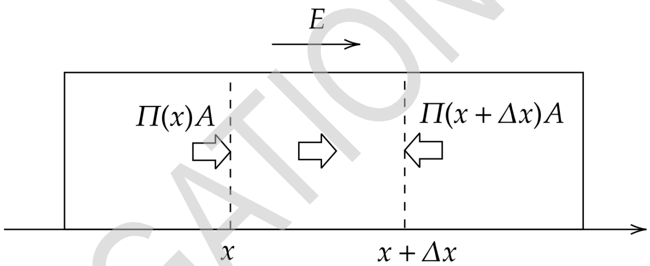


Fig.2: Kraftbalance.

C.3	Udtryk $\frac{dn}{dx}(x)$ ved hjælp af $n(x)$, T, Q, E og k.	0.5pt

Betragt nu fluxbalancen:

Udover partikelfluxen $J_D(x)$ fra den Brownske bevægelse, er der også en partikelflux fra det elektriske felt, $J_Q(x)$ givet ved

$$J_Q(x) = n(x)u, \tag{5}$$

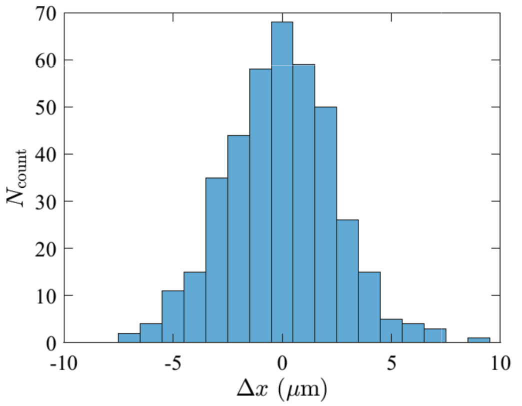
hvor u er terminalhastigheden for partikler, der drives af feltet.

C.4	Antag $\langle v(0) \rangle = 0$ og $\langle F(t) \rangle = 0$ for alle tider t. Bestem $\langle v(t) \rangle$ og $u = \lim_{t\to\infty} \langle v(t) \rangle$ ved at bruge ligning (1) med $F_{\text{ext}}(t) = QE$.	0.5pt

C.5	Bemærk, at kontinuitetsligningen/fluxbalancen giver $J_D(x) + J_Q(x) = 0$. Udtryk diffusionskoefficienten D ved hjælp af k, γ, og T.	0.5pt

Del D. Gennemsnitlig kvadratisk forskydning[Mean square displacement] (2.4 point)

Vi observerer den brownske bevægelse af en isoleret, sfærisk kolloid partikel med radius $a = 5.0\ \mu$m i vand. Figur 3 viser histogrammet af forskydninger Δx målt i x-retningen ved hvert interval $\Delta t = 60$ s. Friktionskoefficienten er $\gamma = 6\pi a\eta$ hvor $\eta = 8.9 \times 10^{-4}$ Pa · s er vandets viskositet. Temperaturen er $T = 25$ °C.



Δx (μm)	-10	-9	-8	-7	-6	-5	-4
N_{count}	0	0	0	2	4	11	15

Δx (μm)	-3	-2	-1	0	1	2	3
N_{count}	35	44	58	68	59	50	26

Δx (μm)	4	5	6	7	8	9	10
N_{count}	15	5	4	3	0	1	0

Fig.3: Histogram over forskydninger.

D.1 Estimér værdien af N_A op til to betydende cifre ud fra dataene i Fig.3, uden at bruge det faktum, at det er Avogadro-konstanten . Gaskonstanten er $R = 8.31$ J/K · mol. Brug ikke den værdi af Boltzmann-konstanten k, der er angivet i de generelle instruktioner. Bemærk at du kan få en anden værdi for Avogadro-konstanten end den, der er angivet i de generelle instruktioner. **1.0pt**

Nu udvider vi modellen i del B til at beskrive bevægelsen af en partikel med ladning Q i et elektrisk felt E. Partikelhastigheden $v(t)$ i ligning (2) skal erstattes af $v(t) = u + v_n\ (t_{n-1} < t \leq t_n)$, hvor v_n opfylder ligning (3), og u er terminalhastigheden fra ligning (5).

D.2 Udtryk den gennemsnitlige kvadratiske forskydning $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ ved hjælp af u, D, og t. Find omtrentlige potenslove for små t og store t, samt det karakteristiske tidspunkt t_*, som adskiller de to regimer. Tegn en skitse af den gennemsnitlige kvadratiske forskydning i et log-log plot og angiv den omtrentlige placering af t_*. **0.8pt**

Vi betragter nu svømmende mikrober (Fig.4(a)). I denne model vil vi kun se på én dimension (Fig.4(b)). Mikrober kan modelleres som sfæriske partikler med radius a. De svømmer med en hastighed på enten $+u_0$ eller$-u_0$, med tilfældigt fortegn i hvert tidsinterval δ_0 og uden korrelationer mellem fortegnene. Den observerede bevægelse er en kombination af forskydninger på grund af svømning og forskydninger på grund Brownsk bevægelse.

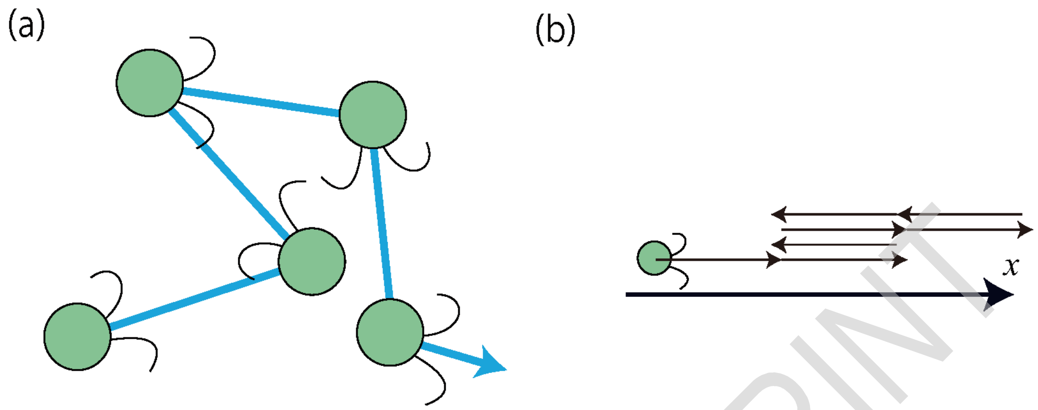


Fig.4: (a) Bevægelse af mikrober. (b) Den endimensionelle version.

D.3 Figur 5 viser den gennemsnitlige kvadratiske forskydning $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ for disse mikrober og viser forskellige potenslove for små, store og mellemliggende t, som angivet med stiplede linjer. Find en potenslov for hvert tidsinterval, og udtryk den ved hjælp af en eller flere af størrelserne D, u_0, δ_0, og t. **0.6pt**

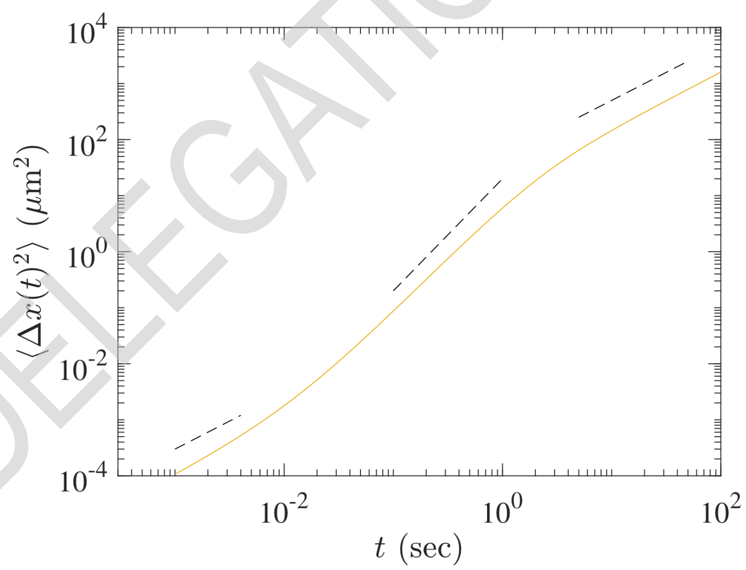


Fig.5: Gennemsnitlig kvadratisk forskydning af mikroberne.

Del E. Rensning af vand (1.5 point)

I denne delopgave betragter vi rensning af vand, herunder kolloideagtige jordpartikler som vi tilsætter elektrolytter for at koagulere dem. Partiklerne interagerer gennem van der Waals-kræfter og elektrostatiske kræfter. De elektrostatiske kræfter inkluderer effekter af både overfladeladninger og det omgivende lag af modsatladede ioner (henholdsvis kaldet modioner og det elektriske dobbeltlag; Fig.6(a)).

Som konsekvens er interaktionspotentialet for partikelafstanden d (Fig.6(b)) givet ved

$$U(d) = -\frac{A}{d} + \frac{B\epsilon(kT)^2}{q^2} e^{-d/\lambda}, \tag{6}$$

hvor A og B er positive konstanter, ϵ er permittiviteten for vand, og λ er tykkelsen af det elektriske dobbeltlag. Antag at ionernes ladninger er $\pm q$. Da er

$$\lambda = \sqrt{\frac{\epsilon kT}{2N_A q^2 c}} \tag{7}$$

hvor c er stofmængdekoncentration af ioner.

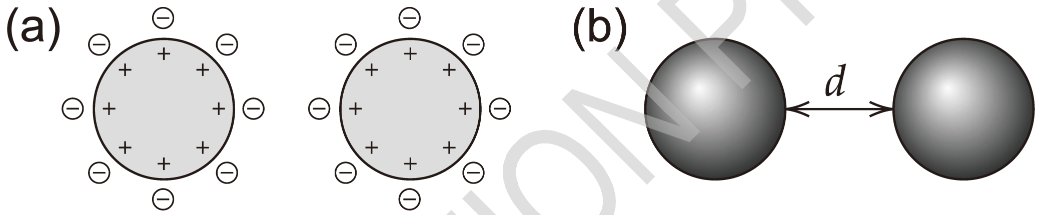


Fig.6: (a) Overfladeladninger af kolloider og modioner. (b) Definition af afstanden d.

E.1	Ved at tilsætte natriumchlorid (NaCl) til opslæmningen, vil kolloiderne koagulere. Bestem den laveste koncentration c af NaCl, der er nødvendig for koagulering. Det er tilstrækkeligt at betragte to partikler uden termiske fluktuationer, dvs. $F(t) = 0$ i ligning (1). Du kan antage, at terminalhastigheden for den givne potentielle kraft nås øjeblikkeligt.	1.5pt