Свойства коллоидных частиц (10 баллов)

Наука о коллоидных системах полезна для определения свойств частиц почвы, так как основная их часть может быть рассмотрена как коллоидные частицы микрометрового размера. Например, броуновское движение (случайные движения коллоидных частиц) может быть использовано для измерения размера частицы.

Часть A. Движение коллоидных частиц (1.6 балла)

Рассмотрим одномерное броуновское движение коллоидной частицы массой M. Уравнение движения для скорости частицы $v(t)$ выглядит следующим образом:

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

где γ – коэффициент, характеризующий сопротивление, $F(t)$ – сила, возникающая из-за случайных столкновений с молекулами воды, $F_{\text{ext}}(t)$ – внешняя сила. В Части A мы считаем, что $F_{\text{ext}}(t) = 0$.

A.1	Рассмотрим ситуацию, когда молекула воды сталкивается с частицей в момент времени $t = t_0$ и передаёт импульс I_0. После столкновения $F(t) = 0$. Если скорость до столкновения $v(t) = 0$, то после столкновения $v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$ для времён $t > t_0$. Найдите v_0 и τ, используя I_0 и необходимые параметры из выражения (1).	0.8pt

В следующем пункте вы можете выражать ответы через τ.

A.2	На самом деле происходит множество столкновений молекул воды с частицей, одно за другим. Столкновение с номером i передаёт импульс I_i и происходит в момент времени t_i. Найдите $v(t)$ при условии, что $v(0) = 0$. Приведите неравенство для t_i, которое должно быть выполнено для заданного t. В листе ответов не обязательно указывать данный диапазон в выражении для $v(t)$.	0.8pt

Часть B. Эффективное уравнение движения (1.8 балла)

Предыдущие результаты показывают, что скорости частицы $v(t)$ и $v(t')$ могут рассматриваться как некоррелированные случайные величины при условии $|t - t'| \gg \tau$. Исходя из этого, для описания одномерного броуновского движения можно предложить модель случайных изменений скорости в каждый временной интервал δ $(\gg \tau)$, то есть,

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

где $t_n = n\delta$ $(n = 0, 1, 2, \cdots)$ и v_n – случайная величина. Эта случайная величина удовлетворяет условию

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

где параметр C зависит от δ. Здесь $\langle X \rangle$ обозначает среднее значение величины X. Другими словами, если выбрать случайную величину X бесконечное количество раз, то среднее значение этой выборки будет $\langle X \rangle$.

Рассмотрим смещение частицы $\Delta x(t) = x(t) - x(0)$ для $t = N\delta$ где N некоторое целое число.

B.1	Найдите $\langle \Delta x(t) \rangle$ и $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$, результат выразите через C, δ, и t.	1.0pt

B.2	Величина $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ называется среднеквадратичное смещение (mean square displacement, MSD). Эта величина наблюдается в случае Броуновского движения и в предельном случае $\delta \to 0$. Можно показать, что $C \propto \delta^\alpha$ и $\langle \Delta x(t)^2 \rangle \propto t^\beta$. Найдите численные значения α и β.	0.8pt

Часть C. Электрофорез (2.7 балла)

Электрофорез – перенос заряженных частиц в электрическом поле. Взвесь коллоидных частиц массой M и зарядом $Q\ (>0)$ помещается в узкий канал с поперечным сечением A (рис. 1(a)). Мы пренебрегаем взаимодействием между частицами, влиянием стенок, жидкости, и ионов в ней, и гравитацией.

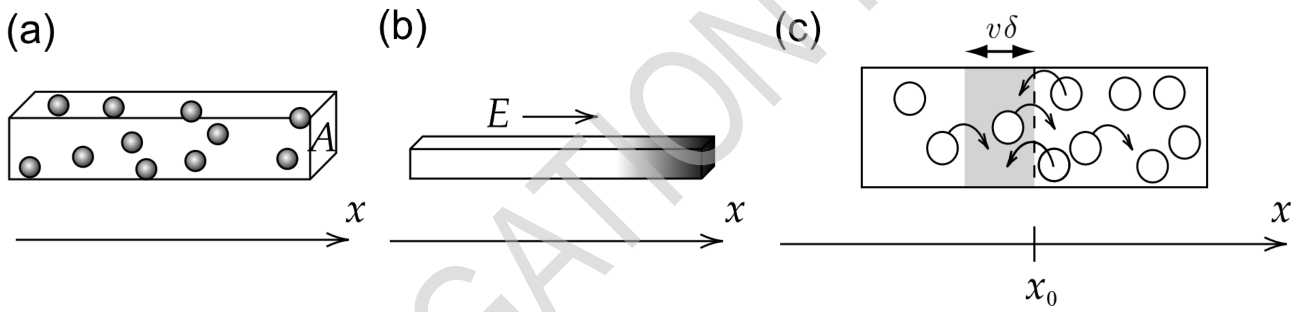


Рис.1: Иллюстрации для части C.

Если приложить однородное электрическое поле напряженностью E в направлении оси x, частицы сдвигаются и их концентрация $n(x)$ (количество частиц на единицу объёма) становится неоднородной (рис. 1(b)). Если затем электрическое поле E убрать, то неоднородность со временем пропадает. Это происходит из-за броуновского движения частиц. Если $n(x)$ неоднородна, то количество частиц переходящих слева направо и справа налево отличается (рис. 1(c)). Это приводит к наличию потока частиц $J_D(x)$. Последняя величина есть среднее количество частиц, которые имеют координату x и движутся вдоль оси x , деленное на площадь поперечного сечения и интервал времени. Поток удовлетворяет соотношению

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

где D – коэффициент диффузии.

Для простоты предположим, что одна половина частиц имеет скорость $+v$, а вторая половина имеет скорость $-v$. Пусть $N_+(x_0)$ количество частиц имеющих скорость $+v$, которые пересекают плоскость x_0 слева направо через единичную площадь в единицу времени. Частицы со скоростями $+v$, которые пересекут плоскость x_0 за временной интервал δ, находятся в тёмной области (рис. 1(c)). Так как величина δ мала, получаем что $n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0)\frac{dn}{dx}(x_0)$ в этой области.

C.1	Найдите $N_+(x_0)$, при необходимости выражайте через $v,\ \delta,\ n(x_0)$, и $\frac{dn}{dx}(x_0)$.	0.5pt

Определим $N_-(x_0)$ по аналогии $N_+(x_0)$ для скоростей $-v$. Выражение для полного потока $J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0)\rangle$. Согласно выражению (3), $\langle v^2\rangle = C$.

C.2	Найдите $J_D(x_0)$, при необходимости выражайте через C, δ, $n(x_0)$, и $\frac{dn}{dx}(x_0)$. Используя это и выражение (4), выразите D через C и δ. Также найдите $\langle \Delta x(t)^2\rangle$ через D и t.	0.7pt

Далее рассмотрим явления, связанные с осмотическим давлением Π. Оно находится по формуле $\Pi = \frac{n}{N_A}RT = nkT$, где N_A – постоянная Авогадро, R – универсальная газовая постоянная, T – температура, $k = \frac{R}{N_A}$ – постоянная Больцмана. Рассмотрим неоднородную концентрацию, которая образовалась под действием электрического поля E (рис. 1(b)). Так как $n(x)$ зависит от x, то и $\Pi(x)$ тоже. Сила из-за $\Pi(x)$ и $\Pi(x+\Delta x)$ должна быть уравновешена силой электрического поля E, действующей на частицы (рис. 2). Здесь мы рассматриваем малый интервал Δx, поэтому внутри этого интервала можно считать $n(x)$ постоянным, тогда как$n(x+\Delta x) - n(x) \simeq \Delta x \frac{dn}{dx}(x)$.

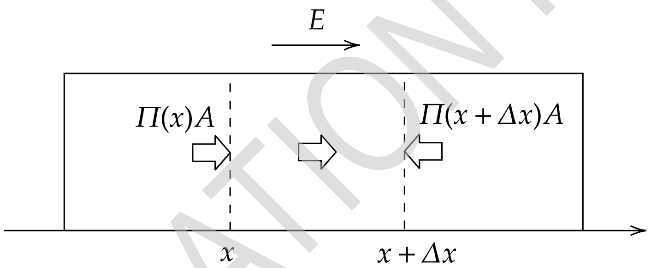


Рис. 2: Равенство сил.

C.3	Выразите $\frac{dn}{dx}(x)$ через $n(x)$, T, Q, E, и k.	0.5pt

Теперь рассмотрим условие на потоки. Кроме потока $J_D(x)$ из-за броуновского движения, присутствует поток $J_Q(x)$ из-за наличия электрического поля. Он выражается как

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

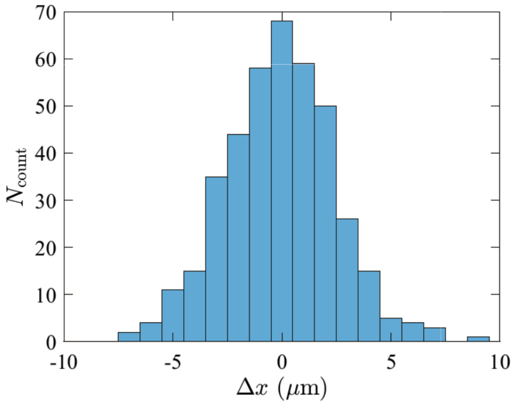
где u – установившаяся скорость частиц, движущихся под действием поля.

C.4	Для определения u, будем использовать выражение (1), в котором $F_{\text{ext}}(t) = QE$. Так как $v(t)$ флуктуирует, будем рассматривать $\langle v(t)\rangle$. Считая что $\langle v(0)\rangle = 0$ и используя $\langle F(t)\rangle = 0$, найдите $\langle v(t)\rangle$ и получите $u = \lim_{t\to\infty}\langle v(t)\rangle$.	0.5pt

C.5	Условие баланса потоков записывается как $J_D(x) + J_Q(x) = 0$. Выразите коэффициент диффузии D через k, γ, и T.	0.5pt

Часть D. Среднеквадратичное смещение (2.4 балла)

Предположим, что мы наблюдаем в воде броуновское движение отдельной сферической коллоидной частицы радиусом $a = 5.0$ мкм. Рисунок 3 показывается гистограмму смещений Δx, измеренных вдоль оси x каждые $\Delta t = 60$ с. Коэффициент, характеризующий сопротивления вычисляется как $\gamma = 6\pi a\eta$, где $\eta = 8.9\times10^{-4}$ Па · с – вязкость воды. Температура $T = 25\,^\circ$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

Рис. 3: Гистограмма для смещений.

D.1	Оцените значение N_A с точностью до двух значащих цифр, не используя тот факт, что это постоянная Авогадро. Используйте данные Рис. 3. Универсальная газовая постоянная $R = 8.31$ Дж/К · моль. Не используйте значение постоянной Больцмана k из таблицы констант. Имейте ввиду, что вы можете получить значение постоянной Авогадро, отличное от табличного.	1.0pt

Теперь мы расширим модель из части B так, чтобы она описывала движение частиц с зарядом Q в электрическом поле E. Скорость частицы $v(t)$, рассматриваемая в выражении (2), должна быть заменена на $v(t) = u + v_n$ $(t_{n-1} < t \leq t_n)$, где v_n удовлетворяет выражению (3) и u есть установившееся скорость из выражения (5).

D.2	Выразите среднеквадратичное смещение $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ через u, D, и t. Получите приближенные степенные выражения для маленьких t и больших t. Кроме того, получите характерное время t_*, при котором происходит изменение. Нарисуйте качественный график зависимости среднеквадратичного смещения от времени в логарифмических координатах. Укажите на нём положение t_*.	0.8pt

Рассмотрим теперь плавающего микроба (Рис. 4(a)). Для упрощения будем использовать одномерное движение (Fig.4(b)). Считаем, что это сферические частицы радиуса a. Микроб плавает со скоростью либо $+u_0$, либо $-u_0$, знак выбирается случайно, через интервал времени δ_0, корреляция отсутствует. Наблюдаемое движение есть комбинация смещения из-за активного перемещения микроба и смещения из-за броуновского движения.

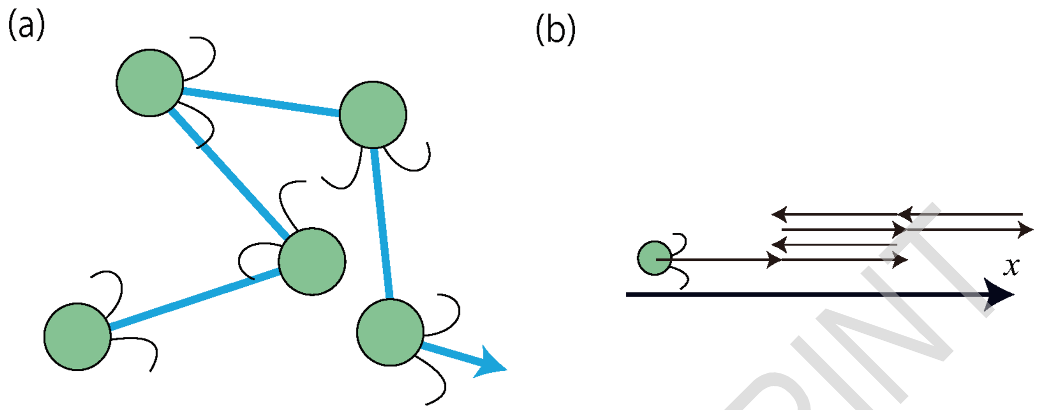


Рис. 4: (a) Движение микроба. (b) Одномерное движение микроба.

D.3 Рисунок 5 показывает среднеквадратичное смещение $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ микроба. Для маленьких, больших и промежуточных t выполняются разные степенные законы. Получите эти выражения для каждого временного диапазона. Выразите выражения через D, u_0, δ_0 и t. 0.6pt

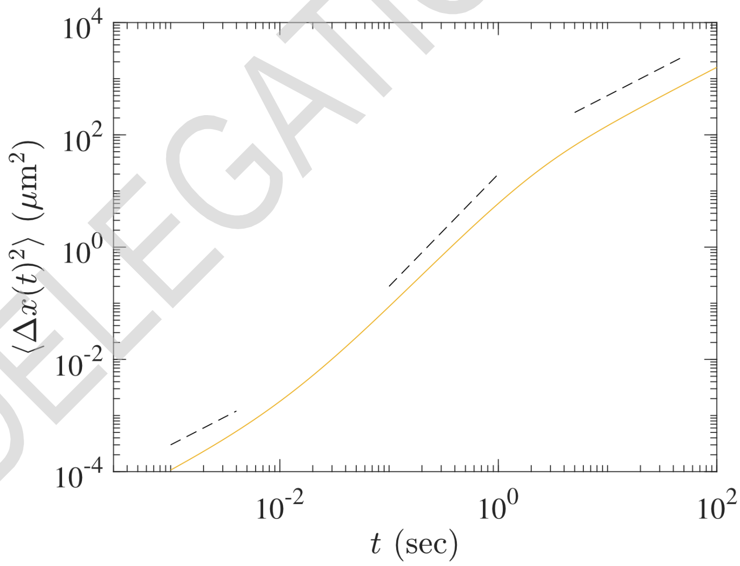


Рис. 5: Среднеквадратичное смещение микроба.

Часть E. Очистка воды (1.5 балла)

В этой части обсуждается очистка воды от коллоидных частиц почвы при помощи добавления электролитов с целью коагуляции (слипания). Частиц почвы взаимодействуют друг с другом Ван-дер-Ваальсовыми и электростатическими силами. Последние включают в себя как поверхностные заряды, так и окружающие их заряды противоположного знака (такие заряды называются противоионы, а получившийся слой зарядов – двойной электрический слой; рис. 6(a)). В результате, потенциальная энергия взаимодействия между частицами на расстоянии d (рис. 6(b)) равна

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

где A и B – положительные константы, ϵ – диэлектрическая проницаемость воды, λ – толщина двойного электрического слоя. Считая, что заряды ионов $\pm q$, получается выражение

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

где c – молярная концентрация ионов.

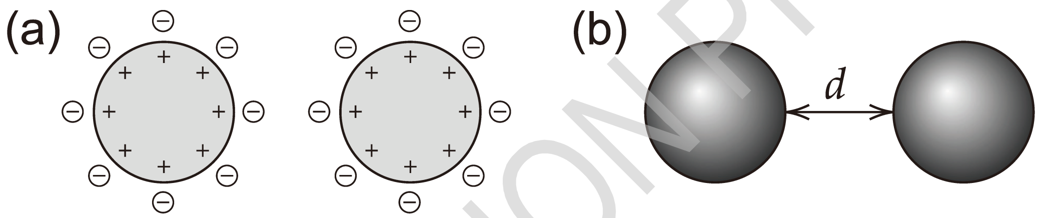


Рис. 6: (a) Поверхностный заряд коллоидной частицы и противоионы. (b) Определение расстояния d.

E.1	Добавление хлорида натрия (NaCl) в суспензию приводит к коагуляции коллоидных частиц. Определите минимальную концентрацию c NaCl, необходимую для коагуляции. Достаточно рассмотреть две частицы в отсутствие тепловых флуктуаций, то есть $F(t) = 0$ в выражении (1). Считайте, что для данного потенциала конечная скорость достигается мгновенно.	1.5pt