Charakterisierung von Kolloiden des Erdreichs (10 Punkte)

Im Rahmen der Kolloid-Wissenschaft ist es hilfreich Bodenpartikel - soil colloids- (wie z.B. Erde, organisches Material) zu charakterisieren, da viele von ihnen als kolloidale Partikel von Mikrometergröße betrachtet werden können. So kann beispielsweise die Brownsche Bewegung (Zufallsbewegung kolloidaler Partikel) zur Messung der Partikelgröße verwendet werden.

Teil A. Bewegungen von kolloidalen Teilchen (1,6 Punkte)

Wir analysieren die eindimensionale Brownsche Bewegung eines kolloidalen Teilchens mit der Masse M. Die Bewegungsgleichung für seine Geschwindigkeit $v(t)$ lautet:

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

wobei γ der Reibungskoeffizient, $F(t)$ eine Kraft aufgrund zufälliger Zusammenstöße mit Wassermolekülen und $F_{\text{ext}}(t)$ eine externe Kraft ist. In Teil A gehen wir von $F_{\text{ext}}(t) = 0$ aus.

A.1	Nehmen wir an, ein Wassermolekül stößt mit dem Teilchen zum Zeitpunkt $t = t_0$ zusammen und überträgt dabei den Impuls I_0. Für die restliche Zeit gilt $F(t) = 0$. Vor dem Stoß ist $v(t) = 0$ und für $t > t_0$ ist $v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$. Bestimme v_0 und τ unter Verwendung von I_0 und den für diesen Fall erforderlichen Parametern aus Gleichung (1).	0.8pt

Im Folgenden kann τ für die Antworten verwendet werden.

A.2	Tatsächlich stoßen die Wassermoleküle mit dem Teilchen eines nach dem anderen zusammen . Gehe davon aus, dass der $i$te Zusammenstoß den Impuls I_i zum Zeitpunkt t_i ergibt und bestimme darauf aufbauend $v(t)$ unter der Bedingung, dass $t > 0$ und $v(0) = 0$. Gib dafür die Ungleichung an, die den Bereich von t_i angibt, der für eine gegebenes t berücksichtigt werden muss. Es ist nicht notwendig im Antwortbogen diese Einschränkung im Ausdruck für $v(t)$ zu hinterlegen.	0.8pt

Teil B. Effektive Gleichung der Bewegung (1,8 Punkte)

Die bisherigen Ergebnisse deuten darauf hin, dass die Teilchengeschwindigkeiten $v(t)$ und $v(t')$ als unkorrelierte und zufällige Größen betrachtet werden können, wenn $|t-t'| \gg \tau$. Auf dieser Grundlage wird ein theoretisches Modell zur Beschreibung der Brownschen Bewegung eingeführt. Darin ändert sich die Geschwindigkeit zufällig in jedem Zeitintervall δ $(\gg \tau)$, d.h.,

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

mit $t_n = n\delta$ $(n = 0, 1, 2, \cdots)$ und einer Zufallsgröße v_n. Diese erfüllt die Bedingung

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

mit einem Parameter C, der von δ abhängt. In dieser Aufgabe stellt $\langle X \rangle$ den Erwartungswert von X dar. Das heißt, wenn unendlich oft Zufallszahlen X gezogen werden, ist $\langle X \rangle$ der Mittelwert.

Nun betrachten wir den zurückgelegten Weg (Verschiebung) des Teilchens $\Delta x(t) = x(t) - x(0)$ für $t = N\delta$, wobei N eine natürliche Zahl.

B.1	Ermittle $\langle \Delta x(t) \rangle$ und $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ unter Verwendung von C, δ und t.	1.0pt

B.2	Die Größe $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ wird als mittlere quadratische Verschiebung (mean square displacement MSD) bezeichnet. Sie ist eine charakteristische Beobachtungsgröße der Brownschen Bewegung, die dem Grenzfall $\delta \to 0$ entspricht. Daraus können wir $C \propto \delta^\alpha$ und $\langle \Delta x(t)^2 \rangle \propto t^\beta$ ableiten. Bestimme die Werte von α und β.	0.8pt

Teil C. Elektrophorese (2,7 Punkte)

In diesem Abschnitt geht es um Elektrophorese, d. h. den Transport geladener Teilchen durch ein elektrisches Feld. Eine Suspension von kolloidalen Teilchen mit der Masse M und der Ladung $Q\ (>0)$ wird in einen engen Kanal mit dem Querschnitt A deponiert (Abb. 1(a)). Wir vernachlässigen die Wechselwirkung zwischen den Teilchen, Effekte der Wand, der Flüssigkeit, der Ionen sowie die Schwerkraft.

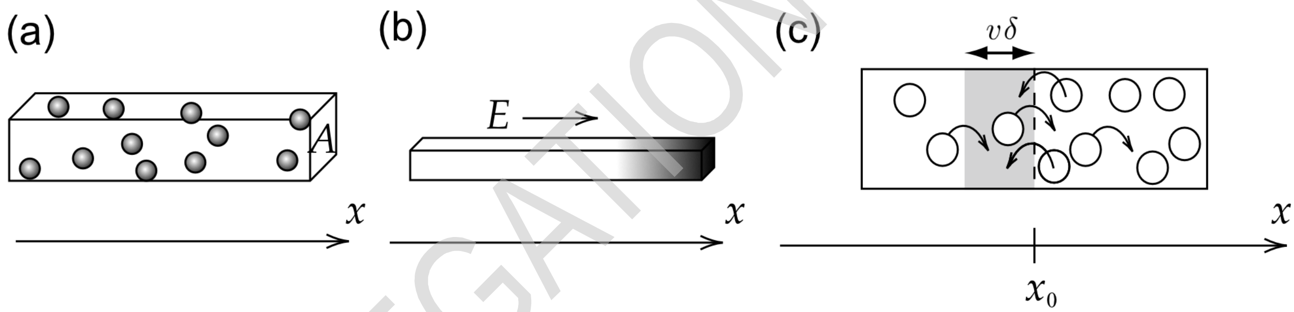


Abb. 1: Modell für Teil C.

Durch Anlegen eines homogenes elektrischen Feldes E in x-Richtung werden Teilchen transportiert und ihre Konzentration $n(x)$ (Teilchenzahl pro Volumeneinheit) wird inhomogen (Abb. 1(b)). Wenn E entfernt wird, verschwindet diese Inhomogenität allmählich. Dies ist auf die Brownsche Bewegung der Teilchen zurückzuführen. Wenn $n(x)$ inhomogen ist, kann sich die Anzahl der nach rechts und der nach links gehenden Teilchen unterscheiden (Abb.1(c)). Dies erzeugt einen Teilchenfluss $J_D(x)$: Mittlere Anzahl der Teilchen, die bei x entlang der x-Achse pro Querschnittseinheit und Zeiteinheit fließen. Dieser Teilchenfluss erfüllt folgende Bedingung

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

wobei D als Diffusionskoeffizient bezeichnet wird.

Einfachheitshalber wird angenommen, dass die Hälfte der Teilchen die Geschwindigkeit $+v$ und die andere Hälfte die Geschwindigkeit $-v$ hat. $N_+(x_0)$ ist die Anzahl der Teilchen pro Querschnittsflächeneinheit und Zeiteinheit, die die Stelle $x_0$von links nach rechts überqueren . Damit Teilchen mit der Geschwindigkeit $+v$ die Stelle x_0 innerhalb des Zeitintervalls überqueren können, sollten sie sich im schattierten Bereich von Abb.1(c) befinden. Da δ klein ist, gilt in diesem Bereich $n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0)\frac{dn}{dx}(x_0)$.

C.1	Finde einen Ausdruck für $N_+(x_0)$ unter Verwendung der erforderlichen Größen aus $v,\ \delta,\ n(x_0)$, und $\frac{dn}{dx}(x_0)$.	0.5pt

Wir definieren $N_-(x_0)$ als die Entsprechung zu $N_+(x_0)$ für die Geschwindigkeit $-v$. Daraus ergibt sich $J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0) \rangle$. In Bezug auf Gleichung (3) ergibt sich $\langle v^2 \rangle = C$.

C.2	Bestimme $J_D(x)$ unter Zuhilfenahme der aus $C,\ \delta,\ n(x_0)$ und $\frac{dn}{dx}(x_0)$ erforderlichen Größen . Verwende dies sowie Gleichung (4) und finde einen Ausdruck für D in Abhängigkeit von C und δ sowie einen Ausdruck für $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ in Abhängigkeit von D und t.	0.7pt

Nun wird die Auswirkung des osmotischen Drucks Π betrachtet. Er ist gegeben durch $\Pi = \frac{n}{N_A} RT = nkT$ mit der Avogadro-Konstante N_A, der Gaskonstante R, der Temperatur T und der Boltzmann-Konstante $k = \frac{R}{N_A}$. Betrachten wir die inhomogene Konzentration, die sich unter Einfluss des elektrischen Feldes E bildet (Abb.1(b)). Da $n(x)$ von x abhängt, gilt dies auch für $\Pi(x)$. Daher müssen die Kräfte aufgrund von $\Pi(x)$ und $\Pi(x + \Delta x)$ mit der Gesamtkraft des auf die Teilchen wirkenden Feldes E ausgeglichen werden (Abb.2). Wir betrachten hier kleine Δx, so dass $n(x)$ in diesem Bereich als konstant angesehen werden kann, während $n(x + \Delta x) - n(x) \simeq \Delta x \frac{dn}{dx}(x)$.

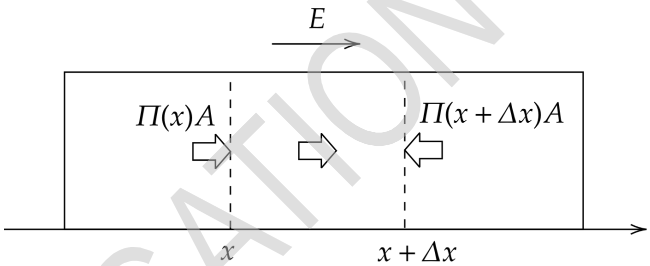


Abb.2: Bilanz der Kräfte

C.3	Finde einen Ausdruck für $\frac{dn}{dx}(x)$ unter Verwendung von $n(x)$, T , Q, E, und k.	0.5pt

Wir betrachten nun die Bilanz des Flusses. Neben dem Fluss $J_D(x)$ aufgrund der Brownschen Bewegung gibt es auch einen Fluss aufgrund des elektrischen Feldes, $J_Q(x)$. Er ist gegeben durch

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

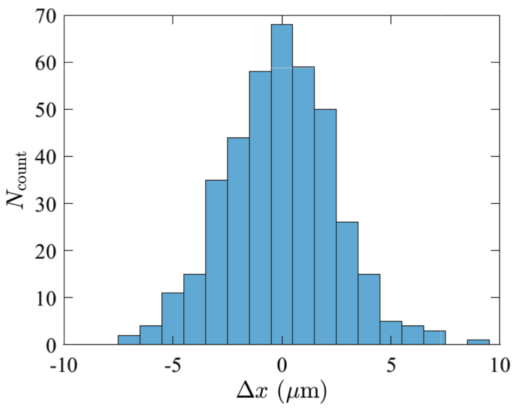
wobei u die Endgeschwindigkeit der durch das Feld angetriebenen Teilchen ist.

C.4	Um u zu bestimmen, verwenden wir Gl.(1) mit $F_{\text{ext}}(t) = QE$. Da $v(t)$ schwankt, betrachten wir $\langle v(t) \rangle$. Unter der Annahme $\langle v(0) \rangle = 0$ und unter Verwendung von $\langle F(t) \rangle = 0$ bestimme $\langle v(t) \rangle$ und somit $u = \lim_{t\to\infty} \langle v(t) \rangle$.	0.5pt

C.5	Die Gleichgewichtsbedingung für den Fluss lautet $J_D(x) + J_Q(x) = 0$. Drücke den Diffusionskoeffizienten D in Abhängigkeit von k, γ und T aus.	0.5pt

Teil D. Mittlere quadratische Verschiebung (MSD) (2,4 Punkte)

Angenommen, wir beobachten die Brownsche Bewegung eines isolierten, kugelförmigen kolloidalen Teilchens mit dem Radius $a = 5.0\ \mu$m in Wasser. Abbildung 3 zeigt das Histogramm der Verschiebungen Δx gemessen in x-Richtung in dem Zeitintervall $\Delta t = 60$ s. Der Reibungskoeffizient ist durch $\gamma = 6\pi a\eta$ gegeben, die Viskosität des Wassers beträgt $\eta = 8.9 \times 10^{-4}$ Pa · s und die Temperatur $T = 25\ ^\circ$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

Abb.3: Histogramm der Verschiebungen

D.1	Führe eine Abschätzung für den Wert von N_A auf Basis der Daten in Abb. 3 durch - ohne die Tatsache zu berücksichtigen, dass es sich um die Avogadro-Konstante handelt. Dein Wert soll bis zu 2 signifikante Ziffern (Gleitkommadarstellung mit 1 Rechtskommastelle) aufweisen. Die Gaskonstante ist $R = 8.31$ J/K · mol. An dieser Stelle soll nicht der Wert der Boltzmann Konstanten k aus den Allgemeinen Anweisungen verwendet werden. Bezüglich der Avogadro Konstanten kann es zu einem unterschiedlichen Wert verglichen mit dem exakten Wert aus den allgemeinen Anweisungen kommen.	1.0pt

Nun erweitern wir das Modell in Teil B, um die Bewegung eines Teilchens mit der Ladung Q in einem elektrischen Feld E zu beschreiben. Die in Gl.(2) betrachtete Teilchengeschwindigkeit $v(t)$ sollte durch $v(t) = u + v_n\ (t_{n-1} < t \leq t_n)$ ersetzt werden, wobei v_n die Gleichung (3) erfüllt und u die in Gl.(5) betrachtete Endgeschwindigkeit ist.

D.2	Finde einen Ausdruck für die mittlere qudratische Verschiebung MSD $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ in Abhängigkeit von u, D und t. Führe eine Abschätzung durch, welchen Potenzen von t die MSD $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ für jeweils kleine t bzw. große t folgt, sowie eine Abschätzung für die charakteristische Zeit t_*, in der diese Änderung auftritt. Zeichne ein grobes (ungefähres) Diagramm der MSD in einer logarithmischen (log-log) Skalierung und gib die ungefähre Lage von t_* an.	0.8pt

Als nächstes betrachten wir schwimmende Mikroben (Abb.4(a)), der Einfachheit halber eindimensional (Abb.4(b)). Es handelt sich um kugelförmige Partikel mit dem Radius a. Sie schwimmen mit einer Geschwindigkeit von entweder $+u_0$ oder$-u_0$, wobei das Vorzeichen in jedem Zeitintervall δ_0 ohne Korrelation zufällig gewählt wird. Die beobachtete Bewegung ist eine Kombination aus Verschiebungen aufgrund des Schwimmens und solchen aufgrund der Brownschen Bewegung eines kugelförmigen Teilchens.

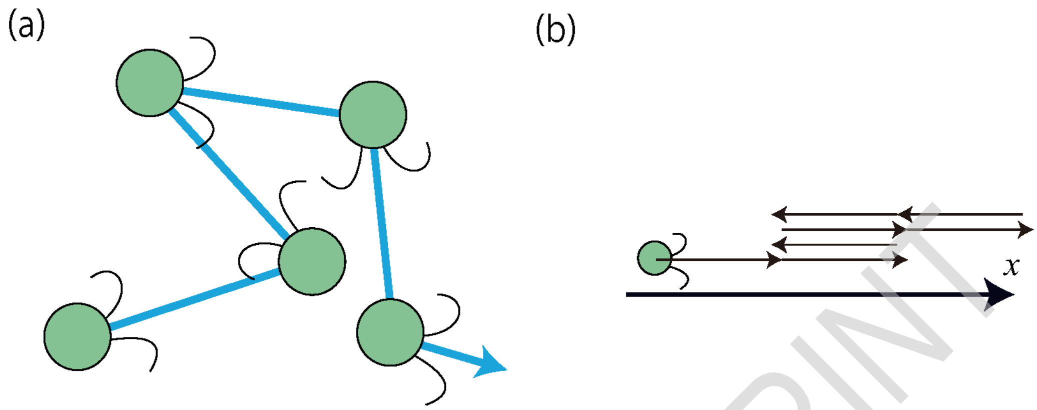


Abb.4: (a) Bewegung von Mikroben. (b) Ihre eindimensionale Darstellung.

D.3 Abbildung 5 zeigt die MSD $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ dieser Mikroben. Der Verlauf des Graphen folgt Funktionen unterschiedlicher Potenzen für kleine, große und mittelgroße t wie durch die strichlierten Linien angedeutet. Ermittele die jeweilige Potenzfunktion für jeden Zeitbereich und drücke diese mit den dafür erforderlichen Größen aus D, u_0, δ_0 und t aus. 0.6pt

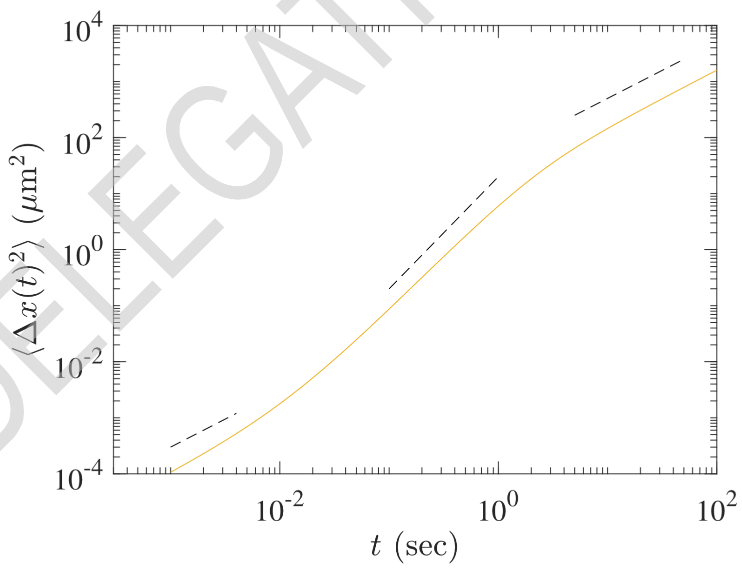


Abb.5: Mittlere quadratische Verschiebung (MSD) der Mikroben.

Teil E. Wasseraufbereitung (1,5 Punkte)

Hier geht es um die Reinigung von Wasser, das kolloid-artige Bodenpartikel enthält. Durch Zugabe von Elektrolyten werden diese koaguliert (ausgeflockt). Die Partikel interagieren durch die Van-der-Waals-Kraft und die elektrostatische Kraft, wobei letztere die Auswirkungen sowohl der Oberflächenladungen als auch der umgebenden Schicht von entgegengesetzten geladenen Ionen (genannt Gegenionen bzw. elektrische Doppelschicht ; Abb. 6(a)) umfasst. Daraus ergibt sich das Wechselwirkungspotenzial für den Teilchenabstand d (Abb.6(b)) als

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

wobei A und B positive Konstanten, ϵ die Dielektrizitätskonstante von Wasser und λ die Dicke der elektrischen Doppelschicht sind. Unter der Annahme, dass die Ladungen der Ionen $\pm q$ sind, ergibt sich

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

wobei c die molaren Ionen-Konzentration ist.

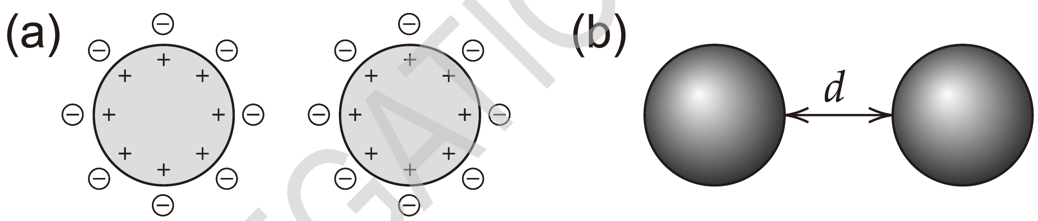


Abb.6: (a) Oberflächenladungen von kolloidalen Teilchen und Gegenionen. (b) Definition des Abstands d.

E.1	Die Zugabe von Natriumchlorid (NaCl) zu der Suspension bewirkt, dass die kolloidalen Partikel koagulieren. Bestimme die niedrigste Konzentration c von NaCl, die für die Koagulation erforderlich ist. Es genügt, zwei Teilchen ohne thermische Fluktuationen zu betrachten, d. h. $F(t) = 0$ aus Gl.(1). Gehe von der Annahme aus, dass die Endgeschwindigkeit für die aus dem gegebenen Potenzial resultierende Kraft sofort erreicht wird.	1.5pt