

Tentamensskrivning i

Kolloid- och ytkemi (Kurskod: KFK 176 0106)

torsdagen den 30/8 2012 kl. 14.00 – 18.00

Observera!

*Börja på nytt ark för varje ny uppgift.
Skriv **inte** namn och personnummer på arken.
Använd istället koden du erhöll vid anmälan.
Omärkta ark rättas ej.*

Tillåtna hjälpmedel:

1. Räknare av valfri typ. Egna anteckningar på papper eller i elektronisk form får **ej** medföras.
2. Kurslitteratur (Pashley¹, Atkins QMC, Walls kompendium) med tillagda ekvationer och korta kommentarer, men **utan** lösta exempel.
3. Physics Handbook.
4. BETA Mathematics Handbook

Bedömningsgrunder:

Utnyttjade formler och approximationer skall motiveras, men behöver ej härledas såvida detta inte framgår av uppgiften. Maximala poängen anges för varje uppgift. För godkänt krävs 20 poäng (av 40 möjliga). För betygen 4 och 5 krävs 26 respektive 32 poäng.

Förfrågningar: Docent Nikola Marković, tel. 772 3114. Salen besöks omkring kl. 15.00 och 16.30.

Lösningar anslås på kursens web-sida i studentportalen den 31/8.

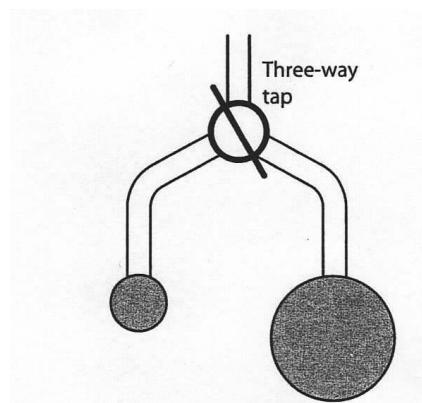
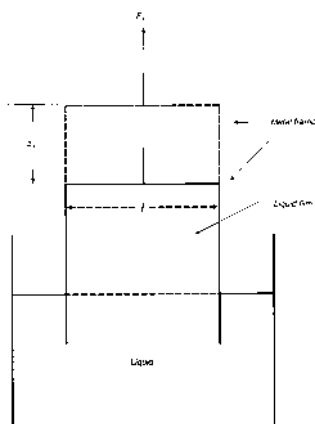
Rättningsprotokoll anslås inte. Resultat meddelas via Ladok.

Inrapportering till Ladok sker senast den 13/9.

Granskning av rättningen: Den 14/9, kl. 12.00–12.30 i rum 5014 och den 17/9, kl. 12.00–12.30 i rum 5014.

¹Teknologer som läst kursen tidigare med Shaw som kurslitteratur får **istället** medföra den boken.

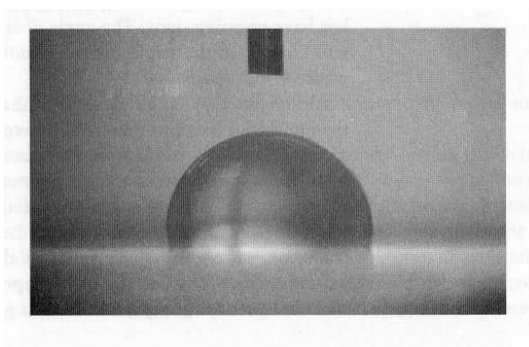
1. De två bilderna nedan illustrerar olika experiment med såpfilmer.



a) Den vänstra figuren ovan föreställer en metalltrådsram (bredd 5.0 cm) som sänkts ned i såplösningen (ytspänning 30 mN m^{-1}). Då ramen sakta lyfts följer en såpfilm med. Beräkna det arbete som krävs (vid sidan av arbetet mot gravitationen) för att lyfta ramen 1.0 cm. Förklara också, i molekylära termer, varför energi måste tillföras. (2 p)

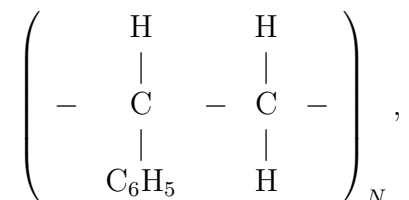
b) Den högra figuren visar två olika stora såpbubblor som kan sättas i förbindelse med varandra via röret med kranen. Förklara vad som händer när detta sker. Ditt svar skall motiveras med lämpliga ekvationer, men inga numeriska resultat behöver anges. (3 p)

c) Figuren nedan visar en vattendroppe (ytspänning 73 mN m^{-1}) på en fast yta. Uppskatta, med hjälp av figuren och i uppgiften given information, adhesionsenergin för vatten/yta och kohesionsenergin för vatten. Förklara ditt tillvägagångssätt. Verkar resultaten för W_c och W_a rimliga? (3 p)



Totalt: 8 poäng

2. Det osmotiska trycket för lösningar av polystyren,



i toluen har studerats vid 20°C med en enkel apparatur. Det mot det osmotiska trycket motsvarande hydrostatiska trycket i termer av lösningsmedelspelarens höjd, h , som funktion av masskoncentrationen, c , av polystyren anges i tabellen nedan:

$c/\text{g dm}^{-3}$	2.50	5.20	8.60	12.00
h/cm	0.58	1.31	2.45	3.68

Lösningarna antas alla ha en densitet som kan sättas till 0.867 g cm^{-3} .

a) Beräkna polymerens genomsnittliga molmassa. (3 p)

b) Gör en så bra uppskattning som möjligt av det genomsnittliga avståndet mellan polymerens ändar. En C-C-bindning är ca 1.54 \AA . Du får betrakta monomeren som en "stel" enhet. Kommentera den modell du utnyttjat och dess eventuella brister. (2 p)

c) Betrakta polymeren som en fritt ledad kedja ("freely jointed chain") av 1500 monomerer i sitt mest oordnade tillstånd. Hur stor kraft krävs för att dra isär ändarna $0.5 \mu\text{m}$? Utnyttja att entropin för kedjan ges av

$$S = S_0 - \frac{3k_B R^2}{2Nl^2}.$$

(3 p)

Totalt: 8 poäng

3. a) För en kolloidal dispersion av sfäriska partiklar gäller följande: partikelradie 100 nm [denna uppgift saknades!], ytpotential -75.0 mV, effektiv Hamakerkonstant $8.6 \cdot 10^{-20}$ J, dispersionsmedium vatten vid 25.0°C med 60.0 mM NaCl. Under dessa betingelser har den totala växelverkningsenergin ett maximum vid partikelavståndet (avståndet mellan partiklarnas ytor) $H = 1.097$ nm. Växelverkningsenergin kan approximeras av summan $V = V_R + V_A$,

$$V_R = \frac{32\pi\epsilon_0\epsilon_r a(k_B T)^2 \gamma^2}{z^2 e^2} \exp(-\kappa H),$$

$$V_A = -\frac{Aa}{12H}.$$

Partikelradien betecknas med a , den effektiva Hamakerkonstanten med A , $1/\kappa$ är Debyelängden och funktionen γ ges av

$$\gamma = \frac{\exp[ze\psi_0/2k_B T] - 1}{\exp[ze\psi_0/2k_B T] + 1} = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right).$$

Bestäm med lämplig approximation stabilitetskvoten (W) dvs kvoten mellan hastighetskonstanterna för snabb och långsam koagulation av partiklarna.

(4 p)

b) Beräkna halveringstiden för koaguleringsprocessen i (a), dvs den tid som åtgår för partikelhalten att minska till hälften. Partiklarna (densitet 2.2 g cm^{-3}) utgör 1.00 massprocent av dispersionen.

(4 p)

Totalt: 8 poäng

4.) Följande tre delproblem är baserade på experiment som utfördes i början av 1900-talet av kolloidkemins pionjärer. Monodispersa soler av sfäriska guldpartiklar (densitet 19.32 g cm^{-3}) i vatten studerades vid 20°C.

a) En liten volym ($5.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^3$) av en lösning innehållande 15.0 mg guld per liter observerades genom ett mörkfältsmikroskop. Man fann i genomsnitt 4 partiklar i denna volym. Uppskatta partiklarnas diameter.

(3 p)

b) Vid ett annat experiment fick guldpartiklar sedimentera under gravitationens inverkan. Genom att med ett vertikalmonterat mikroskop räkna partiklar vid jämvikt fann man att antalet minskade med en faktor två då mikroskopet höjdes 0.5 mm. Uppskatta partiklarnas diameter i detta fall.

(3 p)

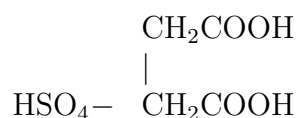
c) Vid ett tredje experiment studerades partiklarnas Brownska rörelse under 15 minuter. RMS-medelvärdet av partiklarnas avvikelser från begynnelseläget bestämdes till ca 150 μm . Uppskatta partikeldiametern.

(2 p)

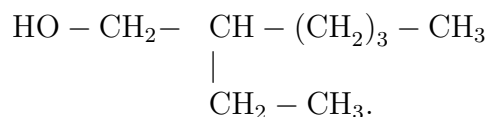
Totalt: 8 poäng

5. a) Tensider bildar vid mer eller mindre höga koncentrationer ett stort antal olika aggregerade strukturer, t.ex. miceller och olika flytande kristallina faser. För att kunna förutsäga vilken struktur som bildas har man infört en så kallad kritisk packningsparameter, n_s . Visa att $n_s < 1/2$ för en cylindrisk struktur. Du får anta att cylindern är oändligt lång. (4 p)

b) Man kan bilda ett ytaktivt ämne genom att förestra de bägge karboxylgrupperna i sulfatbärnstenssyra,



med etylhexanol,



Slutligen bildas natriumsaltet av den erhållna tensiden ($\text{R-SO}_4^- \text{Na}^+$). Kommer den ytaktiva substansen att bilda miceller? Motivera svaret. (2 p)

c) CMC kan bestämmas genom att tillsätta ett organiskt färgämne som förändrar sitt spektrum då det solubiliseras i micellerna. Denna metod ger normalt ett något felaktigt CMC-värde. Blir det för stort eller för litet? Motivera svaret. (2 p)

Totalt: 8 poäng

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Kolloid- och ytkemi 2012-08-30

1.a) Arbetet kan uttryckas som produkten av ytspänningen och den bildade arean, dvs $\gamma \times 2 \times (l \times h)$, där faktorn 2 tar hänsyn till att den bildade vätskefilmen har två sidor. Resultatet blir **0.03 mJ**. Energi (i form av arbete) måste tillföras eftersom vattenmolekylerna som förs till ytan från bulken får färre grannar. Att "bryta" en intermolekylär "bindning" mellan två molekyler kostar energi.

1.b) Övertrycket inuti en sfärisk såpbubbla ges av Laplace ekvation för en "dubbelsidig" bubbla: $\Delta p = 4\gamma/r$. Av ekvationen framgår att trycket är högre i små bubblor än i stora. Då bubblorna kopplas samman kommer alltså den lilla bubblan att minska i storlek medan den stora bubblan kommer att öka i storlek. Processen avstannar då den stora bubblans krökning motsvarar krökningen hos vätskefilmen som täcker det vänstra röret.

1.c) Kohesionsenergin ges direkt av $W_c = 2\gamma_{LV} = \mathbf{146 \text{ mJ m}^{-2}}$. Från figuren kan man grovt uppskatta kontaktvinkeln (vätskesidan!) till ca $\theta = 100^\circ$. Enligt Youngs ekvation gäller vid jämvikt

$$\gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta - \gamma_{SV} = 0.$$

Adhensionsenergin ges av Dupré-ekvationen:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL},$$

vilken tillsammans med Youngs ekvation ger

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = \mathbf{60 \text{ mJ m}^{-2}}.$$

Vi noterar att $W_a < W_c$, dvs i överensstämmelse med det faktum att vätskan föredrar att "hålla ihop" och inte väta ytan.

2.a) Virialekvationen för det osmotiska trycket:

$$\Pi = RT[B] + B_2RT[B]^2 + \dots$$

Med $\Pi = \rho gh$ och $[B] = c/M$ fås

$$\frac{h}{c} = \frac{RT}{\rho g M} + \frac{B_2 RT}{\rho g M^2} c,$$

dvs $h/c = ac + b$. En rät linje ($R^2 = 0.994$), $b = 0.00211879 \text{ m}^4 \text{ kg}^{-1}$,
 $M = RT/\rho gb = 135.3 \text{ kg mol}^{-1}$, dvs $M = \mathbf{135000 \text{ g mol}^{-1}}$.

2.b) Dela polymerens molmassa med monomerens (104.1 g mol^{-1}): $N = M_p/M_m \approx 1300$, $l = 2R_{CC} = 0.308 \text{ nm}$, RMS-avståndet ges av $l\sqrt{N}$. Med hänsyn till tetraederbundna enheter ($\theta = 109.5^\circ$) fås $R_{\text{rms}} = l\sqrt{2N} = \mathbf{16 \text{ nm}}$. Approximationer: Baserat på modellen fritt ledad kedja. Hänsyn har i viss mån tagits till bindningsvinklarna, men ej till att två eller flera atomer inte kan vara på samma plats. Inte heller lösningsmedelseffekterna är med.

2.c) $dU = dq + dw = TdS - pdV + FdR$. För en ideal elastomer är $dU = 0$ och $dV = 0$, dvs

$$F = -T \left(\frac{\partial S}{\partial R} \right)_T = \frac{3k_B T}{Nl^2} R,$$

vilket med insatta värden ger **43 pN**.

3.a) Beräkna κ (symmetrisk elektrolyt, $z = 1$) och γ :

$$\kappa = 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} = 8.05000 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}, \quad \gamma \approx -0.622932.$$

Potentialtermerna vid barriären ($H = 1.097 \text{ nm}$):

$$V_R \approx 7.40111 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

$$V_A \approx -6.53297 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

dvs $V_{\text{max}} \approx 8.68138 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Stabilitetskvoten fås som

$$W = \frac{k_2^\circ}{k_2} = \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{\text{max}}}{k_B T}\right) \approx 8.95999 \cdot 10^6 \approx \mathbf{9.0 \cdot 10^6}.$$

3.b) För snabb koagulation gäller (med $\eta = 0.00089 \text{ N s m}^{-2}$)

$$k_2^\circ = \frac{4k_B T}{3\eta} \approx 6.1669 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1},$$

vilket tillsammans med W ger

$$k_2 = \frac{k_2^\circ}{W} \approx 6.88271 \cdot 10^{-25} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Initiala partikelhalten per kubikmeter ($\rho_0 = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $q = 0.01$):

$$n_0 = \frac{m}{\rho V_{\text{partikel}}} = \frac{q\rho_0}{\frac{4}{3}\pi a^3 \rho} \approx 1.08515 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}.$$

Halveringstiden ges av

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 n_0} \approx 1.338916 \cdot 10^6 \text{ s,}$$

motsvarande drygt **15** dagar.

4.a) Uttryck massan Au i termer av N sfäriska partiklar med radien a och densiteten ρ samt i termer av solens masskoncentration:

$$N \frac{4\pi a^3}{3} \rho = cV,$$

$$a = \left(\frac{3cV}{4\pi N \rho} \right)^{1/3} = 29.6 \text{ nm,}$$

dvs diametern är **59** nm.

4.b) Koncentrationsprofilen ges av Boltzmannfördelningen, $N = N_0 e^{-E/k_B T}$, där partiklarnas potentiella energi ges av

$$E = m_{\text{eff}} g h = gV(\rho - \rho_0)h, \quad V = 4\pi a^3/3, \quad \rho_0 = 0.998 \text{ g cm}^{-3}.$$

Vi har nu att lösa (med $N/N_0 = 1/2$):

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{4\pi a^3(\rho - \rho_0)gh}{3k_B T},$$

vilket ger $a = 19.5$ nm, dvs diametern är ca **39** nm.

4.c) Genom att utnyttja:

$$\langle x^2 \rangle = 2Dt,$$

$$Df = k_B T,$$

$$f = 6\pi\eta a, \quad \eta = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1},$$

finner vi

$$a = \frac{2k_B T t}{6\pi\eta \langle x^2 \rangle} = 19.3 \text{ nm,}$$

dvs partikeldiametern är ca **39** nm.

5.a) För cylindrisk geometri (se Fig. 2 i avsnitt 4 i kompendiet) betraktar vi en cylinder med radien r och längden b . Aggregationstalet kan uttryckas via ytan eller volymen,

$$n_a = \frac{2\pi r b}{a_0} = \frac{\pi r^2 b}{v},$$

vilket ger

$$\frac{2}{a_0} = \frac{r}{v}, \quad r = \frac{2v}{a_0}.$$

Radien måste vara mindre än eller lika med den utsträckta kolvätesvansen längd (l), vilket leder till kravet

$$l \geq r = \frac{2v}{a_0} \implies n_s = \frac{v}{la_0} \leq \frac{1}{2}.$$

Q.E.D.

5.b) Då karboxylvätena i syran byts ut mot alkoholen (varvid H_2O eliminerar) erhålles en starkt grenad struktur, vilket försvårar bildning av miceller. Molekylen bör "smalna av" mot den hydrofoba delen. Här blir det tvärt om: Molekylen grenar sig då vi rör oss från det polära $-\text{SO}_4^-$ -huvudet.

5.c) Tillsats av hydrofoba substanser stabiliserar micellerna och sänker följaktligen CMC. Molekylerna fungerar som "kondensationskärnor" i vars närhet den ytaktiva molekylens kolvätesvansar trivs, vilket underlättar micellbildningen. Det uppmätta CMC-värdet blir alltså för lågt.