

Caratterizzazione dei colloidi del suolo (10 punti)

La scienza dei colloidi è utile per caratterizzare le particelle del suolo poiché molte di loro possono essere trattate come particelle colloidali di dimensione micrometrica. Ad esempio, il moto browniano (moto casuale delle particelle colloidali) può essere utilizzato per misurare le dimensioni delle particelle.

Parte A. Moto delle particelle colloidali (1.6 punti)

Analizziamo il moto browniano unidimensionale di una particella colloidale di massa M . L'equazione del moto per la sua velocità $v(t)$ è:

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

dove γ è il coefficiente di attrito, $F(t)$ è una forza dovuta alle collisioni casuali con le molecole d'acqua ed $F_{\text{ext}}(t)$ è una forza esterna. Nella Parte A, assumeremo $F_{\text{ext}}(t) = 0$.

- A.1** Si consideri che una molecola d'acqua urti la particella a $t = t_0$, dando un impulso I_0 , e dopo di ciò $F(t) = 0$. Se prima dell'urto $v(t) = 0$, per $t > t_0$ $v(t) = v_0 e^{-(t-t_0)/\tau}$. Determinare v_0 e τ , utilizzando I_0 e i parametri presenti nell'Eq (1). 0.8pt

Nel seguito si potrà utilizzare τ nelle risposte.

- A.2** In realtà, le molecole d'acqua si scontrano con la particella una dopo l'altra. Supponiamo che la i -esima collisione dia impulso I_i al tempo t_i e determinare $v(t)$ a condizione che $t > 0$ e $v(0) = 0$. Si fornisca inoltre la disuguaglianza che specifica l'intervallo di t_i che deve essere considerato per un dato t . Nel foglio risposte non è necessario specificare questo intervallo nell'espressione per $v(t)$. 0.8pt

Parte B. Equazione efficace del moto (1.8 punti)

I risultati ottenuti finora implicano che le velocità delle particelle $v(t)$ e $v(t')$ possono essere considerate quantità casuali e non correlate se $|t - t'| \gg \tau$. Su questa base introduciamo un modello teorico per descrivere approssimativamente il moto browniano unidimensionale dove la velocità cambia casualmente e ad ogni intervallo di tempo δ ($\gg \tau$), ossia,

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

con $t_n = n\delta$ ($n = 0, 1, 2, \dots$) e v_n è una quantità casuale. Quest'ultimo soddisfa

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

dove C è un parametro dipendente da δ . Qui la scrittura $\langle X \rangle$ indica il valor medio di X . Ciò vuol dire che se estraiamo dei numeri casuali X infinite volte, il loro valor medio sarà $\langle X \rangle$.

Si consideri ora lo spostamento della particella $\Delta x(t) = x(t) - x(0)$ per $t = N\delta$ dove N è un numero intero.

- B.1** Si determini $\langle \Delta x(t) \rangle$ e $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ in funzione di C , δ , e t . 1.0pt

- B.2** La quantità $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ viene chiamato spostamento quadratico medio (Mean Square Displacement MSD). È una quantità caratteristica osservabile del moto browniano, che corrisponde al caso limite in cui $\delta \rightarrow 0$. Da questo si può mostrare che $C \propto \delta^\alpha$ e $\langle \Delta x(t)^2 \rangle \propto t^\beta$. Si determinino i valori di α e β . 0.8pt

Parte C. Elettroforesi (2.7 punti)

Qui si discute l'elettroforesi cioè il trasporto di particelle cariche a causa di un campo elettrico. Una sospensione di particelle colloidali con massa M e carica Q (> 0) viene posta in uno stretto canale avente una sezione trasversale A (Fig. 1(a)). Ignoriamo l'interazione tra le particelle, gli effetti delle pareti, gli ioni presenti lì e la gravità.

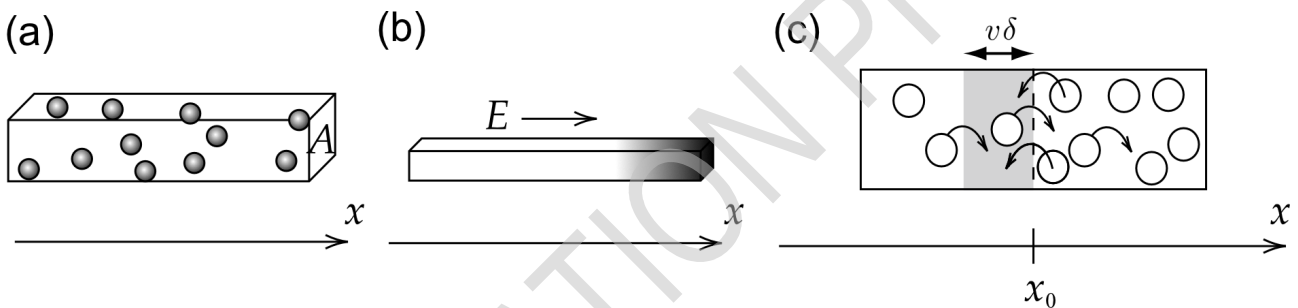


Fig.1: Situazione della parte C.

Applicando un campo elettrico uniforme E nella direzione x , le particelle sono influenzate dal campo elettrico e la loro concentrazione $n(x)$ (numero di particelle per unità di volume) diventa non-uniforme (Fig.1(b)). Se E viene rimosso, questa non-uniformità scompare gradualmente. Questo è dovuto al moto browniano delle particelle. Se $n(x)$ non è uniforme, il numero di particelle che si muovono verso destra può essere diverso da quello delle particelle che si muovono verso sinistra (Fig.1(c)). Questo origina un flusso di particelle $J_D(x)$, definito come il numero medio di particelle per unità di area trasversale e per unità di tempo nel punto x che si muovono lungo l'asse x . Questo flusso soddisfa la relazione

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

dove D viene chiamato coefficiente di diffusione.

Si assuma ora per semplicità che metà delle particelle abbiano velocità $+v$ e l'altra metà abbia velocità $-v$. Sia $N_+(x_0)$ il numero di particelle con velocità $+v$ per unità di superficie trasversale e per unità di tempo che attraversano x_0 da sinistra a destra. Affinché le particelle con velocità $+v$ attraversino x_0 nell'intervallo di tempo δ esse devono essere contenute nella regione grigia di Fig.1(c). Poiché δ è piccolo, si ottiene $n(x) \simeq n(x_0) + (x - x_0) \frac{dn}{dx}(x_0)$ in questa regione.

- C.1** Si determini $N_+(x_0)$ utilizzando le opportune quantità tra le seguenti v , δ , $n(x_0)$, $\frac{dn}{dx}(x_0)$. 0.5pt

Definiamo $N_-(x_0)$ come la controparte di $N_+(x_0)$ per la velocità $-v$. Con ciò, abbiamo $J_D(x_0) = \langle N_+(x_0) - N_-(x_0) \rangle$. In base all'Eq.(3), abbiamo $\langle v^2 \rangle = C$.

- C.2** Determinare $J_D(x_0)$ utilizzando le quantità necessarie tra le seguenti C , δ , $n(x_0)$ e $\frac{dn}{dx}(x_0)$. Utilizzando questa relazione e la Eq.(4), si esprima D come funzione di C e δ , e $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ come funzione di D e t . 0.7pt

Discutiamo ora l'effetto della pressione osmotica Π . Risulta data da $\Pi = \frac{n}{N_A}RT = nkT$ in termini della costante di Avogadro N_A , la costante universale dei gas R , la temperatura T , e la costante di Boltzmann $k = \frac{R}{N_A}$. Si consideri la concentrazione non uniforme causata dal campo elettrico E (Fig.1(b)). Poiché $n(x)$ dipende da x , lo stesso vale per $\Pi(x)$. Allora le forze causate da $\Pi(x)$ e $\Pi(x + \Delta x)$ devono essere equilibrate dalla forza totale causata dal campo E che agisce sulle particelle (Fig.2). Qui si suppone Δx piccolo, cosicché $n(x)$ può essere considerato costante in questo intervallo, mentre $n(x + \Delta x) - n(x) \simeq \Delta x \frac{dn}{dx}(x)$.

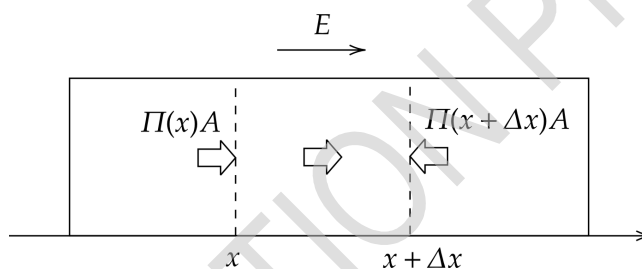


Fig.2: Equilibrio delle forze

- C.3** Si esprima $\frac{dn}{dx}(x)$ utilizzando $n(x)$, T , Q , E , e k . 0.5pt

Si discuta ora il bilancio del flusso. Oltre al flusso $J_D(x)$ causato dal moto browniano, è presente un flusso causato dal campo elettrico $J_Q(x)$. Esso è dato da

$$J_Q(x) = n(x)u, \quad (5)$$

dove u è la velocità terminale delle particelle sotto l'influsso del campo.

- C.4** Per determinare u , si utilizza la Eq.(1) con $F_{\text{ext}}(t) = QE$. Poiché $v(t)$ fluttua, consideriamo $\langle v(t) \rangle$. Assumendo $\langle v(0) \rangle = 0$ e utilizzando $\langle F(t) \rangle = 0$, si calcoli $\langle v(t) \rangle$ e si ottenga $u = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle v(t) \rangle$. 0.5pt

- C.5** L'equazione di bilancio del flusso implica $J_D(x) + J_Q(x) = 0$. Si esprima il coefficiente di diffusione D in funzione di k , γ , e T . 0.5pt

Parte D. Spostamento quadratico medio (2.4 punti)

Si supponga di osservare il moto browniano di una particella colloidale isolata, sferica, con raggio $a = 5.0 \mu\text{m}$ in acqua. La figura 3 mostra gli istogrammi degli spostamenti Δx misurati nella direzione x a intervalli regolari $\Delta t = 60 \text{ s}$. Il coefficiente di attrito è dato da $\gamma = 6\pi a\eta$ con viscosità dell'acqua $\eta = 8.9 \times 10^{-4} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ e temperatura $T = 25^\circ\text{C}$.

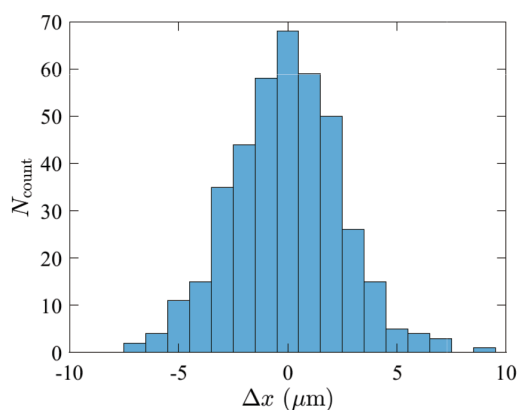


Fig.3: Istogramma degli spostamenti.

- D.1** Dai dati della Fig.3, stimare il valore di N_A fino a due cifre significative senza utilizzare il fatto che si tratta della costante di Avogadro. La costante dei gas è $R = 8.31 \text{ J/K} \cdot \text{mol}$. Non utilizzare il valore della costante di Boltzmann k data nelle Istruzioni Generali. Per quanto riguarda la costante di Avogadro si potrebbe ottenere un valore differente da quello nelle Istruzioni Generali. 1.0pt

Ora si estende il modello della parte B per descrivere il moto di una particella dotata di carica Q sotto l'azione di un campo elettrico E . La velocità della particella $v(t)$ considerata nella Eq.(2) dovrebbe essere sostituita da $v(t) = u + v_n$ ($t_{n-1} < t \leq t_n$) dove v_n soddisfa la Eq. (3) e u è la velocità limite considerata nella Eq.(5).

- D.2** Esprimere la MSD (spostamento quadratico medio) $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ in termini di u , D e t e ricavare il comportamento asintotico per piccoli valori di t e grandi valori di t , nonché il tempo caratteristico t_* in cui si verifica questo cambiamento. Tracciare un grafico approssimativo della MSD in un grafico log-log, indicando la posizione approssimativa di t_* . 0.8pt

Si considerino poi i microbi che nuotano (Fig. 4(a)), per semplicità in una sola dimensione (Fig. 4(b)). Si tratta di particelle sferiche di raggio a . In ogni intervallo di tempo δ , ogni microbo nuota con velocità $+u_0$ o $-u_0$, il cui segno è scelto a caso senza correlazione. Il moto osservato è una combinazione di spostamenti dovuti al nuoto e di quelli dovuti al moto browniano di una particella sferica.

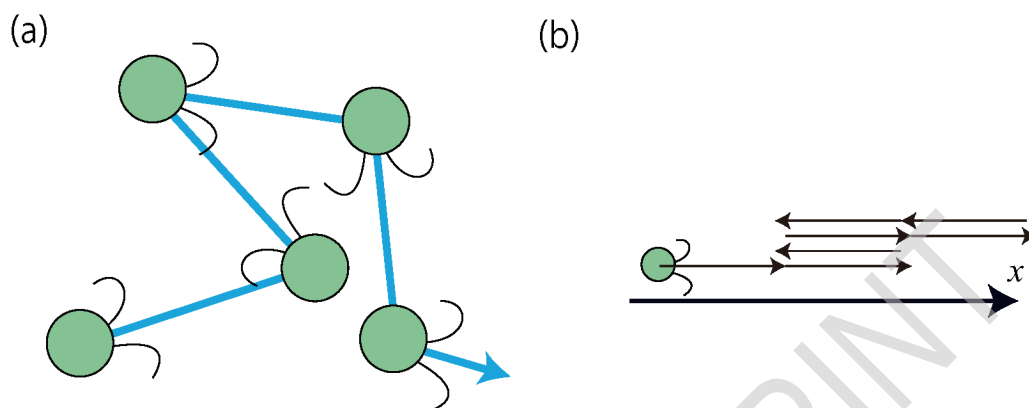


Fig.4: (a) Movimento dei microbi. (b) La sua versione monodimensionale.

- D.3** La Figura 5 mostra la MSD $\langle \Delta x(t)^2 \rangle$ (spostamento quadratico medio) di questi microbi dove con linee tratteggiate sono indicati differenti andamenti per valori piccoli, grandi e intermedi di t . Ricavare l'andamento, come legge di potenza, in ognuno di questi intervalli di tempo e esprimerlo utilizzando le necessarie quantità tra le seguenti D , u_0 , δ_0 e t . 0.6pt

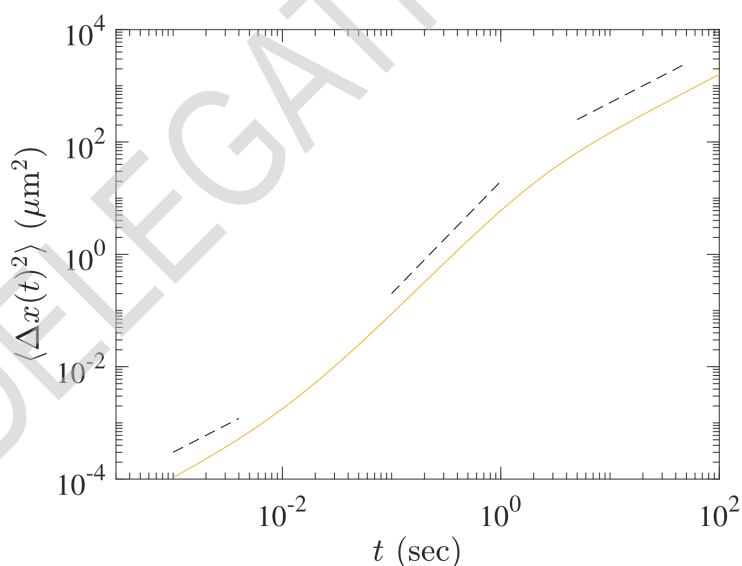


Fig.5: Spostamento quadratico medio dei microbi.

Parte E. Depurazione dell'acqua (1.5 punti)

Qui discutiamo la purificazione dell'acqua, comprese le particelle del suolo di tipo colloidale, mediante l'aggiunta di elettroliti per coagularle. Le particelle interagiscono attraverso la forza di van der Waals e la forza elettrostatica, quest'ultima include sia gli effetti della carica superficiale sia quelli prodotti da strati circostanti di ioni di carica opposta (tali ioni e i loro strati sono rispettivamente chiamati controioni e doppio strato elettrico. Si veda la Fig. 6(a)). Di conseguenza, il potenziale di interazione quando la

distanza delle particelle è d (Fig.6(b)) è dato da

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

dove A e B sono costanti positive, ϵ è la costante dielettrica dell'acqua e λ è lo spessore del doppio strato elettrico. Assumendo che le cariche degli ioni siano $\pm q$, si ha

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

dove c è la concentrazione molare dello ione.

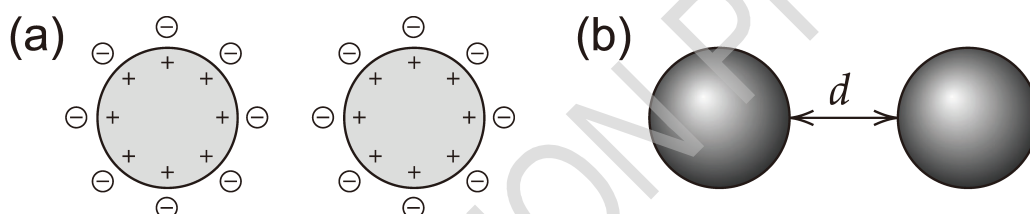


Fig.6: (a) Cariche superficiali di particelle colloidali e contro-ioni. (b) Definizione della distanza d .

- E.1** L'aggiunta di cloruro di sodio (NaCl) alla sospensione provoca la coagulazione delle particelle colloidali. Determinare la concentrazione minima c di NaCl necessaria per la coagulazione. È sufficiente considerare due particelle senza fluttuazioni termiche, cioè $F(t) = 0$ nell'Eq.(1), e assumere che la velocità limite per un dato potenziale di forza sia raggiunta istantaneamente. 1.5pt