

Tentamensskrivning i

Kolloid- och ytkemi (Kurskod: KFK 176 0106)

tisdagen den 6/3 2012 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. Räknares 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. 9.45 och 11.15.

Lösningar anslås på kursens web-sida i studentportalen den 7/3.

Rättningsprotokoll anslås inte. Resultat meddelas via Ladok.

Inrapportering till Ladok sker senast den 23/3.

Granskning av rättningen: Den 26/3, kl. 12.00–12.30 i rum 5014 och den 28/3, kl. 12.00–12.30 i rum 5014.

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

1. Ytspänning, densitet och ångtryck för $\text{H}_2\text{O}(l)$ vid 30.00°C är 71.18 mN m^{-1} , 995.65 kg m^{-3} och 4242 Pa .

a) Beräkna arbetet som krävs för att omvandla 1.000 mol vätskeformigt bulkvatten vid 30.00°C till vätskedroppar med radien 10.00 nm . (2 p)

b) Vilket är det lägsta omgivande partialtrycket av $\text{H}_2\text{O}(g)$ som krävs för att de bildade dropparna inte skall ånga bort? (2 p)

c) Varför skiljer sig det beräknade partialtrycket i (b) från det tabellerade ångtrycket? Förklara! (2 p)

d) I ett annat experiment vid 30.00°C leds $\text{H}_2\text{O}(g)$ med partialtrycket 4100 Pa över ett poröst material som tidigare varit utsatt för vatten. Varje por kan betraktas som en smal cylinder med vätskeformigt vatten i botten. Vilken radie måste porerna ha för att ångan skall kondensera i dessa? (2 p)

Totalt: 8 poäng

2. a) Uttrycket nedan kallas Gibbs adsorptionsekvation,

$$S^\sigma dT + Ad\gamma + \sum_i n_i^\sigma d\mu_i = 0,$$

där σ indikerar ytfas. Härled utgående från denna ekvation Gibbs adsorptionsisoterm för en nonjonisk tensid (koncentration c) i vattenlösning vid temperaturen T . Visa att resultatet kan skrivas på formen

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc}.$$

(3 p)

b) Ytspänningens beroende av tensidhalten kan utnyttjas för att bestämma den kritiska micellbildningskoncentrationen, CMC. Rangordna följande tensider efter ökande CMC:

Tensid Nr.	Formel
1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
3	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_6\text{OH}$

Motivera svaret fysikaliskt.

(3 p)

Uppgiften fortsätter på nästa sida!

c) För att lösa ett hydrofobt ämne i vatten kan man tillsätta en jonisk tensid, t.ex. SDS. Förklara mekanismen. Hur påverkas lösligheten om man dessutom tillsätter NaCl? Motivera svaret. (2 p)

Totalt: 8 poäng

3. Betrakta en laddad yta i kontakt med en elektrolytlösning. Jonerna är indifferent, dvs ytladdningstätheten kan anses vara konstant.

a) Med elektrolyten 50 mM NaCl(aq) är ytpotentialen -103 mV vid 25°C. Beräkna (i) elektriska potentialen; (ii) molära koncentrationen av Na⁺; (iii) molära koncentrationen av Cl⁻; (iv) (volym)laddningstätheten. Alla storheterna skall beräknas 1 nm från ytan. (5 p)

b) Beräkna ytpotentialen då saltkoncentrationen ökas till 100 mM. (2 p)

c) Beräkna systemets Debyelängd om elektrolyten istället består av 50 mM CaCl₂(aq) vid 50°C. Vid denna temperatur är vattnets relativa permittivitet 69.88. (1 p)

Totalt: 8 poäng

4. Beräkna (i) växelverkningsenergin och (ii) kraften mellan två sfäriska polystyrenpartiklar (radie 300 nm) i 60 mM NaCl(aq) vid 25°C då avståndet mellan partikelytorna är 5 nm. Partiklarna har ytpotentialen -40 mV och Hamakerkonstanten för polystyren-vatten-polystyren är $0.95 \cdot 10^{-20}$ J. Ange också om kraften är attraktiv eller repulsiv.

Använd följande modell för att beskriva den totala potentiella energin, $V = V_R + V_A$:

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

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

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

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

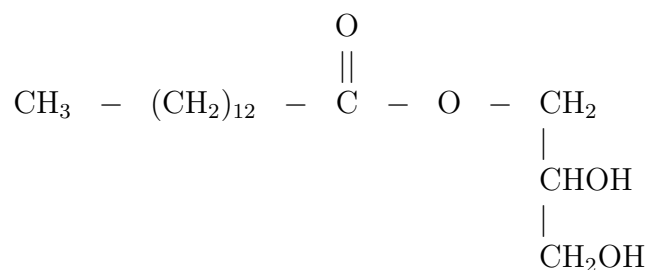
Totalt: 8 poäng

5. a) Man önskar tillverka en O/W-emulsion av dekan ($C_{10}H_{22}$) och vatten. Som emulgator har man följande tre valmöjligheter:

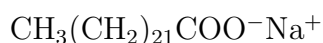
Emulgator 1:



Emulgator 2:



Emulgator 3:



Avgör vilken/vilka av ovanstående emulgatorer som kan användas för att framställa emulsionen i fråga. Kan någon av emulgatorerna uppvisa en fasinversionstemperatur? (5 p)

b) En flaska med en nypreparerad vanlig emulsion och en annan med en mikroemulsion studeras. Man tittar på lösningens utseende och man lyser genom vätskan med en ljusstråle. Beskriv vad som observeras. Flaskorna får stå på laboratoriebänken en längre tid och studeras sedan igen. Har något förändrats? Förklara i fysikaliska termer! (3 p)

Totalt: 8 poäng

Lösningsförslag till tentamen i Kolloid- och ytkemi 2012-03-06

1.a) Den totala volymen $V_m = M/\rho$ hos 1 mol vatten ($M = 18.015 \cdot 10^{-3}$ kg mol⁻¹) skall omvandlas till N partiklar med volymen $v = 4\pi r^3/3$, dvs

$$N = \frac{V_m}{v} = \frac{3M}{4\pi r^3 \rho} \approx 4.31955 \cdot 10^{18}.$$

Arbetet ges av

$$W = \gamma A = 4\pi r^2 \gamma N \approx \mathbf{386.4 \text{ J}}.$$

1.b) Från Kelvins ekvation fås

$$p = p^* \exp\left(\frac{2\gamma M}{\rho RT r}\right) \approx \mathbf{4698 \text{ Pa}}.$$

Vi bör hålla i minnet att resultatet kan vara osäkert pga de mycket små partiklarna.

1.c) Den sfäriska vätskedroppen begränsas av en krökt yta med liten krökningsradie. Detta motsvarar enligt Laplace ekvation en ansevärd tryckdifferens,

$$\Delta p = \frac{2\gamma}{r} \approx 14 \text{ MPa} = 140 \text{ atm!}$$

Vätskan är alltså under tryck, vilket ökar dess kemiska potential. För att jämvikt skall råda måste ångans kemiska potential öka, vilket innebär en tryckökning.

1.d) Kapillärkondensation (Pashley s. 25). Från Kelvins ekvation (med omvänt tecken) fås

$$r = -\frac{2\gamma M}{\rho RT \ln(p/p^*)} \approx \mathbf{30 \text{ nm}}.$$

2.a) Systemet är binärt. Beteckna vatten med 1 och tensid med 2. Vid konstant T fås

$$-A d\gamma = n_1^\sigma d\mu_1 + n_2^\sigma d\mu_2. \quad (1)$$

Dela med A :

$$-d\gamma = \frac{n_1^\sigma}{A} d\mu_1 + \frac{n_2^\sigma}{A} d\mu_2 = \Gamma_1 d\mu_1 + \Gamma_2 d\mu_2 = \Gamma_2 d\mu_2, \quad \Gamma_1 = 0, \quad (2)$$

där vi infört ytöverskottet ($\Gamma = n^\sigma/A$) och i sista ledet definitionsmässigt satt lösningsmedlets ytöverskott till noll (motsvarande att underskottet på vätskesidan motsvarar överskottet på gasfässidan). Vi kan nu bortse från komponentindex, dvs $c = c_2$ etc. Den kemiska potentialen för det lösta ämnet ges generellt av

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln a, \quad (3)$$

där aktiviteten kan uttryckas i termer av koncentration och aktivitetsfaktor, $a = fc/c^\ominus$. Då $c \rightarrow 0$ gäller att $f \rightarrow 1$ dvs $a \approx c/c^\ominus$ för utspädda lösningar. Dvs

$$\mu = \mu^\ominus + RT \ln c/c^\ominus = \text{konstant} + RT \ln c, \quad d\mu = RT d \ln c, \quad (4)$$

vilket insatt i (2) ger

$$-d\gamma = \Gamma RT d \ln c, \quad \Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d\gamma}{d \ln c}. \quad (5)$$

Med sambandet $d \ln c/dc = 1/c$ fås slutligen

$$\Gamma = -\frac{c}{RT} \frac{d\gamma}{dc} \quad \text{Q.E.D.} \quad (6)$$

2.b) Nonjontensider har mycket lägre CMC än joniska tensider pga avsaknaden av elektrostatisk repulsion mellan huvudgrupperna. Vi förväntar oss att tensid 4 har lägst CMC. Ökad kedjelängd minskar CMC (ca en faktor 2 per kolatom), varför tensid 3 bör ha lägre CMC än tensid 1. Detta kan förstås genom att betrakta ändringen i fri energi vid micellbildning (ΔG minskar för varje CH_2 -grupp som förs från vattenfasen till den opolära micellfasen; $\Delta G \propto \ln \text{CMC}$) Introduktion av dubbelbindningar försvårar packningen av monomererna till miceller, dvs leder till destabilisering och högre CMC. Vi förväntar oss att tensid 2 har 3–4 gånger högre CMC än tensid 1. Sammanfattningsvis:

$$\text{CMC}_4 < \text{CMC}_3 < \text{CMC}_1 < \text{CMC}_2.$$

2.c) Om tensidkoncentrationen är över CMC bildas miceller. I deras inre finns en opolär "mikromiljö" där det hydrofoba ämnet kan lösas. Eftersom CMC för en jonisk tensid minskar med ökande salthalt så kommer mängden tensid i micellform och därmed lösligheten att öka.

3.a) Vi noterar att $|z\psi_0| > 26$ mV, dvs utanför Debye-Hückel-lösningens giltighetsområde. Med $z = 1$, $c = 0.050$ M, $T = 298.15$ K, $\psi = -0.103$ V, $x = 1$ nm fås

$$\kappa = 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} = 7.34861 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1},$$

$$\gamma = \tanh\left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T}\right) \approx -0.762531,$$

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{ze} \ln\left(\frac{1 + \gamma \exp[-\kappa x]}{1 - \gamma \exp[-\kappa x]}\right) \approx -0.039406 \approx \mathbf{-39} \text{ mV},$$

$$c_+ = c \exp\left(-\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \approx 0.23178 \approx \mathbf{230} \text{ mM},$$

$$c_- = c \exp\left(\frac{ze\psi}{k_B T}\right) \approx 0.010786 \approx \mathbf{11} \text{ mM},$$

$$\rho = ze1000N_A(c_+ - c_-) \approx \mathbf{2.1 \cdot 10^7} \text{ As m}^{-3}.$$

3.b) Kravet på konstant ytladdningstäthet,

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

leder till sambandet (där 1 motsvarar 50 mM och 2 motsvarar 100 mM):

$$\psi_0(2) = \frac{2k_B T}{ze} \operatorname{arcsinh}\left(\sqrt{\frac{c(1)}{c(2)}} \sinh\left(\frac{ze\psi_0(1)}{2k_B T}\right)\right) \approx \mathbf{-86} \text{ mV}.$$

3.c) Den generella ekvationen för κ ger för $c = \{0.05, 0.10\}$, $z = \{+2, -1\}$, givet T , ε_r och $n_i = 1000N_A c_i$

$$\kappa = \left(\frac{\sum_i (z_i e)^2 n_{0,i}}{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}\right)^{1/2} \approx 1.29614 \cdot 10^9 \text{ m}^{-1},$$

motsvarande $1/\kappa \approx \mathbf{7.7}$ Å.

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

$$\kappa = 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} = 8.05000 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}, \quad \gamma \approx -0.370685.$$

Potentialtermerna kan uttryckas som

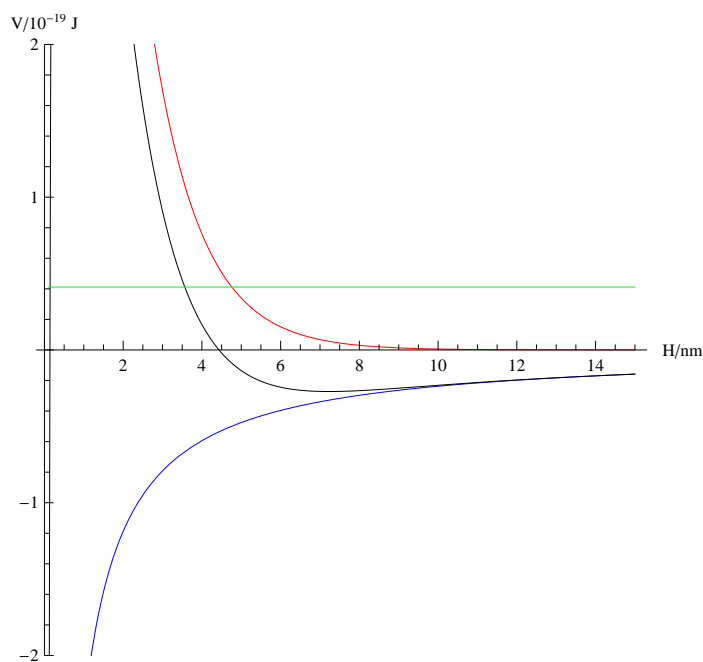
$$V_R = B e^{-\kappa H}, \quad B \approx 1.901367 \cdot 10^{-18} \text{ J},$$

$$V_A = -C H^{-1}, \quad C \approx 2.375000 \cdot 10^{-28} \text{ J m}.$$

För $H = 5.0 \text{ nm}$ fås $V \approx -1.35 \cdot 10^{-20} \text{ J}$. Kraften ges av negativa gradienten av potentiella energin, $F = -dV/dH$,

$$F = \kappa B e^{-\kappa H} - C H^{-2} \approx 1.78 \cdot 10^{-11} \text{ N}.$$

Potentiella energin är negativ men kraften är repulsiv. Vi är i det sekundära minimumet på väg upp på barriären (linjen markerar $10k_B T$).



5.a) Beräkna HLB-talet ($HLB = 7 + \sum$ grupptal) för emulgatorerna:

$$HLB_1 = 6 \times (-0.475) + 8 \times 0.33 + 1 \times 1.9 + 7 = 8.69 > 7, \text{ dvs O/W.}$$

$$HLB_2 = 16 \times (-0.475) + 1 \times 2.4 + 2 \times 1.9 + 7 = 5.60 < 7, \text{ dvs W/O.}$$

$$HLB_3 = 22 \times (-0.475) + 1 \times 19.1 + 7 = 15.65 > 7, \text{ dvs O/W.}$$

Enligt HLB-talen kan emulgator 1 och 3 användas för att göra en O/W emulsion.

Ökande temperatur gör nonjontensider med etoxygrupper allt mer hydrofoba (emulgator 1). Eftersom den fas där emulgatorn är mest löslig bildar den kontinuerliga fasen kommer dekan att bli den kontinuerliga fasen, dvs O/W-emulsionen kommer att bli en W/O-emulsion. Temperaturökningen kommer alltså att minska HLB-talet för emulgator 1 som därmed uppvisar en fasinversionstemperatur.

5.b) Den vanliga emulsionen ser grumlig ut pga de stora dropparna (μm -storlek). Mikroemulsionen är klar eftersom dropparna är så små (några tiotals nm). En ljusstråle som passerar genom lösningen syns dock, vilket visar att lösningen innehåller partiklar. Med tiden fasseparerar en vanlig emulsion, medan mikroemulsionen förblir ett homogent system. Mikroemulsionen är termodynamisk stabil eftersom tillsatt tensid/hjälptensid sänker gränsytspänningen till nära noll, dvs det kostar ingen fri energi att bilda mikroemulsionen, vilken alltså uppstår spontant då olja, vatten, tensid och hjälptensid blandas.