

Tentamensskrivning i

Kolloid- och ytkemi (Kurskod: KFK 176 0106)

fredagen den 18/1 2013 kl. 08.30 – 12.30

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. 09.45 och 11.15.

Lösningar anslås på kursens web-sida den 21/1.

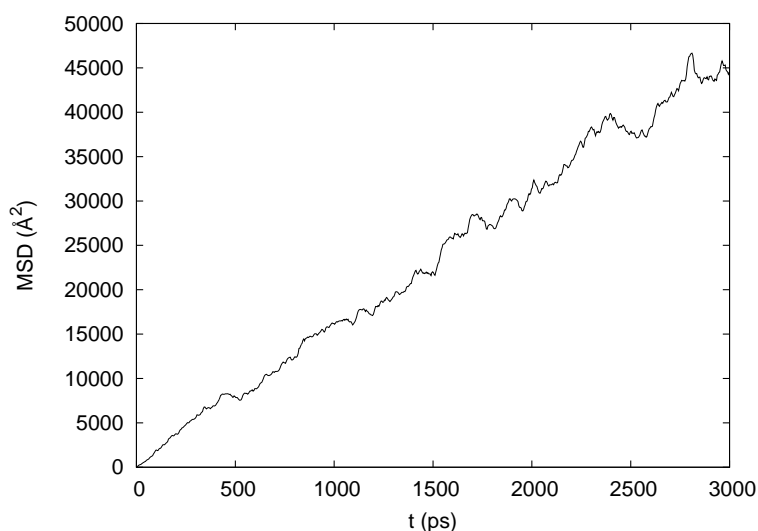
Rättningsprotokoll anslås inte. Resultat meddelas via Ladok.

Inrapportering till Ladok sker senast den 1/2.

Granskning av rättningen: Den 4/2, kl. 12.00–13.00 i rum 5071 och den 5/2, kl. 12.00–13.00 i rum 5071.

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

1. a) Figuren nedan visar resultat från molekylodynamisk simulering av diffusion av enstaka metanolk molekyler på en grafityta vid temperaturen 100 K. Kvadraten på en molekyls genomsnittliga avstånd från ursprungsläget (Mean Square Displacement, $MSD = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle$) har plottats mot tiden. Beräkna diffusionskonstanten för ytdiffusion av metanol på grafit vid temperaturen ifråga. (2 p)



b) För (bulk)metanol vid 298.15 K är enligt en teoretisk studie viskositeten $5.7 \cdot 10^{-4}$ Pa s och diffusionskonstanten $2.41 \cdot 10^{-9}$ m² s⁻¹. Uppskatta metanolk molekylens hydrodynamiska radie från dessa uppgifter. (2 p)

c) En vattenlösning av metanol med metanolmolbråket $x = 0.194$ har vid 20°C ytspänningen 41.67 mN m⁻¹ och densiteten 0.951 g cm⁻³. Kontaktvinkeln för en droppe av lösningen på en grafityta är 44.9°. Beräkna adsorptionsenergin och initiala spridningskoefficienten. (2 p)

d) Beräkna hur högt lösningen i uppgift (c) stiger i en grafitkapillär med diametern 1 mm. (2 p)

Totalt: 8 poäng

2. I tabellen nedan presenteras experimentellt uppmätta värden på ytspänningen (γ) för olika molbråk (x) av metanol i vatten vid 20°C. I tabellen anges också aktivitetsfaktorn för metanol i vatten (metanolaktiviteten ges alltså av $a = fx$). Plotta ytöverskottet mot aktiviteten och bestäm det maximala värdet. Ange arean per metanolk molekyl vid maximal adsorption.

x	f	$\gamma/\text{mN m}^{-1}$
0.123	1.562	47.86
0.158	1.493	44.38
0.194	1.430	41.67
0.273	1.315	37.02
0.360	1.218	33.37
0.458	1.138	30.32
0.568	1.077	27.91

Totalt: 8 poäng

3. Negativt laddade partiklar med radien $0.15 \mu\text{m}$ dispergerade i en 0.20 M vattenlösning av KCl vid 25°C studerades med mikroelektrofores. Partiklarna rörde sig $100 \mu\text{m}$ på 9.5 s då det elektriska fältet var 250 V m^{-1} .

a) Uppskatta partiklarnas ζ -potential. (3 p)

b) Uppskatta det diffusa skiktets tjocklek samt partiklarnas ytladdnings-täthet (As m^{-2}). Diskutera hur trovärdigt du anser att resultatet för σ_0 är. Finns det olika sätt att beräkna σ_0 ? (5 p)

Totalt: 8 poäng

4. Betrakta sfäriska partiklar med ytpotentialen -55 mV , radien 250 nm och densiteten 2.0 g cm^{-3} dispergerade i en 5.0 mM vattenlösning av MgSO_4 vid 25°C . Partiklarna har Hamakerkonstanten $2.0 \cdot 10^{-19} \text{ J}$. Mediet antas ha Hamakerkonstanten $0.4 \cdot 10^{-19} \text{ J}$, den relativa permittiviteten 78.5 , viskositeten $8.9 \cdot 10^{-4} \text{ Pa s}$ och densiteten 1.00 g cm^{-3} . Den totala potentiella energin som funktion av minsta avståndet, H , mellan partiklarna kan beskrivas med modellen $V = V_R + V_A$ där

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

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

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

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

a) Den totala potentiella energifunktionen har ett maximum vid $H = 1.936$ nm. Visa med lämplig approximation att stabilitetskvoten, dvs kvoten mellan hastighetskonstanterna för snabb och långsam koagulation av partiklarna, ges av $W \approx 2.3 \cdot 10^5$. (4 p)

b) Hur lång tid tar det innan partikelhalten halverats genom koagulation om partiklarna utgör 1.50 massprocent av dispersionen? (4 p)

Totalt: 8 poäng

5. a) Pulvertvättmedel för textiltvätt innehåller vanligen anjoniska tensider. Dessutom finns en del andra ingredienser, t.ex. Na_2SO_4 (förekommer i hög halt som fyllmedel i äldre, "icke-kompakta", tvättmedel). Har Na_2SO_4 en positiv eller negativ effekt på tvättprocessen (dvs förmågan att lösa upp smuts från textilytan)? Motivera svaret. (2 p)

b) Skumblåsor, som t.ex. uppstår vid handdisk, uppvisar interferensfärger som förändras dynamiskt under loppet av några sekunder. Förklara detta fenomen! (2 p)

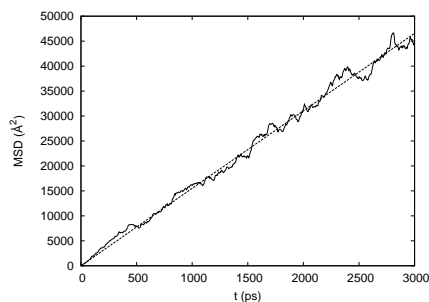
c) Man tillverkar en emulsion av olja och vatten med SDS, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4\text{Na}$, som emulgator. Vilken typ av emulsion förväntas bildas? Motivera! (2 p)

d) Med SDS i överskott börjar emulsionen i (c) att brytas. Beskriv den bakomliggande mekanismen! (2 p)

Totalt: 8 poäng

Kortfattade lösningsförslag till tentamen i Kolloid- och ytkemi 2013-01-18

1.a) I en dimension gäller $\langle x^2 \rangle = 2Dt$, dvs för ytdiffusion gäller att $\text{MSD} = 4Dt$. Anpassning av en linje ger $D \approx 3.9 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$.



Man kan argumentera för att sambandet $\langle x^2 \rangle = 2Dt$ endast gäller för långa tider, vilket talar för ett mer kritiskt val av punkter att anpassa linjen mot. Olika val dock ger nästan samma resultat i detta fall.

1.b) Från $Df = k_B T$ och $f = 6\pi\eta a$ (sfärisk approximation, Stokes lag) fås

$$a = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \approx 1.6 \text{ \AA}.$$

1.c) 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

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos \theta) = 71 \text{ mJ m}^{-2}.$$

Initiala spridningskoefficienten ges av $S = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$. Vid jämvikt fås (med Youngs ekvation)

$$S = \gamma_{LV}(\cos \theta - 1) = -12 \text{ mJ m}^{-2}.$$

1.d) Via Pashley, ekvation (2.9) ($r = 0.0005 \text{ m}$, $g = 9.80665 \text{ m s}^{-2}$):

$$h = \frac{2\gamma \cos \theta}{\rho g r} \approx 13 \text{ mm}.$$

2. Ytöverskottet ges av Gibbs adsorptionsisoterm ($T = 293.15 \text{ K}$),

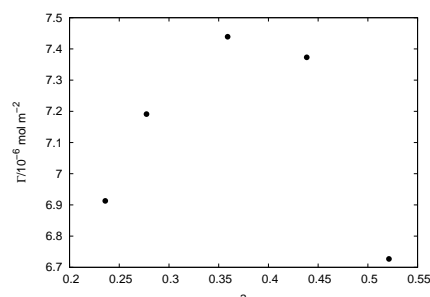
$$\Gamma = -\frac{a}{RT} \frac{d\gamma}{da} = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln a}, \quad a = fx,$$

Man kan tänka sig olika lösningar av problemet. Här presenteras en variant där derivatan i punkten i uppskattas med en finit differenskvot,

$$\frac{d\gamma}{d \ln a} \approx \frac{\gamma_{i+1} - \gamma_{i-1}}{\ln a_{i+1} - \ln a_{i-1}}.$$

Aktiviteter och ytöverskott framgår av tabellen och figuren nedan.

i	a_i	$\gamma_i/\text{mN m}^{-1}$	$\Gamma_i/\mu\text{mol m}^{-2}$
1	0.1921	47.86	
2	0.2359	44.38	6.913
3	0.2774	41.67	7.191
4	0.3590	37.02	7.439
5	0.4385	33.37	7.373
6	0.5212	30.32	6.727
7	0.6117	27.91	



Vid maximum är $\Gamma \approx 7.44 \cdot 10^{-6} \text{ mol m}^{-2}$ motsvarande $1/(\Gamma N_A) \approx 0.223 \text{ nm}^2$ per molekyl.

3.a) Beräkna mobiliteten ($x = 100 \mu\text{m}$, $t=9.5 \text{ s}$, $E = 250 \text{ V m}^{-1}$):

$$u = \frac{v}{E} = \frac{x}{tE} = 4.2105 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}.$$

Beräkna κ (symmetrisk elektrolyt, $z = 1$):

$$\kappa = 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} = 1.470 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1}.$$

Beräkna κa ($a = 0.15 \mu\text{m}$):

$$\kappa a = 220 \implies \text{Smoluchowski.}$$

Beräkna ζ ($\eta = 8.9 \cdot 10^{-4} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$; $\varepsilon_r = 78.5$):

$$\zeta = \frac{u\eta}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} = 0.053915 \implies -54 \text{ mV} \quad (\text{partiklarna var negativa})$$

3.b) Ett mått på det diffusa skiktets tjocklek fås genom Debye-längden:

$$1/\kappa = \mathbf{6.8 \text{ \AA}}.$$

Vi har information om ζ -potentialen (från a). Vi approximerar $\psi_0 \approx \zeta$, vilket troligen innebär en underskattning av beloppet.

$$\sigma_0 = (8n_0\varepsilon_0\varepsilon_r k_B T)^{1/2} \sinh\left(\frac{ze\psi_0}{2k_B T}\right),$$

där n_0 är bulkkoncentrationen KCl i antal partiklar per volymenhet. Vi finner $\sigma_0 = \mathbf{0.066 \text{ As m}^{-2}}$ (negativ laddning). Debye-Hückelapproximationen är inte pålitlig i detta fall eftersom $|\psi_0|$ är stor. Detta visar sig genom att D-H-resultatet avviker ganska mycket:

$$\sigma_0 = \varepsilon_0\varepsilon_r\kappa\psi_0 = 0.055 \text{ As m}^{-2}.$$

Ovan har vi försummat att partikeln är sfärisk. Det finns ingen exakt ekvation för ytladdningstätheten för en sfärisk partikel i högpotentialfallet. Från ekvation (6.29) i Pashley kan vi få en Debye-Hückellösning:

$$\sigma = \frac{q}{4\pi a^2} = \varepsilon_r\varepsilon_0\kappa\psi_0 \frac{1 + \kappa a}{\kappa a}.$$

Vi inser att detta är D-H-resultatet för en plan yta korrigerat med faktorn $(1 + \kappa a)/\kappa a$. Eftersom $\kappa a \gg 1$ blir korrektionen liten. Vi kan alltså approximera ytan som plan och får ett bättre värde om vi tar hänsyn till att $|\psi_0| > 26 \text{ mV}$ (Pashley (6.20)).

4.a) Beräkna κ (symmetrisk elektrolyt, $z = 2$), γ och A :

$$\kappa = 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} = 4.64767 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}, \quad \gamma \approx -0.789592.$$

$$A = (\sqrt{2.0 \cdot 10^{-19}} - \sqrt{0.4 \cdot 10^{-19}})^2 \approx 6.11146 \cdot 10^{-20} \text{ J}.$$

Potentialtermerna vid barriären ($H = 1.936 \text{ nm}$):

$$V_R \approx 7.30881 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

$$V_A \approx -6.57655 \cdot 10^{-19} \text{ J},$$

dvs $V_{\max} \approx 7.32256 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Stabilitetskvoten fås som

$$W = \frac{k_2^0}{k_2} = \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{\max}}{k_B T}\right) \approx 2.28735 \cdot 10^5 \approx \mathbf{2.3 \cdot 10^5}.$$

4.b) För snabb koagulation gäller (med $\eta = 0.00089 \text{ Pa s}$)

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

vilket tillsammans med W ger

$$k_2 = \frac{k_2^\circ}{W} \approx 2.69609 \cdot 10^{-23} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}.$$

Initiala partikelhalten per kubikmeter ($\rho_0 = 1000 \text{ kg m}^{-3}$, $q = 0.015$):

$$n_0 = \frac{m}{\rho V_{\text{partikel}}} = \frac{q\rho_0}{\frac{4}{3}\pi a^3 \rho} \approx 1.14592 \cdot 10^{17} \text{ m}^{-3}.$$

Halveringstiden ges av

$$t_{1/2} = \frac{1}{k_2 n_0} \approx 3.23677 \cdot 10^5 \text{ s},$$

motsvarande knappt 4 dagar.

5.a) Den feta (hydrofoba) smutsen solubiliseras i miceller bildade av tensiderna. Eftersom ökad salthalt (i form av Na_2SO_4) sänker CMC kommer en större mängd av tensiderna att föreligga i micellform, vilket borde ha en positiv inverkan på tvätteffekten.

5.b) Färgvariationen beror på att vätskefilmens tjocklek varierar. Den ytterst tunna såpfilmen är ett dynamiskt system som lätt deformeras. Då skumlamellen deformeras sträcks denna och ytkoncentrationen av tensid minskar. Det innebär att ytspänningen ökar vilket leder till en sammandragande kraft i ytan, vilken i sin tur medför en hydrodynamisk väsketransport in mot deformationszonens centrum (Marangonieffekten).

5.c) Emulgatorns HLB-tal: $\text{HLB} = 12 \times (-0.475) + 1 \times 38.7 + 7 = 40.0 > 7$, dvs vi förväntar oss en O/W-emulsion (där alltså vatten är en kontinuerlig fasen).

5.d) Då tensidhalten blir tillräckligt hög bildas miceller. Dessa får inte plats mellan oljedropparna då dessa kommer nära varandra. Det innebär att vattnets kemiska potential mellan dropparna är högre än i den omgivande lösningen. Vattnet tenderar att diffundera ut, vilket skapar ett undertryck och en kraft som drar ihop dropparna ("depletionflockulering" eller osmotisk flockulering).