

Tentamensskrivning i

Kolloid- och ytkemi (Kurskod: KFK 176 0106)

måndagen den 11/3 2013 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 den 12/3.

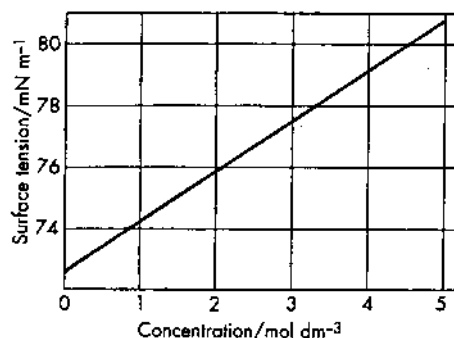
Rättningsprotokoll anslås inte. Resultat meddelas via Ladok.

Inrapportering till Ladok sker senast den 27/3.

Granskning av rättningen: Den 9/4, kl. 12.00–13.00 i rum 5014 och den 11/4, kl. 12.00–13.00 i rum 5014.

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

1. Figuren nedan visar ytspänningen som funktion av koncentrationen av ett visst ämne i vatten vid 20°C.



a) Vilken typ (klass) av kemiskt ämne handlar det troligen om? Förklara varför ytspänningen ökar med koncentrationen. (2 p)

b) Skissa koncentrationsprofilen, $c(z)$, för det lösta ämnet, dvs koncentrationen som funktion av sträckan då man rör sig från bulkvätska till gasfas. Rita också in motsvarande koncentrationsprofil för vattnet. Hur definieras gränssytan mellan vätska och gas enligt Gibbs? (3 p)

c) Vätskeskiktet närmast ytan kan uppvisa ett underskott eller överskott av det lösta ämnet. Hur förhåller det sig i det aktuella fallet? Beräkna detta skikts tjocklek. (3 p)

Totalt: 8 poäng

2. Ytspänning och approximativt osmotiskt tryck för tre olika masskoncentrationer av en alkohol av formen $C_nH_{2n+1}OH$ i vatten vid 20°C ges i tabellen nedan.

$c/g\ dm^{-3}$	$\gamma/mN\ m^{-1}$	Π/MPa
98.2	41.21	4.39
146.	35.27	6.93
194.	31.16	9.80

Uppgiften fortsätter på nästa sida!

- a) Utnyttja givna data för att bestämma vilken alkoholen är (dvs bestäm n). (3 p)
- b) Uppskatta arean per alkoholmolekyl i gränsytan mot luft vid halten 146 g dm^{-3} . (3 p)
- c) Beräkna det arbete som krävs för att omvandla 1.00 dm^3 bulklösning med koncentrationen 146 g dm^{-3} till sfäriska vätskedroppar med radien $1.00 \mu\text{m}$. (2 p)

Totalt: 8 poäng

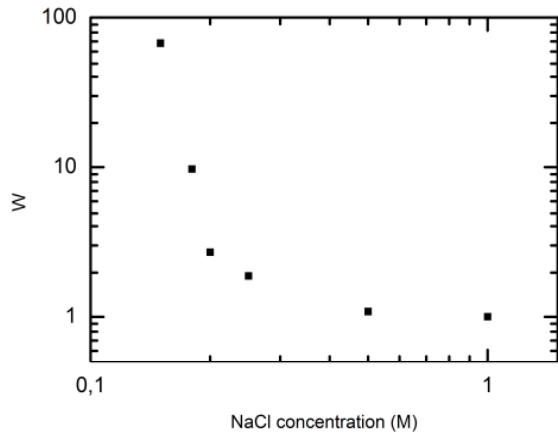
3. a) Vi har i kursen utnyttjat en modell bestående av laddade, plana parallella ytor i en elektrolytlösning som ett steg på vägen mot en beskrivning av växelverkan mellan sfäriska kolloidala partiklar. Modellen med plana ytor har dock visat sig användbar också för att beskriva egenskaperna hos vissa lermineral i kontakt med vatten. En typisk så kallad montmorillonitler har en lagerstruktur där ytlagret har ytladdningstätheten $\sigma_0 = -0.11 \text{ As m}^{-2}$. Beräkna den repulsiva kraften per ytenhet mellan två sådana plana lerpartiklar på avståndet $d = 20.0 \text{ nm}$ från varandra i 10.0 mM NaCl(aq) vid 25.0°C . (4 p)

b) Hur och varför påverkas stabiliteten hos lera av minskad salthalt? (1 p)

c) Glimmermineralet muskovit sväller inte i vatten (till skillnad från montmorillonit) och har därför en väldefinierad densitet, 2.82 g cm^{-3} . Vid ett sedimentationsexperiment med sfäriska monodispersa muskovitpartiklar i vatten vid 25.0°C (0.997 g cm^{-3}) fann man vid jämvikt 867 partiklar vid en viss höjd och 103 partiklar 2.00 mm högre upp. Uppskatta partiklarnas storlek. Du kan betrakta kolloiden som stabil, dvs ingen aggregering sker under experimentet. (3 p)

Totalt: 8 poäng

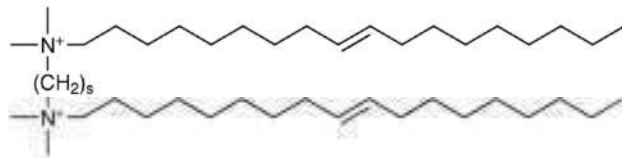
4. Betrakta en kolloidal dispersion av negativt laddade sfäriska partiklar i vatten. Partiklarna har densiteten 1.45 g/cm^3 och radien 375 nm . Partikelhalten är 2.5% (w/w) och temperaturen är 25°C . Den kolloidala stabiliteten i dispersionen har undersökts som funktion av ökande elektrolythalt och experimentella data återfinns i nedanstående figur.



- Man önskar fälla dispersionen snabbt med hjälp av salt. Vilken är den lägsta NaCl-koncentration som ger maximal hastighet (motivera ditt svar)? Hur lång tid tar det för det totala partikelantalet att sjunka med 90% vid denna NaCl-koncentration? (3p)
- Vilken barriärhöjd erhålls om stabilitetskvoten är 100 (svara i termer av kT)? Hur lång tid tar det för det totala partikelantalet att sjunka med 90% då stabilitetskvoten är 100? Resonera om dispersionens kinetiska stabilitet utifrån svaren. (4p)
- Det visar sig experimentellt att det tar 40 s att fälla dispersionen under förhållandena beskrivna i uppgift (a). Hur kan man förklara detta? (1p)

Totalt: 8 poäng

5. Li et al. har syntetiserat och karaktäriserat ett antal tensider av sk. gemini-typ (se principiell struktur i figur 1). Gemin tensider är sk. tvillingtensider, dvs. två identiska tensidmolekyler som är kovalent bundna till varandra via en sk. linker. Dessa tensider namnges enligt formeln (n:m)-s-(n:m) där n anger antalet kolatomer i kolvätekedjan, m anger antalet dubbelbindningar i kolvätekedjan och s anger längden på linkern.



Scheme 1 General structure of the 18:1-s-18:1 gemini surfactants.

a) Initialt undersöker Li et al. hur CMC för en av deras nya tensider beror av antalet kolatomer i kolvätekedjan (dvs. av kedjelängden). Detta görs genom att jämföra tensider med samma huvudgrupp men med en kedjelängd som varierar från 6-16 kolatomer. Följande data erhålls:

Antal kolatomer (n)	CMC (M)
6	0.15
8	0.025
10	0.0045
12	0.0006
14	0.0001
16	0.000014

Det har visat sig att för en homolog serie av tensider så varierar CMC systematiskt med antalet kolatomer i kolvätekedjan. Bestäm den faktor (p) med vilken CMC sjunker då kolvätekedjan ökar med en kolatom (det är också acceptabelt att göra parvisa jämförelser mellan lämpligt valda tensidpar för att skatta p, men man kan givetvis även plotta). (2p)

b) Varför sjunker CMC med ökande kolkedjelängd? (1p)

c) Li et al. har jämfört två av sina geminitensider med 18 kolatomer per kolvätekedja. Ytspänningsexperiment visar att tensiden (18:1-2-18:1) har ett ytöverskott på $1.8870 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ och att tensiden (18:1-6-18:1) har ett ytöverskottet $0.7480 \mu\text{mol}/\text{m}^2$.

Genom att studera lösningar av resp. tensid vid en koncentration som ligger över CMC i ett elektronmikroskop har forskarna observerat att de två tensiderna bildar aggregat som har olika struktur.

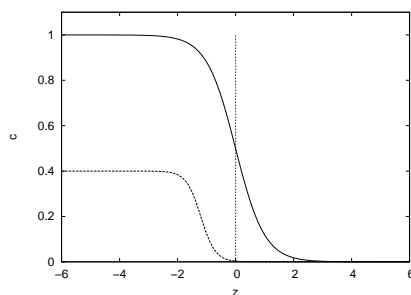
Beräkna tensidernas respektive huvudgruppsarea (svara i nm^2). Beräkna sedan mha lämpliga approximationer av kolkedjornas längd och volym tensidernas kritiska packningsparametrar och använd dessa för att förutspå vilken aggregatstruktur de kommer att bilda. Vid beräkningen av tensidens volym, tänk på att geminitensiden har två kolkedjor och därmed dubbla volymen. (5p)

Totalt: 8 poäng

Lösningsförslag till tentamen i Kolloid- och ytkemi 2013-03-11

1.a) Typiskt beteende för oorganiska salter (Lab YS!). Figuren visar data för NaCl(aq). γ ökar svagt med c . Små joner (särskilt Na^+ i detta fall) omges av starka elektriska fält vilket drar till sig vattenmolekyler. Hydrathöljet gör att jonernas effektiva storlek ökar, vilket skapar det jonfria skiktet. De starka krafterna mellan lösningsmedel och löst ämne ökar ytspänningen.

1.b) Gränssytan läggs så att ytöverskottet av lösningsmedlet är noll (övre kurvan). I detta fall har vi ett underskott av löst ämne närmast ytan (undre kurvan).



1.c) Data analyseras enklast med Gibbs adsorptionsisoterm på formen

$$\Gamma = -\frac{c}{2RT} \frac{d\gamma}{dc}.$$

“Ytöverskottet” (som här är ett underskott) kan definitionsmässigt skrivas som $\Gamma = -\delta c$, där δ är det jonfria skiktets tjocklek. Vi finner

$$\delta = \frac{1}{2RT} \frac{d\gamma}{dc}.$$

Derivatan uppskattas till $1.62 \cdot 10^{-6} \text{ N m}^2 \text{ mol}^{-1}$, vilket ger $\delta \approx \mathbf{3.3 \text{ \AA}}$.

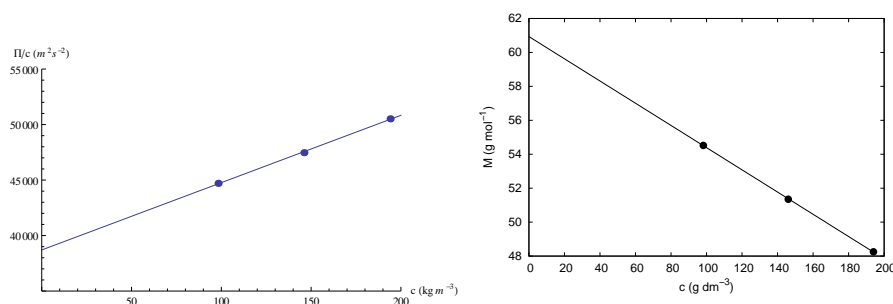
2.a) Utnyttja den trunkerade virialekvationen för det osmotiska trycket:

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

Halten, $[B]$, kan uttryckas som en masskoncentration, c ,
 $[B] = n/V = (m/V)/M = c/M$, dvs

$$\frac{\Pi}{c} = \frac{RT}{M} + \frac{B_2RT}{M^2}c,$$

dvs $\Pi/c = ac + b$. Anpassningen är god ($R^2 = 0.9992$):



De tre punkterna ger (figuren till vänster) $b = 38702 \text{ m}^2 \text{ s}^{-2}$, $M = RT/b \approx 63 \text{ g mol}^{-1}$. Av molekylformeln framgår $12n + 2n + 2 + 16 = 14n + 18 = 63$, vilket ger $n \approx 3$, dvs propanol (data för 2-propanol). Alternativt kan man beräkna M "idealt" och extrapolera till $c = 0$, vilket faktiskt ger bättre resultat ($M \approx 61 \text{ g mol}^{-1}$ (figuren ovan till höger)).

2.b) Gibbs adsorptionsisoterm:

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

Ovan brukar c stå för molär koncentration, men då denna är proportionell mot masskoncentrationen, dvs vi kan direkt sätta in de givna halterna:

$$\Gamma \approx -\frac{1}{8.314472 \cdot 293.15} \frac{(31.16 - 41.21) \cdot 10^{-3}}{\ln 194 - \ln 98.2} \approx 6.05604 \text{ mol m}^{-2},$$

$$A \approx \frac{1}{N_A \Gamma} \approx 0.27 \text{ nm}^2.$$

Om den första varianten av Gibbs adsorptionsisoterm används finner man arean **0.26** nm^2 .

2.c) Av $V = 1.00 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$ bulklösning kan vi skapa N droppar med radien r :

$$N = \frac{V}{v}, \quad v = \frac{4}{3} \pi r^3.$$

Dessa partiklar har den totala arean

$$A = 4\pi r^2 N = \frac{3V}{r}.$$

Arbetet som krävs motsvarar ändringen i fri energi att skapa den nya ytan,

$$W = \Delta G = A\gamma = \frac{3V\gamma}{r} \approx 106 \text{ J}.$$

3.a) Den repulsiva kraften ges av det osmotiska trycket mellan planen (dvs vid $d/2$, $d = 20$ nm), $\Pi_R = k_B T [n_+(d/2) + n_-(d/2) - 2n_0]$. Jonkoncentrationerna bestäms av den elektrostatiske potentialen. Denna kan approximeras med superpositionsprincipen, dvs två gånger bidraget från ett plan, $2\psi(d/2)$. För att beräkna denna behöver vi ytpotentialen, ψ_0 , vilken vi kan få från den givna ytladdningstätheten, σ_0 . Beräkna först κ (med $z = 1$, $c = 0.010$ M):

$$\kappa = 0.32864 \cdot 10^{10} z \sqrt{c/M} = 3.2864 \cdot 10^8 \text{ m}^{-1}.$$

Nu kanske man testar Debye-Hückelrelationen $\sigma_0 = \varepsilon_0 \varepsilon_r \kappa \psi_0$ och finner i så fall att $\psi_0 \approx -0.48$ V (med $\varepsilon_r = 78.5$), vilket omedelbart visar att D-H-approximationen är giltig ($|\psi_0| \gg 26$ mV. Vi använder istället uttrycket från den olinjäriserade teorin (Pashley s. 102; $n_0 = 1000 N_A c$),

$$\psi_0 = \frac{2k_B T}{ze} \operatorname{arcsinh} \left(\frac{\sigma_0}{(8n_0 \varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T)^{1/2}} \right) \approx -0.15073 \text{ V}.$$

Nu kan $\psi(d/2)$ beräknas (Pashley s. 98),

$$\gamma = \tanh \left(\frac{ze\psi_0}{4k_B T} \right) \approx -0.898947,$$

$$\psi(x) = \frac{2k_B T}{ze} \ln \left(\frac{1 + \gamma \exp[-\kappa x]}{1 - \gamma \exp[-\kappa x]} \right) \approx -0.0034553 \text{ V},$$

dvs $2\psi(d/2) \approx -0.0069108$ V, vilket insatt nedan ger koncentrationerna:

$$c_+ = c \exp \left(-\frac{ze\psi}{k_B T} \right) \approx 0.013086 \text{ M},$$

$$c_- = c \exp \left(\frac{ze\psi}{k_B T} \right) \approx 0.0076416 \text{ M},$$

$$\Pi_R = RT1000(c_+ + c_- - 2c) \approx 1804 \approx \mathbf{1800} \text{ N m}^{-2}.$$

En snabbare lösning är att direkt utnyttja det approximativa resultatet som diskuterats under föreläsningarna,

$$\Pi_R = 64n_0 k_B T \gamma^2 \exp(-\kappa d) \approx 1792 \approx \mathbf{1800} \text{ N m}^{-2}.$$

Det kan tilläggas att $|\sigma_0|$ vanligen är lägre än det teoretiska värdet -0.11 C m^{-2} . Dessutom blir modellen helt kvantitativ först vid något lägre jonstyrkor där repulsionen helt dominerar.

3.b) Då salterna lakas ur ökar debyelängden, de diffusa skikten överlappar allt mer (ökad repulsion) och leran blir instabil (Geologiskt scenario: lerpartiklar sjunker till botten i ett forntida hav vid istidens slut. Liten repulsion pga mycket salt ($1/\kappa$ liten). Landhöjningen lyfter sedimentet ur havet och urlakningen av salter börjar. Till sist räcker de attraktiva krafterna inte till för att hålla ihop partiklarna. Vid belastning glider kvickleran iväg.)

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

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

Vi har nu att lösa (med $N/N_0 = 103/867$):

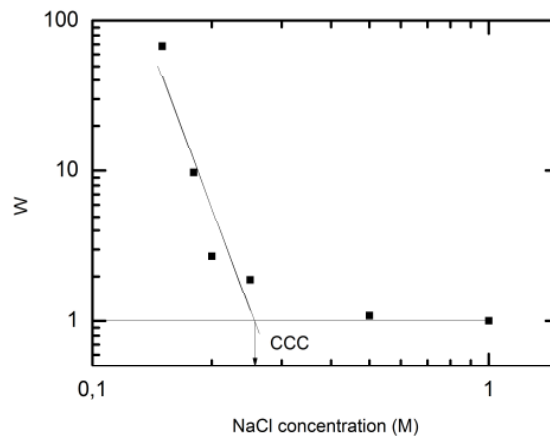
$$\ln \frac{N}{N_0} = -\frac{4\pi r^3(\rho - \rho_0)gh}{3k_B T},$$

vilket ger $r \approx \mathbf{39}$ nm.

Uppgift 4.

- (a) Den kolloidala dispersionens stabilitet minskar med ökande salthalt och koagulerar alltså snabbare. Vid den kritiska koaguleringskoncentrationen (CCC) är potentialbarriären för koagulering noll ($V_{tot}=0$) och koagulering kan ske med maximal hastighet, man har snabb koagulering.

Vid snabb koagulering är stabilitetskvoten $W = \frac{k_2^0}{k_2} = 1$. Under CCC har man långsam koagulation och där är $\log(W)$ linjär mot $\log(c)$ där c är koncentrationen av tillsatt salt. CCC är skärningspunkten mellan linjen $W=1$ och den räta linje som passar till de punkter i figuren som befinner sig ovanför $W=1$ enligt nedan. CCC blir i vårt fall ca. 0.25 M.



Hastighetskonstanten för snabb koagulering ges av Smoluchowskis ekvation:

$$k_2^0 = \frac{4kT}{3\eta} = \frac{4 \cdot 1,381 \cdot 10^{-23} \cdot 298,15}{3 \cdot 0,8904 \cdot 10^{-3}} = 6,1657 \cdot 10^{-18} m^3/s$$

Koaguleringen sker med andra ordningens kinetik:

$$\frac{1}{n} - \frac{1}{n_0} = k_2^0 t$$

Den initiala partikelhalten n_0 ges av:

$$n_0 = \frac{m_p}{\rho_p \cdot V_p} = \frac{q \cdot \rho_{H_2O}}{\rho_p} \cdot \frac{3}{4\pi a^3} = \frac{0,025 \cdot 1000}{1450} \cdot \frac{3}{4\pi(375 \cdot 10^{-9})^3} = 7,8053 \cdot 10^{16} \text{partiklar}/m^3$$

Sökt: t då $n=0.1n_0 \rightarrow$

$$t = \frac{9}{k_2^0 n_0} = \frac{9}{6,1657 \cdot 10^{-18} \cdot 7,8053 \cdot 10^{16}} = 18,7 \text{ s}$$

- b) Relationen mellan stabilitetskvoten W och barriärhöjden V_{max} ges av:

$$W = \frac{1}{2\kappa a} \exp\left(\frac{V_{max}}{kT}\right)$$

Ur grafen erhålls att $W=100$ motsvarar $c=0.12$ M

$$\kappa = 0,3286 \cdot 10^{10} z \sqrt{\frac{C}{M}} = 0,3286 \cdot 10^{10} \cdot 1 \cdot \sqrt{0,12} = 1,1383 \cdot 10^9 m^{-1}$$

$$\frac{V_{max}}{kT} = \ln(W \cdot 2\kappa a) = \ln(100 \cdot 2 \cdot 1,1383 \cdot 10^9 \cdot 375 \cdot 10^{-9}) = 11,35$$

Tiden det tar för partikelantalet att minska med 90% vid långsam koagulering beräknas som i (a) men hastighetskonstanten k fås ur sambandet:

$$W = \frac{k_2^\circ}{k_2}; k_2 = \frac{k_2^\circ}{W} = \frac{6,1657 \cdot 10^{18}}{100} = 6,1657 \cdot 10^{-20} m^3/s$$

$$t = \frac{9}{k_2 n_0} = \frac{9}{6,1657 \cdot 10^{-20} \cdot 7,8053 \cdot 10^{16}} = 1870 s = 31 min$$

Barriärhöjden är drygt 10 kT vilket anses utgöra en substantiell potentialbarriär och en vanlig tumregel är att detta ger en kinetiskt stabil dispersion. Beräkning visar att dispersionen ändå koagulerar på 31 minuter, det ska dock noteras att koaguleringstiden är 100 gånger långsammare än i fallet (a) vilket är en väsentlig skillnad. Pashley anger att en barriärhöjd på 15-25kT krävs för en kinetiskt stabil dispersion. Detta villkor skulle givetvis ge en avsevärt längre koaguleringstid.

c) Den experimentellt uppmätta koaguleringstiden under betingelser som ger snabb koagulering (dvs. över CCC) är 40 s jämfört med den tid på 18,7 s som uppmättes i a). Den verkliga maximala reaktionshastigheten är alltså långsammare än vad som uppskattas med Smoluchowskis för snabb koagulering. Orsaken till detta är att sk. hydrodynamisk växelverkan bromsar partiklarna på korta avstånd pga att den mellanliggande vätskan måste pressas undan. Det är vanligt att hastighetskonstanten av denna anledning underskrider Smoluchowskis förutsägelse med en faktor 2.

Uppgift 5.

- a) Relationen mellan antalet kolatomer i kolvätekedjan och CMC ges av:

$$CMC = \frac{CMC_0}{p^{n_c - n_0}}$$

Parvisa jämförelser ger $p_{medel} = 2,5$:

n	CMC (M)		p
6	0,15	6 vs 8	2,4
8	0,025	8 vs 10	2,4
10	0,0045	10 vs 12	2,7
12	6,00E-04	12 vs 14	2,4
14	1,00E-04	14 vs 16	2,7
16	1,40E-05		

För att lösa uppgiften med linjär regression avsätts $\ln CMC$ mot $(n_c - n_0)$. Linjens lutning ges av $-\ln(p) = -0,92823 \rightarrow p = 2,5$

- b) CMC sjunker med ökande kolkedjelängd eftersom entropin för att föra en CH_2 grupp från en vattenmiljö till en opolär kolvätemiljö är positiv. Detta är pga. hydrofob växelverkan och beror till stor del på att strukturerat vatten som omger kolvätekedjan i vattenmiljön frigörs och antar en mer ostrukturerad form i bulkfasen. Kolvätekedjan i sig får också högre rörlighet, dvs. högre entropi i kolvätemiljön inuti micellen. Ju fler CH_2 -grupper desto större effekt.
- c) Arean per huvudgrupp, a_0 , ges av:

$$a_0 = \frac{1}{N_A \Gamma}$$

Den kritiska packningsparametern n_s

$$n_s = \frac{v}{a_0 l}$$

$$l = \text{kolvätekedjans längd i nm} = 0,154 + 0,11265 \cdot 18 = 2,431 \text{ nm}$$

$$v = \text{kolvätekedjans volym i nm}^3 = (27,4 + 26,9 \cdot 18) \cdot 10^{-3} = 0,5116 \text{ nm}^3$$

Eftersom geminitensiden har två kolvätekedjor så blir $v_{\text{gemini}} = 2v$

Tensid I: 18:1-2-8:1

$$a_0 = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 1,8870 \cdot 10^{-6}} = 8,80 \cdot 10^{-19} \text{ m}^2 = 0,88 \text{ nm}^2$$

$$n_s = \frac{2 \cdot 0,5116}{0,88 \cdot 2,431} = 0,48$$

Tensid II: 18:1-6-8:1

$$a_0 = \frac{1}{6,022 \cdot 10^{23} \cdot 0,7480 \cdot 10^{-6}} = 2,22 \cdot 10^{-18} \text{ m}^2 = 2,22 \text{ nm}^2$$

$$n_s = \frac{2 \cdot 0,5116}{2,22 \cdot 2,431} = 0,19$$

För tensid I (18:1-2-8:1) är den kritiska packningsparametern mellan 1/3 och 1/2 vilket innebär att det företräddelsevis borde bildas cylindriska miceller. För tensid II (18:1-6-8:1) är den kritiska packningsparametern mindre än 1/3 vilket innebär att det företräddelsevis borde bildas sfäriska miceller.