

Tentamensskrivning i

Kolloid- och ytkemi (Kurskod: KFK 176 0106)

fredagen den 13/1 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, 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 och 16.30.

Lösningar anslås på kursens web-sida i studentportalen den 16/1.

Rättningsprotokoll anslås inte. Resultat meddelas via Ladok.

Inrapportering till Ladok sker senast den 25/1.

Granskning av rättningen: Den 27/1, kl. 12.00–12.30 i rum 5071 och den 30/1, kl. 12.00–12.30 i rum 5071.

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

1. a) Ytspänningen (vid 20.0°C) för lösningar av dodecyldimetylammoniumklorid, $\text{NH}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{12}\text{H}_{25}^+\text{Cl}^-$, i 0.20 M NaCl(aq) varierar med koncentrationen enligt tabellen nedan:

#	c/M	$\gamma/\text{mN m}^{-1}$
1	$1.0 \cdot 10^{-5}$	72.0
2	$1.5 \cdot 10^{-5}$	70.0
3	$5.0 \cdot 10^{-5}$	66.0
4	$1.6 \cdot 10^{-4}$	58.0
5	$4.0 \cdot 10^{-4}$	52.0
6	$9.0 \cdot 10^{-4}$	46.0
7	$1.5 \cdot 10^{-3}$	40.0
8	$2.5 \cdot 10^{-3}$	35.0
9	$3.9 \cdot 10^{-3}$	34.0
10	$5.0 \cdot 10^{-3}$	34.0
11	$4.0 \cdot 10^{-2}$	34.0

Utnyttja givna data för att bestämma *i*) den kritiska micellbildningskoncentrationen (CMC), *ii*) ytöverskottet, samt *iii*) ytan per tensidmolekyl vid CMC, under antagandet att molekylerna i ytan bildar ett monolager. (6 p)

b) Hur påverkas ytan per tensidmolekyl om experimentet upprepas med rent vatten istället för NaCl(aq) som lösningsmedel? Ge kvalitativa argument — du behöver inte räkna ut något. (2 p)

Totalt : 8 poäng

2. a) Gränsytpänningen för bromoform/vatten är 40.85 mN m⁻¹ vid 20.00°C. Vid denna temperatur är ytspänningen 72.75 mN m⁻¹ för vatten och 41.53 mN m⁻¹ för bromoform. En liten droppe av bromoform placeras på en vattenyta. Beräkna *i*) den initiala spridningskoefficienten för bromoform på vatten, *ii*) adhesionsenergin mellan bromoform och vatten, *iii*) kohesionsenergin för bromoform och *iv*) kontaktvinkeln för en bromoformdroppe på en vattenyta. (4 p)

b) Ett monolager av en fettsyra på vatten studerades med en ytvåg vid 15.0°C. Yttrycket uppmättes till 0.01 mN m⁻¹ vid en area av 11100 cm² μg⁻¹. Då arean minskats till 5.7 cm² μg⁻¹ uppgick yttrycket till 30 mN m⁻¹. Ytterligare minskning av arean leder till att monolagret bucklas.

Uppgiften fortsätter på nästa sida!

Uppskatta fettsyrens molmassa och arean per molekyl vid maximal kompression. Glöm inte att redogöra för eventuella approximationer. (4 p)

Totalt : 8 poäng

3. Sfäriska partiklar med radien $0.10 \mu\text{m}$ dispergerade i 1.5 mM NaCl(aq) studerades med mikroelektrofores vid 25°C . Då det elektriska fältet var 8.5 V cm^{-1} fann man att partiklar vid de stationära ytorna vandrade $100 \mu\text{m}$ på 14.6 s .

a) Beräkna partiklarnas mobilitet. (3 p)

b) Beräkna partiklarnas ytladdningstäthet. (5 p)

OBS! Svaren ovan (a och b) skall anges med felgränser. Du behöver endast ta hänsyn till fel orsakade av den Brownska rörelsen. Kommentera även de approximationer du utnyttjar.

Totalt: 8 poäng

4. För en nonjontensid för vilken vi betecknar koncentrationerna av monomerer och monodispersa miceller med A_1 respektive A_n gäller sambandet

$$\frac{d(nA_n)}{dA_{\text{tot}}} = \frac{n^2 A_n}{A_1 + n^2 A_n},$$

där A_{tot} är den totala halten av den ytaktiva molekylerna.

a) Härled denna ekvation utgående från halt- och jämviktsvillkor. (4 p)

b) En möjlig definition av den kritiska micellbildningskoncentrationen (CMC) är den totalhalt där derivatan ovan har värdet 0.5. Förklara varför detta är ett rimligt val. (1 p)

c) Härled med hjälp av ekvationen ovan och definitionen från (b) följande uttryck för CMC i termer av n och jämviktskonstanten K för jämvikten mellan monomerer och miceller $nA_1 \rightleftharpoons A_n$: $\text{CMC} = (n^2 K)^{1/(1-n)}(1 + 1/n)$. (3 p)

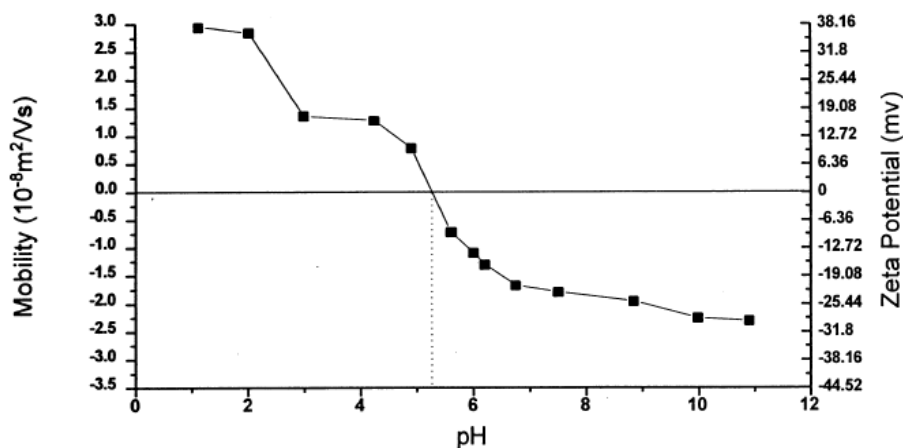
Totalt: 8 poäng

5. a) Betrakta en dispersion av silikapartiklar med radien 150 nm dispergerade i 100 mM NaCl(aq). Man studerade koagulationen genom att mäta totala partikelhalten i lösningen som funktion av tiden. Följande resultat erhöles:

t/s	10	30	70	110	150
n/cm^{-3}	$3.05 \cdot 10^9$	$2.57 \cdot 10^9$	$1.95 \cdot 10^9$	$1.57 \cdot 10^9$	$1.32 \cdot 10^9$

Visa att koagulationen är långsam genom att jämföra hastighetskonstanten med den för snabb koagulationen och uppskatta därefter energibarriärens höjd med lämplig approximativ formel. Temperaturen vid försöket var 25°C. (4 p)

b) Titandioxid, TiO_2 , används som vitt pigment i färger. Man önskar ofta en partikelstorlek omkring 0.3–0.4 μm eftersom ljuset då sprids optimalt. Man vill alltså undvika att partiklarna aggregerar, varför dispersioner av TiO_2 i olika lösningsmedel studerats ingående. Figuren nedan från Hsu och Chang [Coll. Surf. A **161**, 423 (2000)] visar bl.a. hur ζ -potentialen beror av pH för TiO_2 -partiklar i vattenlösning.



Beskriv vad som förväntas hända om en positivt laddad polymer (polyakrylamid med kvartära aminogrupeer) tillsätts till dispersionen vid pH under respektive över 5.3. Betrakta dels små ($\approx 5 \text{ mg dm}^{-3}$), dels stora ($\approx 0.1 \text{ g dm}^{-3}$) tillsatser av polymeren. Det är känt att polyakrylamider i vattenlösning normalt uppvisar en undre kritisk flockulationstemperatur. Diskutera de inblandade mekanismerna kort. (4 p)

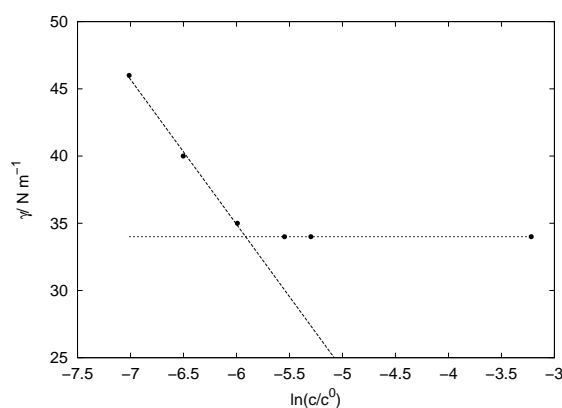
Totalt: 8 poäng

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Kolloid- och ytkemi 2012-01-13

1.a) Gibbs adsorptionsisoterm (jonisk tensid, men överskott av motjoner):

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln(c/c^\ominus)}, \quad c^\ominus = 1 \text{ M.}$$

Studera ytspänningens beroende av koncentrationen strax under CMC. Data är något brusiga. Vi finner att punkterna 6–8 ligger på en linje ($R^2 = 0.997$) med lutningen $d\gamma/d \ln(c/c^\ominus) \approx 0.01077 \text{ N m}^{-1}$ vilket ger $\Gamma = 4.4 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ och $1/(N_A \Gamma) \approx 38 \text{ \AA}^2$. CMC bestäms lämpligen genom att beräkna skärningen av linjen ovan med linjen 34 mN m^{-1} , vilket ger $\text{CMC} = 2.7 \text{ mM}$.



1.b) I rent vatten minskar skärmningen, dvs de negativt laddade polära huvudgrupperna kommer att repellera varandra kraftigare, vilket leder till större tillgänglig area per tensidmolekyl.

2.a) Använd beteckningarna $\gamma_W = 72.75 \text{ mN m}^{-1}$, $\gamma_B = 41.53 \text{ mN m}^{-1}$, $\gamma_{WB} = 40.85 \text{ mN m}^{-1}$. Spridningskoefficienten ges av

$$S = \gamma_W - \gamma_B - \gamma_{WB} \approx -9.63 \text{ mN m}^{-1}.$$

Adhensionsenergin för bromoform på vatten ges av

$$W_a = \gamma_W + \gamma_B - \gamma_{WB} \approx 73.43 \text{ mJ m}^{-2}.$$

Kohesionsenergin för bromoform ges av

$$W_c = 2\gamma_B \approx 83.06 \text{ mJ m}^{-2}.$$

Kontaktvinkeln fås via Youngs ekvation:

$$\gamma_W = \gamma_{WB} + \gamma_B \cos \theta, \quad \text{vilket ger } \theta \approx 40^\circ.$$

2.b) Den begränsade informationen tvingar oss att anta att monolagret vid lågt yttryck beter sig som en ideal 2D-gas, dvs $\pi A_m = RT$:

$$RT = \pi A_m = \pi \frac{A}{n} = \pi \frac{A}{m/M} = \pi \frac{A}{m} M = \pi a M,$$

vilket vid 288.15 K tillsammans med $\pi = 1.00 \cdot 10^{-5} \text{ N m}^{-1}$ och $a = 1.11 \cdot 10^9 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ ger

$$M = \frac{RT}{\pi a} \approx \mathbf{0.216} \text{ kg mol}^{-1}.$$

Beräkna antalet molekyler i ett mikrogram fettsyra:

$$N = N_A n = \frac{N_A m}{M} = \frac{N_A 1.00 \cdot 10^{-6}}{216} \approx 2.790 \cdot 10^{15}.$$

Dessa molekyler upptar arean 5.7 cm^2 , dvs arean per molekyl blir $5.7 \cdot 10^{-4} / 2.790 \cdot 10^{15} \text{ m}^2 \approx \mathbf{20} \text{ \AA}^2$.

3.a) Mobiliteten:

$$u = \frac{v}{E} = \frac{x}{tE} = \frac{100 \cdot 10^{-6}}{14.6 \times 850} \approx 8.0580 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}.$$

Effekten av den Brownska rörelsen: $\langle x^2 \rangle^{1/2} = \sqrt{2Dt}$. Diffusionskonstanten kan erhållas mha $Df = k_B T$, där friktionskoefficienten kan uppskattas mha Stokes lag: $f = 6\pi\eta a$. Med $\eta = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (vatten) och $a = 0.10 \text{ }\mu\text{m}$ fås $D = 2.4537 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ och $\langle x^2 \rangle^{1/2} \approx 8.5 \text{ }\mu\text{m}$. Osäkerheten i den vandrade sträckan är alltså ca 8.5%, vilket också blir osäkerheten i mobiliteten. $u = (\mathbf{8.1} \pm \mathbf{0.7}) \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$.

3.b) Beräkna κ : $\kappa = 3.2864 \cdot 10^9 z \sqrt{c/M} = 1.2728 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}$. Beräkna κa ($a = 0.10 \text{ }\mu\text{m}$): $\kappa a \approx 12.73$, dvs i "mellanområdet". Antag att ytpotentialen är så låg att Henrys ekvation fungerar:

$$u = \frac{2\varepsilon_0\varepsilon_r\zeta}{3\eta} f(\kappa a)$$

Beräkning av f :

$$f(\kappa a) = 1 + \frac{1}{2} \left(1 + \frac{2.5}{\kappa a [1 + 2 \exp(-\kappa a)]} \right)^{-3} \approx 1.2920.$$

Med mobilitet och viskositet från uppgift a och $\varepsilon_r = 78.5$ finner vi $\zeta = 0.01198 \approx 12$ mV, dvs ytpotentialen är så låg att Henrys ekvation bör vara pålitlig. Vi får nu anta att $\psi_0 \approx \zeta$ (vi har sett att det förväntade felet är litet för små $|\zeta|$). Eftersom $\psi_0 < 26$ mV bör Debye-Hückellösningen fungera, dvs vi kan utnyttja

$$\sigma_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa \psi_0 \approx 1.06 \text{ mA s m}^{-2}.$$

Felet i σ_0 är proportionellt mot felet i ψ_0 som är proportionellt mot felet i u , dvs ca 8.5%, vilket innebär att $\sigma_0 = (1.1 \pm 0.1) \text{ mA s m}^{-2}$.

4.a) Jämviktsvillkoret ger $A_n = KA_1^n$, dvs $nA_n = nKA_1^n$. Derivera map A_{tot} :

$$\frac{dnA_n}{dA_{\text{tot}}} = nKnA_1^{n-1} \frac{dA_1}{dA_{\text{tot}}} = \frac{n^2KA_1^n}{A_1} \frac{dA_1}{dA_{\text{tot}}} = \frac{n^2A_n}{A_1} \frac{dA_1}{dA_{\text{tot}}}. \quad (1)$$

Haltvillkoret ger $A_{\text{tot}} = A_1 + nA_n = A_1 + nKA_1^n$. Derivera:

$$\frac{dA_{\text{tot}}}{dA_{\text{tot}}} = 1 = \frac{dA_1}{dA_{\text{tot}}} + nKnA_1^{n-1} \frac{dA_1}{dA_{\text{tot}}}, \quad (2)$$

$$\frac{dA_1}{dA_{\text{tot}}} = \frac{1}{1 + n^2KA_1^{n-1}} = \frac{A_1}{A_1 + n^2KA_1^n} = \frac{A_1}{A_1 + n^2A_n}. \quad (3)$$

Sätt in (3) i (1):

$$\frac{dnA_n}{dA_{\text{tot}}} = \frac{n^2A_n}{A_1 + n^2A_n} \quad \text{Q.E.D.} \quad (4)$$

4.b) Under CMC är halten miceller mycket låg ($A_n \approx 0$), dvs derivatan är nära noll. Över CMC är nästan alla tensidmolekyler i micellform ($n^2A_n \gg A_1$), dvs derivatan är nära ett. Att definiera CMC som den punkt där derivatan har värdet 0.5 är därför naturligt.

4.c) Från CMC-definitionen

$$\frac{d(nA_n)}{dA_{\text{tot}}} = \frac{n^2A_n}{A_1 + n^2A_n} = \frac{1}{2},$$

finner vi $n^2A_n = A_1$. Från jämvikten $nA_1 \rightleftharpoons A_n$ har vi dessutom $A_n = KA_1^n$, dvs $n^2KA_1^n = A_1$, vilket ger

$$A_1^{n-1} = \frac{1}{n^2K}, \quad A_1 = \left(\frac{1}{n^2K} \right)^{1/(n-1)} = (n^2K)^{-1/(n-1)} = (n^2K)^{1/(1-n)}.$$

Vi vill nu finna totalkoncentrationen tensid:

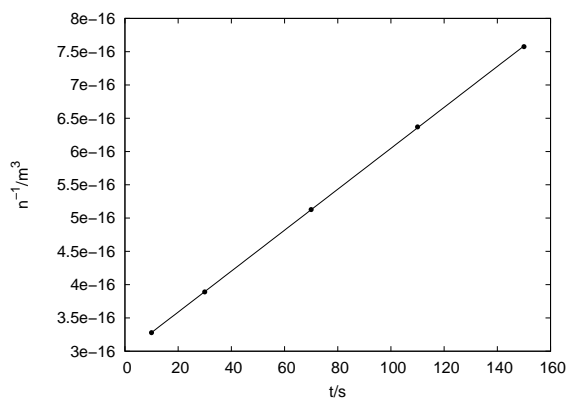
$$\begin{aligned}
 \text{CMC} &= A_{\text{tot}} = A_1 + nA_n \\
 &= A_1 + nKA_1^n \\
 &= (n^2K)^{1/(1-n)} + nK(n^2K)^{n/(1-n)} \\
 &= (n^2K)^{1/(1-n)} \left(1 + nK(n^2K)^{n/(1-n)-1/(1-n)}\right) \\
 &= (n^2K)^{1/(1-n)} \left(1 + nK(n^2K)^{-1}\right) \\
 &= (n^2K)^{1/(1-n)} \left(1 + \frac{nK}{n^2K}\right) \\
 &= (n^2K)^{1/(1-n)} \left(1 + \frac{1}{n}\right)
 \end{aligned}$$

Q.E.D.

5.a) Processen antas vara av andra ordningen. Den integrerade hastighets-ekvationen ges av

$$\frac{1}{n} = k_2 t + \frac{1}{n_0},$$

dvs en plot av $1/n$ mot t bör ge en rät linje med lutningen k_2 .



Mycket god anpassning ($R = 0.99997$). $k_2 = 3.0755 \cdot 10^{-18} \approx \mathbf{3.08 \cdot 10^{-18} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}}$.
Vid snabb koagulation gäller ($\eta = 0.00089 \text{ N s m}^{-2}$)

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

Barriärhöjden kan uppskattas via sambandet

$$W = \frac{k_2^\circ}{k_2} = \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{\text{max}}}{k_B T}\right),$$

där $\kappa \approx 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} \approx 1.03925 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}$.

$$V_{\max} = k_B T \ln \left(\frac{2\kappa a k_2^c}{k_2} \right) \approx 2.65 \cdot 10^{-20} \text{ J}.$$

5.b) Nolladdningspunkten är vid ca pH=5.3, dvs vid lägre pH är TiO₂-partiklarna positiva, vid högre pH är de negativa. Vi har fyra fall (se Walls kompendium för detaljer):

1. Lågt pH, låg polymerhalt: Både partiklar och polymer är positiva, dvs polymeren adsorberas knappast. Eftersom polymerhalten är låg kan "depletion" flockulering (osmotisk flockulering) ske: polymermolekylerna "får inte plats" mellan partiklarna där man istället får rent lösningsmedel med högre kemisk potential än utanför denna mikroreservoar. Vätskan tenderar att diffundera ut, vilket får partiklarna att dras samman och flockulera.
2. Lågt pH, hög polymerhalt: Vid hög polymerhalt är kostnaden i fri energi för hög för att bilda mikroresvoaren med rent lösningsmedel mellan partiklarna, varför polymeren istället stabiliserar kolloiden.
3. Högt pH, låg polymerhalt: I detta fall har partiklarna motsatt laddning och polymermolekylerna adsorberas, vilket kan leda till bryggflockulering (en polymer binder till flera partiklar).
4. Högt pH, hög polymerhalt: Vi hög polymerhalt kan systemet stabiliseras steriskt. Existensen av en undre kritisk flockulationstemperatur indikerar att systemet är entropiskt stabiliserat, dvs när de två polymertäckta partiklarna kolliderar kommer entropin hos polymererna att minska, varvid fria energin för systemet ökar vilket stabiliserar kolloiden.