



Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
Σχολή Θετικών Επιστημών
Τμήμα Χημείας

**Αποσαφήνιση της δυναμικής της ιοντικής συσχέτισης
σε υδατικά διαλύματα άλατος του Mohr και
στυπτηρίας σιδήρου αμμωνίου μέσω
φασματοσκοπίας αποκατάστασης υπερήχων**

Μεταπτυχιακή Διατριβή Ειδίκευσης

Υποβληθείσα στο
Τμήμα Χημείας
Πανεπιστημίου Ιωαννίνων

Υπό

Πετράκη Αλεξάνδρου

Μέλη Τριμελούς Επιτροπής:

Άγγελος Γ. Καλαμπούνιας, Αναπλ. Καθηγητής – Τμήμα Χημείας Π.Ι. (Επιβλέπων)

Σπυρίδων Καζιάννης, Επικ. Καθηγητής – Τμήμα Φυσικής Π.Ι. (Μέλος)

Νεκτάριος Νασίκας, Επικ. Καθηγητής – Τομέας μαθηματικών και Επιστημών
Μηχανικού, Στρατιωτική Σχολή Ευελπίδων (Μέλος)

Ιωάννινα, 2023

Περιεχόμενα:

Περίληψη.....	1
Abstract.....	3
Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή.....	4
Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο Φασματοσκοπίας Υπερήχων....	7
2.1 Γενικά Χαρακτηριστικά Ακουστικών Κυμάτων.....	7
2.2 Θεωρία Υπερηχητικής Φασματοσκοπίας.....	9
2.3 Τεχνικές Υπερήχων.....	20
2.3.1 Συχνότητες 10kHz έως 1MHz.....	21
2.3.2 Συχνότητες από 1MHz έως 10MHz.....	22
2.3.3 Συχνότητες από 10MHz έως 100MHz.....	23
2.3.4 Συχνότητες από 100MHz και άνω.....	27
2.4 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Υπερήχων.....	29

2.4.1 Αντιδράσεις Μεταφοράς Πρωτονίων.....	29
2.4.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές.....	33
2.4.3 Σχηματισμός Υπερδομών.....	40
2.5 Βιβλιογραφία.....	43
Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος.....	49
3.1 Παρασκευή Διαλυμάτων.....	49
3.2 Πειραματική Διάταξη Συστήματος Υπερήχων.....	52
3.3 Οργανολογία.....	53
3.3.1 Ψηφιακή Γεννήτρια παλμών.....	53
3.3.2 Παλμογράφος.....	54
3.3.3 Πιεζοηλεκτρικό Στοιχείο.....	54
3.3.4 Θερμοστατούμενη Κυψελίδα.....	55
3.3.5 Gel Υπερήχων.....	56
3.4 Μετρήσεις Πυκνότητας.....	57
3.5 Μετρήσεις Ιξώδους.....	58

3.6 Βιβλιογραφία.....	60
-----------------------	----

Κεφάλαιο 4: Μελέτη του συστήματος νερό-Άλας του Mohr-Στυπτηρία

Σιδήρου.....	61
---------------------	-----------

4.1 Θεωρία Debye-Huckel.....	61
------------------------------	----

4.2 Φαινόμενο Ιοντικής Συσχέτισης(Ion Association).....	63
---	----

4.3 Ημιαντίδραση Αναγωγής Ιόντων Σιδήρου.....	70
---	----

4.4 Βιβλιογραφία.....	81
-----------------------	----

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

83

5.1 Αποτελέσματα.....	83
-----------------------	----

5.2 Συμπεράσματα.....	87
-----------------------	----

5.3 Βιβλιογραφία.....	94
-----------------------	----

Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία.....	95
--	-----------

Παράρτημα.....	96
-----------------------	-----------

Π.1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων της Τεχνικής Διέλευσης(Transmission)....	96
Π.1.1 Σύνδεση της διάταξης.....	96
Π.1.2 Κυψελίδα.....	98
Π.1.3 Ρυθμίσεις Γεννήτριας.....	98
Π.1.4 Ρυθμίσεις Παλμογράφου.....	102
Π.1.5 Καθαρισμός.....	105
Π.2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Πυκνότητας.....	106
Π.2.1 Εισαγωγή του δείγματος στο πυκνόμετρο.....	107
Π.2.2 Καταγραφή ένδειξης.....	109
Π.2.3 Καθαρισμός.....	109
Π.2.4 Υπολογισμός Πυκνότητας.....	110
Π.3 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Ιξώδους.....	112
Π.3.1 Ρυθμίσεις διάταξης.....	113
Π.3.2 Επιλογή του κατάλληλου σωλήνα.....	114
Π.3.3 Πλήρωση του σωλήνα.....	115
Π.3.4 Καταγραφή των μετρήσεων.....	118
Π.3.5 Υπολογισμός Ιξώδους.....	119

Περίληψη

Σκοπός της παρούσας εργασίας είναι η μελέτη του τριαδικού συστήματος νερό-άλας Mohr-στυπτηρία (σιδήρου-αμμωνίου) και των αντίστοιχων δυαδικών νερό-άλας Mohr και νερό-στυπτηρία (σιδήρου-αμμωνίου). Χρησιμοποιήθηκε η τεχνική διέλευσης(transmission) ως φασματοσκοπική τεχνική αποκατάστασης υπερήχων για τον προσδιορισμό ακουστικών παραμέτρων, όπως συχνότητα χαλάρωσης, πλάτος χαλάρωσης, ταχύτητας διάδοσης του υπερήχου, αδιαβατική συμπίεστότητα και τη γραμμομοριακή μεταβολή του όγκου της αντίδρασης, ενώ πραγματοποιήθηκαν και μετρήσεις πυκνότητας για τον πλήρη χαρακτηρισμό των τριών συστημάτων, σε διάφορες συγκεντρώσεις των διαλυμάτων. Στα δύο δυαδικά συστήματα ταυτοποιήθηκε η ύπαρξη μηχανισμού ιοντικής συσχέτισης με τα δισθενή και τρισθενή ιόντα σιδήρου αντίστοιχα του κάθε συστήματος με τα θειϊκά ανιόντα, ενώ στο τριαδικό σύστημα ο μηχανισμός οξειδοαναγωγής εσωτερικής σφαίρας μεταξύ των δισθενών και τρισθενών ιόντων σιδήρου.

Τέλος, σύμφωνα με τα δεδομένα, το σύνολο των ιόντων σε κάθε διάλυμα δρα ενισχυτικά στη δομή των μορίων του νερού, λόγω της κοσμότροπης φύσης που κυριαρχεί σε καθένα από αυτά.

Abstract

The purpose of this study is to determine the existence of all the mechanisms that take place in the ternary system water-Mohr's salt-iron alum and the two binary systems of water-Mohr's salt and water-iron alum. Ultrasonic transmission technique with density measurements were utilized to calculate acoustical parameters such as relaxational frequency, relaxation amplitude, sound velocity, relaxational compressibility and molar volume change of reaction to fully characterize the three systems in various concentrations. In the two binary systems, the presence of an ion association mechanism was identified with the divalent and trivalent iron ions respectively, of each system with the sulfate ions, while in the ternary system, the mechanism of inner-sphere oxidation-reduction between the divalent and trivalent iron ions was observed. Finally, according to the data, the ions in each solution act as enhancers in the structure of water molecules due to the cosmotropic nature that dominates in each of these solutions.

Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε το τριαδικό σύστημα νερό-Άλας του Mohr-Στυπτηρία, καθώς και τα υδατικά διαλύματα του κάθε άλατος ξεχωριστά μέσω της φασματοσκοπίας υπερήχων, ενώ ταυτόχρονα πάρθηκαν μετρήσεις πυκνότητας. Η μελέτη της αλληλεπίδρασης των ιόντων μεταξύ τους και με τα μόρια του νερού, παίζει σημαντικό ρόλο στην κατανόηση της επίδρασης που ασκούν όχι μόνο στη δομή του νερού, αλλά και σε πολλές διεργασίες που παίρνουν μέρος στα υδατικά διαλύματα, όπως για παράδειγμα στην κατακρήμνιση και αναδίπλωση των πρωτεϊνών, στη συμβολή τους στη δομή βιολογικών μορίων, στη σύνθεση φαρμακευτικών ενώσεων, όπως και σε οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις και γενικότερα στα ανόργανα συστήματα. Σκοπός μας ήταν η μελέτη της ημιαντίδρασης αναγωγής τρισθενούς σιδήρου προς δισθενή σίδηρο, μέσω της ιοντικής συσχέτισής τους που προκαλείται παρουσία της διαταραχής του υπερήχου, αλλά και γενικότερα η ανίχνευση και ο χαρακτηρισμός όλων των μηχανισμών που συνυπάρχουν στο ίδιο σύστημα.

Στο Κεφάλαιο 2 (Θεωρητικό Υπόβαθρο Φασματοσκοπίας Υπερήχων), παρουσιάζεται η θεωρία που αφορά τους υπέρηχους, τα χαρακτηριστικά τους και γενικότερα για τον ήχο, ενώ δίνονται και οι διάφορες τεχνικές και εφαρμογές που μπορούν να χρησιμοποιηθούν βάσει της θεωρίας αυτής.

Στο Κεφάλαιο 3 (Πειραματικό Μέρος), περιγράφεται ο τρόπος παρασκευής των διαλυμάτων με τις επιμέρους συγκεντρώσεις των αλάτων σε κάθε σύστημα, ενώ δίνεται η πειραματική διάταξη και η οργάνολογία των τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν.

Στο Κεφάλαιο 4 (Μελέτη του συστήματος νερό-Άλας του Mohr-Στυπτηρία Σιδήρου), δίνεται η περιγραφή της θεωρίας Debye-Huckel, το θεωρητικό υπόβαθρο και η ανάλυση των μηχανισμών που ανιχνεύονται σε κάθε περίπτωση

Στο Κεφάλαιο 5 (Αποτελέσματα – Συμπεράσματα), παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων, τα διαγράμματα των εκάστοτε ακουστικών παραμέτρων και της πυκνότητας σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των διαλυμάτων και τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την ανάλυση των αποτελεσμάτων.

Στα δυαδικά συστήματα, επικρατεί ο μηχανισμός ιοντικής συσχέτισης των δισθενών και τρισθενών ιόντων του σιδήρου με τα θειϊκά ιόντα αντίστοιχα σε κάθε περίπτωση, ενώ στο τριαδικό σύστημα έχουμε την ύπαρξη μηχανισμού εσωτερικής σφαίρας για την οξειδοαναγωγή των ιόντων αυτών του σιδήρου μεταξύ τους.

Κεφάλαιο 2: Θεωρητικό Υπόβαθρο

Φασματοσκοπίας Υπερήχων

2.1 Γενικά Χαρακτηριστικά Ακουστικών Κυμάτων

Το ηχητικό φάσμα χωρίζεται σε 3 κατηγορίες ανάλογα με το εύρος συχνοτήτων του: τους υπόηχους από 0,001Hz έως 20Hz, τους ακουστικούς ήχους από 20Hz έως 20kHz οι οποίοι είναι αντιληπτοί από το ανθρώπινο αυτί και τους **υπέρηχους** από 20kHz έως αρκετά GHz.

Ένα ηχητικό κύμα δεν μπορεί να διαδοθεί στο κενό παρά μόνο σε ένα υλικό μέσο(στερεό, υγρό, αέριο). Προκαλείται μέσω κάποιας μηχανικής περιοδικής διέγερσης, δημιουργώντας έτσι τη κυματική διαταραχή η οποία διαδίδεται στο υλικό μέσο με συγκεκριμένη ταχύτητα. Στην περίπτωση μας για την παραγωγή των υπερήχων εκμεταλλευόμαστε το αντίστροφο του πιεζοηλεκτρικού φαινομένου.

Το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο [1] αναφέρεται στην δημιουργία διαφοράς δυναμικού στα άκρα ενός πιεζοηλεκτρικού ασύμμετρου κρυστάλλου, όταν σε αυτά ασκηθεί μηχανική πίεση. Έτσι εμείς ασκώντας εναλλασσόμενη διαφορά δυναμικού στα άκρα ενός ειδικού πιεζοηλεκτρικού μετατροπέα, επιτυγχάνουμε την μηχανική ταλάντωση αυτού με αποτέλεσμα τη δημιουργία και διάδοση των υπερήχων στο υλικό μέσο.

Όντας μορφή ενέργειας το ηχητικό κύμα μπορεί και μεταφέρεται διαδοχικά στα μόρια του υλικού μέσου επιτυγχάνοντας τη διάδοσή του και ανάλογα με τον τρόπο διάδοσης χωρίζεται σε **εγκάρσια**(transverse) και **διαμήκη**(longitudinal) κύματα. Στα διαμήκη κύματα η διεύθυνση διάδοσης του κύματος είναι παράλληλη με την ταλάντωση των μορίων του μέσου, ενώ κατά τη διάρκειά της παράγονται διαδοχικά πυκνώματα και αραιώματα εντός του υλικού. Στα εγκάρσια κύματα η διεύθυνση διάδοσης του κύματος είναι κάθετη προς τη διεύθυνση ταλάντωσής του, ενώ παράγονται διαδοχικά όρη και κοιλάδες που αντιστοιχούν στην μέγιστη και ελάχιστη τιμή απομάκρυνσης από τη θέση ισορροπίας.

Ως μήκος κύματος ορίζεται η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών όρων ή κοιλάδων στα εγκάρσια κύματα ή η απόσταση μεταξύ δύο διαδοχικών πυκνωμάτων ή αραιωμάτων στα διαμήκη κύματα.

2.2 Θεωρία Υπερηχητικής Φασματοσκοπίας

Η Υπερηχητική Φασματοσκοπία ασχολείται με την αλληλεπίδραση ηχητικού κύματος(υπέρηχος συγκεκριμένα) με την ύλη [2, 3]. Η αλληλεπίδραση αυτή γενικότερα έχει να κάνει με χημικές και φυσικές διαδικασίες διαταραχής στο εσωτερικό ενός υλικού, στερεού και υγρού ή ενός διαλύματος, που προκαλείται από τον κυματικό παράγοντα. Η χημική διαταραχή περικλείει το φαινόμενο της **χημικής χαλάρωσης** που ισχύει και συμβαίνει στα μοριακά συστήματα και στις χημικές αντιδράσεις τους, όταν δηλαδή η ενέργεια του παράγοντα της διαταραχής, απορροφάται για την προσωρινή απομάκρυνση του συστήματος από την χημική του ισορροπία, ώστε εν τέλει να επιστρέψει από μόνο του πάλι σε αυτήν.

Το ίδιο ισχύει και σε μια φυσική διαταραχή, όπως σε ένα στερεό υλικό(πχ διάτμηση, εφελκυσμός), με τη διαφορά ότι δεν υπάρχει κάποιο χημικό σύστημα και άρα κάποια μεταβολή στην χημική του ισορροπία, εξακολουθώντας όμως η μηχανική και χωρική διάταξη του υλικού να υφίσταται μια προσωρινή διαταραχή από τον υπέρηχο και άρα να μιλάμε για **φυσική χαλάρωση**.

Η χημική και φυσική χαλάρωση σχετίζονται με τον όρο του **χρόνου χαλάρωσης**, η χρονική διάρκεια του συστήματος από την στιγμή που διαταράσσεται μέχρι την αυτοεπαναφορά του στη θερμική του ισορροπία. Έτσι, υπολογίζεται ο χρόνος χαλάρωσης(κυρίως στη χημική χαλάρωση λόγω της μελέτης των αντιδράσεων και όχι τόσο στη φυσική χαλάρωση) και γίνεται μέτρηση της διαδικασίας συναρτήσει του χρόνου, αντλώντας έτσι χρήσιμες πληροφορίες για την κινητική της αντίδρασης.

Σε αυτό βοηθούν οι διάφορες τεχνικές και μέθοδοι που έχουν προταθεί και καθιστούν δυνατή την μελέτη πολύ ταχέων αντιδράσεων, της τάξης των μs και ταχύτερες, τέτοιες είναι:

- 1) **Transient methods:** σε αυτές διαταράσσεται απότομα μια εξωτερική μεταβλητή όπως η θερμοκρασία, η πίεση ή η συγκέντρωση και ο χρόνος χαλάρωσης υπολογίζεται μέσω της μέτρησης του ρυθμού μεταβολής της συγκέντρωσης. Περιγράφονται από την εξίσωση χαλάρωσης:

$$x = x_0 e^{\frac{-t}{\tau}} \quad (1)$$

όπου τ είναι ο χρόνος χαλάρωσης

- 2) **Stationary methods(στατικές μέθοδοι):** σε αυτές η διαταραχή παίρνει τη μορφή ενός περιοδικού πεδίου, όπως ένα ηχητικό κύμα ή ένα ηλεκτρικό πεδίο και σε αυτές ανήκουν οι ακουστικές τεχνικές όπως η pulse-echo.

Το χημικό σύστημα υφίσταται μια περιοδική μεταβολή στη θερμοκρασία και στη πίεση και δημιουργείται μια περιοδική απομάκρυνση από τη θέση ισορροπίας του, με αποτέλεσμα να δημιουργείται μια καθυστέρηση φάσης η οποία συνδέεται με τον χρόνο χαλάρωσης και τη συχνότητα της διαταραχής. Η περιοδική αυτή μετατόπιση της ισορροπίας ακολουθείται από την απορρόφηση ενέργειας του ηχητικού κύματος, δηλαδή αυτό αποσβένει. Έτσι, ο χρόνος χαλάρωσης υπολογίζεται από τη σχέση του με την απορροφούμενη ενέργεια ή από τη σχέση της καθυστέρησης φάσης με την συχνότητα της διαταραχής.

Οι ακουστικές τεχνικές κατηγοριοποιούνται ανάλογα με το εύρος συχνοτήτων όπου η κάθε μια εφαρμόζεται. Το εύρος που καλύπτουν συνολικά αρχίζει από τα 10kHz έως τα 10GHz με αντίστοιχο εύρος χρόνων χαλάρωσης από 10μs έως 10ps [4].

Θεωρητικά το κύμα διαδίδεται στο μέσο αδιαβατικά, χωρίς να αποσβένει δηλαδή, σύμφωνα με την εξίσωση [5]:

$$\frac{\partial^2 \rho}{\partial t^2} = v^2 \frac{\partial^2 \rho}{\partial x^2} \quad (2)$$

Όπου ρ είναι η πίεση του ηχητικού κύματος, t ο χρόνος διάδοσης του ήχου, v η ταχύτητα διάδοσης του ήχου στο μέσο, x η απόσταση που διανύει ο ήχος σε χρόνο t .

Για την λύση της εξίσωσης στη μορφή του ημιτονοειδούς κύματος, έχουμε:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{i\omega(t - \frac{x}{v})} \quad (3)$$

Όπου ρ_0 είναι η ένταση του ήχου και ω η γωνιακή συχνότητά του

Πρακτικά όμως, πάντα κατά τη διάδοσή του στο μέσο, το κύμα υφίσταται απόσβεση, λόγω απώλειας της ενέργειάς του και αυτό εκφράζεται από τον συντελεστή απόσβεσης α που προστίθεται στη παραπάνω κυματική εξίσωση:

$$\rho(x, t) = \rho_0 e^{-\alpha x} e^{i\omega(t - \frac{x}{v})} \quad (4)$$

Σύμφωνα με αυτή την εξίσωση το ηχητικό κύμα αποσβένει εκθετικά και η μονάδα μέτρησής του είναι m^{-1} ή Np/cm [6, 7, 8].

Η απόσβεση ενός ηχητικού κύματος μπορεί να προκληθεί από 3 παράγοντες [9]:

- 1) Απορρόφηση ενέργειας λόγω των εγκάρσιων κινήσεων των μορίων του διαλύτη σε ένα διάλυμα ή αλλιώς viscous energy losses
- 2) Απώλεια ενέργειας λόγω θερμότητας
- 3) Απορρόφηση ενέργειας λόγω φαινομένων χημικής ή φυσικής χαλάρωσης

Οι παραπάνω παράγοντες που συμβάλλουν στην απόσβεση του ηχητικού κύματος, διακρίνονται σε 2 κατηγορίες: την κλασσική έκφραση της απόσβεσης (α_{class}), όπου συγκαταλέγονται οι παράγοντες 1 και 2 και στην μη κλασσική έκφρασή της ή αλλιώς απόσβεση χαλάρωσης (α_{relax}), όπου εδώ συγκαταλέγεται ο παράγοντας 3. Στην παρούσα μελέτη των ακουστικών φαινομένων χαλάρωσης και τεχνικών, μας ενδιαφέρει πρωτίστως η δεύτερη κατηγορία, δηλαδή η απόσβεση χαλάρωσης.

Ο συντελεστής απόσβεσης δεν είναι σταθερός και εξαρτάται από την συχνότητα f του ηχητικού κύματος. Συγκεκριμένα, ο συντελεστής απόσβεσης εκφράζεται συνήθως σε σχέση με το τετράγωνο της συχνότητας (α/f^2), όπου για την κλασσική έκφραση της απόσβεσης ισχύουν οι σχέσεις:

$$\alpha_{class} = \frac{2\pi^2 f^2}{v^3 \rho} \left(\frac{4}{3} n_s + \frac{\gamma-1}{c_p} x \right) \quad (5)$$

$$\frac{\alpha_{class}}{f^2} = constant \quad (6)$$

η_s : ιξώδες(shear viscosity)

χ : θερμική αγωγιμότητα

C_p : ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερή πίεση

$$\gamma = \frac{C_p}{C_v} \quad (7)$$

C_v : ειδική θερμοχωρητικότητα υπό σταθερό όγκο

Άρα, εφόσον υπάρχει κάποιου είδους χαλάρωσης στο σύστημά μας, αυτή μπορεί να ανιχνευθεί μέσω της διαφοράς του συνολικού συντελεστή απόσβεσης (α/f^2) και της κλασσικής έκφρασης της απόσβεσης ($\alpha_{\text{class}}/f^2$), δίνοντάς μας την απόσβεση χαλάρωσης ($\alpha_{\text{relax}}/f^2$). Αν αυτή τελικά η διαφορά είναι μηδενική, τότε προφανώς δεν περιλαμβάνεται κάποιο φαινόμενο χαλάρωσης στο εξεταζόμενο εύρος συχνοτήτων ή υπάρχει αλλά η ένταση του φαινομένου είναι πολύ χαμηλή και άρα δεν ανιχνεύεται εύκολα, παρά μόνο με διαφορετικές ίσως συνθήκες.

Επομένως, η σχέση που συνδέει τη συνολική απόσβεση με τις 2 εκφράσεις τις είναι [9, 10]:

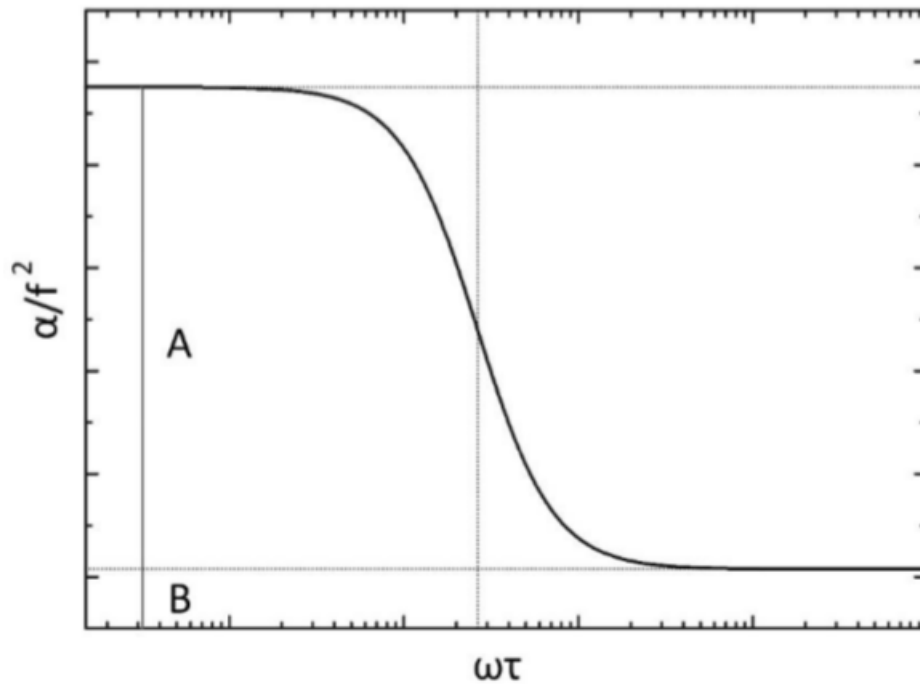
$$\frac{\alpha}{f^2} = A \frac{1}{1+(\omega\tau)^2} + B \quad (8)$$

A: πλάτος χαλάρωσης

B: απορρόφηση υποβάθρου

τ : χρόνος χαλάρωσης

Η ένταση της χαλάρωσης A, οφείλεται στο φαινόμενο χαλάρωσης και είναι μια σταθερά για ορισμένες πειραματικές συνθήκες. Η απορρόφηση υποβάθρου B [11], περιέχει την κλασσική έκφραση της απόσβεσης, αλλά και φαινόμενα χαλάρωσης άλλων υποσυστημάτων, όπως για παράδειγμα ενός διαλύτη στην εξέταση ενός διαλύματος. Από την παραπάνω σχέση, όταν τελικά υφίσταται κάποια χαλάρωση στο σύστημα, εξάγεται η παρακάτω σιγμοειδής καμπύλη, όπου για $f=f_r$ έχουμε το σαγματικό σημείο αυτής:



Σχήμα 2.1 Γραφική παράσταση α/f^2 συναρτήσει του $\omega\tau$ σε λογαριθμική κλίμακα

Ο χρόνος χαλάρωσης τ με την συχνότητα χαλάρωσης f_r συνδέονται μέσω της σχέσης $\tau^{-1} = 2\pi f_r$, ενώ για την γωνιακή συχνότητα ω έχουμε $\omega = 2\pi f$. Έτσι προκύπτει η σχέση:

$$\frac{\alpha}{f^2} = A \frac{1}{1 + \left(\frac{f}{f_r}\right)^2} + B \quad (9)$$

Σε ορισμένες περιπτώσεις συνυπάρχουν στο ίδιο εύρος συχνοτήτων 2 ή περισσότερα φαινόμενα χαλάρωσης, τότε ισχύει:

$$\frac{\alpha}{f^2} = \sum_j A_j \frac{1}{1 + (\frac{f}{f_{rj}})^2} + B \quad (10)$$

Υπάρχουν 2 κριτήρια για την ασφαλή διάκριση μεταξύ πολύ κοντινών φαινομένων χαλάρωσης, εννοώντας πως έχουν παρόμοιες τιμές f_r και A , όταν αυτά δεν ισχύουν τότε υπάρχουν πολλαπλές λύσεις των τιμών αυτών που προσαρμόζουν ικανοποιητικά τα πειραματικά δεδομένα, με αποτέλεσμα να μην μπορεί να αποδοθεί μια τελική λύση [12]:

$$\tau_2/\tau_1 \geq 4 \text{ και } 0,25 \leq A_2/A_1 \leq 4 \quad (11)$$

2.3 Τεχνικές Υπερήχων

Για τη μέτρηση της απόσβεσης και γενικότερα της ακουστικής μελέτης ενός υλικού, χρησιμοποιούνται διάφορες τεχνικές, ανάλογα με την απόκρισή τους στην εξάρτηση της απόσβεσης με τη συχνότητα του ηχητικού κύματος και άρα για διαφορετικό εύρος συχνοτήτων εφαρμόζεται κάθε φορά και διαφορετική τεχνική. Γενικά ο περιορισμός που θέτεται είναι ότι η ηχητική απόσβεση αυξάνεται ανάλογα με το τετράγωνο της συχνότητας του κύματος (f^2) [6]. Έτσι στις χαμηλές συχνότητες ο συντελεστής απόσβεσης είναι πολύ μικρότερος από ότι στις υψηλότερες με αποτέλεσμα να απαιτούνται μεγάλοι όγκοι υλικού, δηλαδή το κύμα πρέπει να διανύσει μεγάλες αποστάσεις, ενώ στις υψηλές συχνότητες το φαινόμενο αυτό αντιστρέφεται δραστικά, δηλαδή απαιτούνται πολύ μικροί όγκοι και έτσι το κύμα διανύει πολύ μικρές αποστάσεις. Χαρακτηριστικό παράδειγμα είναι το γεγονός πως ηχητικό κύμα συχνότητας 1kHz το οποίο διανύει 1km έχει την ίδια απόσβεση με αντίστοιχο ηχητικό κύμα συχνότητας 1MHz το οποίο διανύει απόσταση 1nm.

Όλες οι τεχνικές, για την παραγωγή και ανίχνευση ηχητικών κυμάτων βασίζονται στο πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και στο αντίστροφο αυτού, όπως περιγράφηκε παραπάνω. Χρησιμοποιούνται ειδικοί κρύσταλλοι, γνωστοί ως κρύσταλλοι Quartz, στους οποίους παρατηρείται το φαινόμενο αυτό, με αποτέλεσμα την δημιουργία ειδικών μετατροπών που δρουν ως πομποί και δέκτες ηχητικής ενέργειας.

2.3.1 Συχνότητες 10kHz έως 1MHz

Στο όριο αυτό των χαμηλών συχνοτήτων η απόσβεση του ηχητικού κύματος είναι πολύ μικρή και άρα για να ανιχνευθεί κάποια μεταβολή στο συντελεστή απόσβεσης απαιτούνται πολύ μεγάλοι όγκοι υγρού. Αυτό μπορεί να αποφευχθεί χρησιμοποιώντας την μέθοδο αντήχησης(**Reverberation Method**) [13] κατά την οποία το υγρό δείγμα εισάγεται σε ένα σφαιρικό ή κυλινδρικό δοχείο μικρού πάχους με 2 πιεζοηλεκτρικούς μετατροπείς να βρίσκονται εξωτερικά αυτού, όπου ο ένας λειτουργεί ως πομπός ηχητικών κυμάτων ακτινικά διαδιδόμενων

εντός του δοχείου και ο δεύτερος ως δέκτης του ηχητικού αυτού κύματος καθώς ανακλάται εντός του δοχείου μετρώντας έτσι τις ανακλάσεις όταν η πηγή είναι κλειστή. Για τον υπολογισμό του συντελεστή απόσβεσης, συχνά χρησιμοποιείται η σχέση [9, 14]:

$$\alpha = \frac{\pi \Delta f}{\lambda f} \quad (12)$$

Όπου Δf είναι το εύρος συχνότητας στο ήμισυ της έντασης του ημιτονοειδούς κύματος που ανιχνεύεται από τον δέκτη όταν αυτό έχει υποστεί μετασχηματισμό Fourier [4].

2.3.2 Συχνότητες από 1MHz έως 10MHz

Για το συγκεκριμένο όριο συχνοτήτων έχει δημιουργηθεί η μέθοδος συντονισμού (**Resonance Method**) κατά την οποία πραγματοποιούνται μετρήσεις σε μικρούς όγκους δειγμάτων, 40mL για εύρος συχνοτήτων από 0.2MHz έως 10MHz ή 5mL για αντίστοιχο εύρος 1MHz έως 20MHz.

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από μια κυλινδρική κυψελίδα στην οποία εγκλείεται το υγρό δείγμα, ενώ στις βάσεις της τοποθετούνται 2 πιεζοηλεκτρικοί μετατροπείς σε σχήμα δίσκου [15, 16, 17, 18, 19]. Ο πομπός παράγει στάσιμα ημιτονοειδή κύματα σε κατάλληλες συχνότητες συντονισμού, ανάλογα με το υπό εξέταση υγρό, τα οποία μετατρέπονται σε ηλεκτρικό σήμα καθώς ανιχνεύονται από τον δέκτη. Μετρούμενη ποσότητα για τον υπολογισμό της ταχύτητας διάδοσης του κύματος και του συντελεστή απόσβεσης είναι το Δf , όπως ακριβώς συμβαίνει και στην περίπτωση της μεθόδου αντήχησης [9, 19, 20].

2.3.3 Συχνότητες από 10MHz έως 100MHz

Σε αυτό το εύρος συχνοτήτων η πιο συχνά χρησιμοποιούμενη και ευέλικτη τεχνική είναι αυτή του παλμού(**pulse technique**) [15, 21, 22, 23]. Στο συγκεκριμένο εύρος συχνοτήτων, ο συντελεστής απόσβεσης είναι αρκετά μεγάλος ώστε να μην απαιτούνται μεγάλοι όγκοι δειγμάτων [10], ενώ υπερβαίνεται η χρήση τεχνικών μέτρησης πολλαπλών ανακλάσεων και οι δυσκολίες που προκύπτουν από αυτές.

Η τεχνική αυτή είναι ακριβέστερη σε σχέση με τις υπόλοιπες, έχει σφάλματα της τάξης του 2% και μικρότερα και οι όγκοι του δείγματος που χρησιμοποιούνται είναι της τάξης των διαστάσεων μια συνηθισμένης εργαστηριακής κυψελίδας. Η μέθοδός της βασίζεται στην παραγωγή ενός σύντομου παλμού διάρκειας μερικών μς [24], σε αντίθεση με τις υπόλοιπες τεχνικές που δημιουργούν συνεχόμενα κύματα. Ο παλμός αυτός παράγεται από τον πομπό, ο οποίος ταξιδεύει μέσα στο υπό εξέταση υλικό έως ότου ανιχνευθεί από τον δέκτη μετατρέποντάς τον σε ηλεκτρικό σήμα. Ο συντελεστής απόσβεσης μπορεί να υπολογισθεί σύμφωνα με την παρακάτω σχέση [21, 23, 25, 26]:

$$\alpha = \frac{\ln \frac{V_1(x_1)}{V_2(x_2)}}{d} \quad (13)$$

$V_1(x_1)$, $V_2(x_2)$: οι εντάσεις των ηλεκτρικών σημάτων του αρχικού παλμού που παράγεται από τον πομπό και του τελικού που ανιχνεύεται από τον δέκτη

d: το μήκος διαδρομής του παλμού μεταξύ πομπού και δέκτη, δηλαδή το πάχος της κυψελίδας

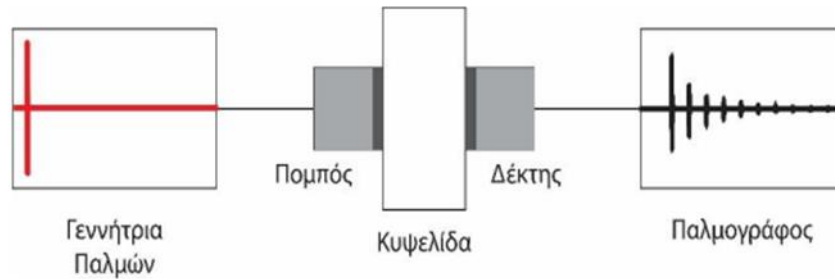
Εύκολα μπορεί να υπολογιστεί και η ταχύτητα του ήχου γνωρίζοντας το πάχος d της κυψελίδας και της χρονικής διαφοράς Δt μεταξύ παραγωγής και λήψης του παλμού:

$$v = \frac{d}{\Delta t} \quad (14)$$

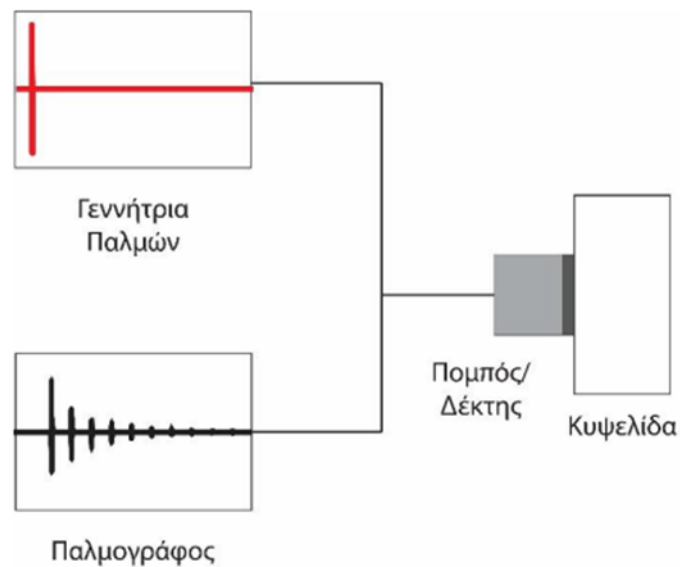
Μειονέκτημα της τεχνικής είναι ότι καθώς κινούμαστε στο άνω άκρο των συχνοτήτων αυξάνεται σημαντικά ο συντελεστής απόσβεσης επιβάλλοντας με αυτό τον τρόπο μικρότερη διαδρομή του κύματος και άρα μεγαλύτερη ακρίβεια στη παραλληλότητα των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων.

Παρόμοιας μεθόδου είναι και η τεχνική παλμοηχούς (**pulse-echo technique**) [22, 27], στην οποία χρησιμοποιείται ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο, αναλαμβάνοντας τον ρόλο του πομπού και του δέκτη ταυτόχρονα.

Ο αρχικός παλμός καθώς ταξιδεύει εντός του υλικού μέσου, συναντά την επιφάνεια της κυψελίδας, ανακλάται και επιστρέφει πίσω στο ίδιο στοιχείο μετατρέπόμενο σε ηλεκτρικό σήμα. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται πολλές φορές μετρώντας διαδοχικά μια σειρά από ανακλάσεις οι οποίες αποσβένουν εκθετικά. Κριτήρια για την ορθή εκτέλεση της τεχνικής παλμοχούς είναι η παραλληλότητα του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου με τις επιφάνειες της κυψελίδας, το κατάλληλο πάχος αυτής καθώς επιδρά σημαντικά στην απόσβεση του κύματος, ενώ η χρονική διαφορά μεταξύ 2 παραγόμενων παλμών πρέπει να είναι αρκετά μεγάλη ώστε να αποφευχθεί τυχόν αλληλεπίδραση μεταξύ των παλμών και των ανακλάσεών τους. Ο συντελεστής απόσβεσης και η ταχύτητα του ήχου εξάγονται από τις αντίστοιχες σχέσεις για την τεχνική παλμού, με την διαφορά ότι στη σχέση της ταχύτητας το μήκος διαδρομής του κύματος (**d**) είναι διπλάσιο στην περίπτωση της τεχνικής παλμοχούς. Παρακάτω φαίνονται οι πειραματικές διατάξεις των τεχνικών παλμού και παλμοχούς αντίστοιχα:



Σχήμα 2.2 Πειραματική διάταξη της τεχνικής παλμού



Σχήμα 2.3 Πειραματική διάταξη της τεχνικής παλμοηχούς

2.3.4 Συχνότητες από 100MHz και άνω

Στο πεδίο αυτό συχνοτήτων η χρήση της τεχνικής παλμού είναι σπάνια, διότι συναντώνται μεγάλα εμπόδια στην πειραματική διάταξη

όπως η αύξηση της παραλληλότητας των πιεζοηλεκτρικών στοιχείων με τις επιφάνειες της κυψελίδας, ενώ το κύμα θα πρέπει να διανύει όσο το δυνατόν μικρότερες αποστάσεις εντός του υλικού, αφού ο συντελεστής απόσβεσης σε αυτές τις συχνότητες είναι πολύ μεγάλος, με αποτέλεσμα το κύμα να αποσβένει ισχυρά και να μην ανιχνεύεται εντέλει.

Οι παραπάνω δυσκολίες μπορούν αποφευχθούν μέσω της μεθόδου της **σκέδασης Brillouin [28]**. Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην παραγωγή κυμάτων μέσω θερμικής διέγερσης, χωρίς την χρήση πιεζοηλεκτρικών μετατροπέων ή άλλων ειδικών πηγών, τα κύματα αυτά βρίσκονται συνεχώς παρόντα καλύπτοντας ένα εύρος μήκους κύματος από τις διαστάσεις της κυψελίδας έως της τάξεως διατομικών αποστάσεων. Μειονέκτημα της μεθόδου είναι οι μικρές εντάσεις των κυμάτων αυτών, όπου για την ανίχνευσή τους απαιτείται πολύ ευαίσθητος εξοπλισμός.

2.4 Εφαρμογές Φασματοσκοπίας Υπερήχων

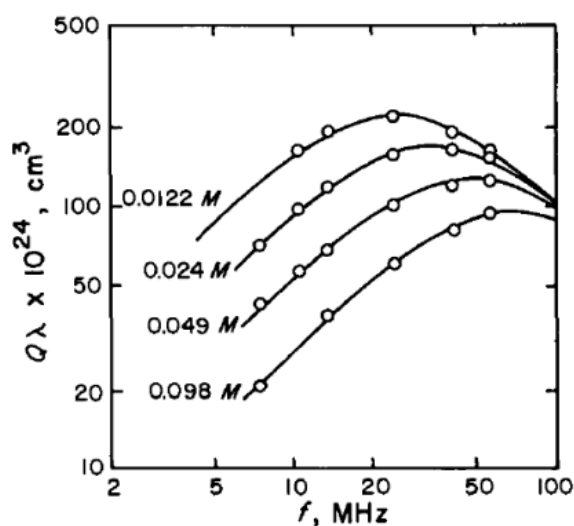
Οι τεχνικές υπερήχων μεταξύ άλλων τεχνικών χαλάρωσης, ήταν οι πρώτες που εφαρμόστηκαν στην μελέτη χημικών συστημάτων. Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι τεχνικές αυτές καλύπτουν ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων και μετρούμενων χρόνων χαλάρωσης, καθιστώντας αρκετά εφικτή την μελέτη πολύ γρήγορων χημικών διαδικασιών και αντιδράσεων. Μερικά τέτοια παραδείγματα είναι οι αντιδράσεις μεταφοράς πρωτονίων, διαμορφωτικές αλλαγές και ο σχηματισμός υπερδομών [29, 30].

2.4.1 Αντιδράσεις Μεταφοράς Πρωτονίων

Οι αντιδράσεις πρωτονίωσης λόγω της μεγάλης ταχύτητας με την οποία πραγματοποιούνται, μελετώνται κυρίως μέσω των τεχνικών υπερήχου, κάτι που γίνεται εμφανές από πληθώρα σχετικών ερευνών πάνω στις αντιδράσεις αυτές. Οι ενώσεις που κατά κύριο λόγο επιλέγονται για την μελέτη των αντιδράσεων πρωτονίωσης είναι

οργανικά μόρια ικανά στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου, ελαττώνοντας έτσι την ταχύτητα πρωτονίωσης, σε αντίθεση με τις ανόργανες ενώσεις, όπου η ταχύτητα είναι αρκετά υψηλή ακόμη και για τους υπέρηχους [31].

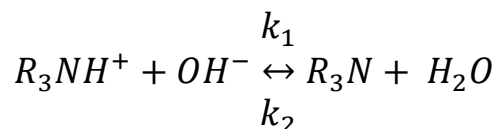
Στην κατηγορία τέτοιων οργανικών μορίων ανήκουν οι αλειφατικές αμίνες, παρακάτω φαίνονται οι καμπύλες απορρόφησης διαλυμάτων αυθυλαμίνης για διάφορες συγκεντρώσεις [32]:



Σχήμα 2.4 Η ηχητική απορρόφηση συναρτήσει της συχνότητας για διάφορες συγκεντρώσεις σε υδατικά διαλύματα αυθυλαμίνης στους 20°C

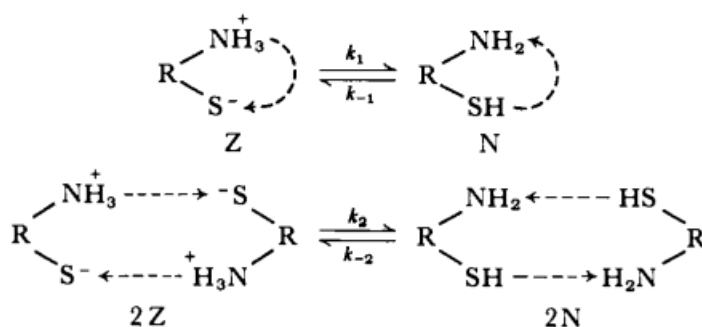
Τα αποτελέσματα αυτά συνηγορούν στην ύπαρξη ενός χρόνου χαλάρωσης, ενώ η εξάρτηση αυτού από την συγκέντρωση ήταν η

αναμενόμενη σύμφωνα με τις παρακάτω σχέσεις του μηχανισμού της αντίδρασης και του χρόνου χαλάρωσης:



$$\tau^{-1} = k_1(C_{OH^-} + C_{R_3NH^+}) + k_2 \quad (15)$$

Ανάλογη περίπτωση αποτελεί η αντίδραση μετατροπής του μορίου της κυστεΐνης από την αμφιτεριονική(**Zwitterionic**) μορφή της στην ουδέτερη(**Neutral**) μέσω μεταφοράς πρωτονίου, είτε ενδομοριακά ή διαμοριακά, όπως φαίνεται παρακάτω αντίστοιχα [33, 34, 35]:

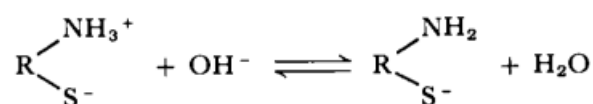


Οι χρόνοι χαλάρωσης για κάθε περίπτωση αντίστοιχα δίνονται:

$$\tau^{-1} = k_1 + k_{-1} \quad (16)$$

$$\tau^{-1} = 2k_2C_Z + 2k_{-2}C_N \quad (17)$$

Στις μελέτες που διεξήχθησαν παρατηρήθηκε ότι σε pH=9,5 η κυστεΐνη παρουσιάζει 2 συχνότητες χαλάρωσης, η πρώτη βρίσκεται μεταξύ 0,1MHz έως 1MHz εξαρτώμενη από τη συγκέντρωση και η δεύτερη στα 100MHz ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση του μορίου στο διάλυμα. Η δεύτερη έχει αποδοθεί στον ενδομοριακό μηχανισμό πρωτονίωσης με χρόνο χαλάρωσης $\tau^{-1} = 3,6 \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$, ενώ η πρώτη στον παρακάτω μηχανισμό [36, 37]:



Από τα αποτελέσματα αυτά, αναδεικνύεται η επίδραση που έχουν οι πειραματικές συνθήκες όπως το pH, ο διαλύτης, η συγκέντρωση, αλλά και άλλοι παράγοντες, στον χρόνο χαλάρωσης των διάφορων υπό μελέτη φαινομένων και πως με τη χρήση των υπερήχων επιτυγχάνεται η πρόβλεψη του εκάστοτε μηχανισμού τους [38].

2.4.2 Διαμορφωτικές Αλλαγές

Όσο αφορά τις διαμορφωτικές αλλαγές το πρόβλημα αντιμετωπίζεται κάθε φορά με διαφορετικό τρόπο ανάλογα με το μέγεθος του υπό εξέταση μορίου, έχοντας έτσι τις διαμορφωτικές αλλαγές μικρών και μεγάλων μορίων αντίστοιχα.

Μεγάλα μόρια:

Στην περίπτωση αυτή μεγάλο ενδιαφέρον παρουσιάζουν οι μελέτες σε διάφορα πολυπεπτίδια. Σύμφωνα με τη θεωρία του Schwarz ο μέσος χρόνος χαλάρωσης για αυτά τα μόρια δίνεται από την παρακάτω σχέση, ενώ αυτός οφείλεται στις ελικοειδής μεταβάσεις τους (**helix-coil transitions**).

$$1/\tau^* = k_F[(s-1)^2 + 4\sigma] \quad (18)$$

k_F: ο ρυθμός μετατροπής ή δημιουργίας ελικοειδών μονάδων

s: το στατιστικό βάρος για κάθε ελικοειδή μονάδα ακολουθούμενη από ελικοειδή μονάδα

σ: το στατιστικό βάρος για κάθε σπειροειδή μονάδα ακολουθούμενη από ελικοειδή μονάδα

Στο μέσο της ελικοειδούς μετάβασης(s=1), ο μέσος χρόνος χαλάρωσης αποκτά την μέγιστη τιμή του σύμφωνα με τη σχέση:

$$\tau^* = (4\sigma k_F)^{-1} \quad (19)$$

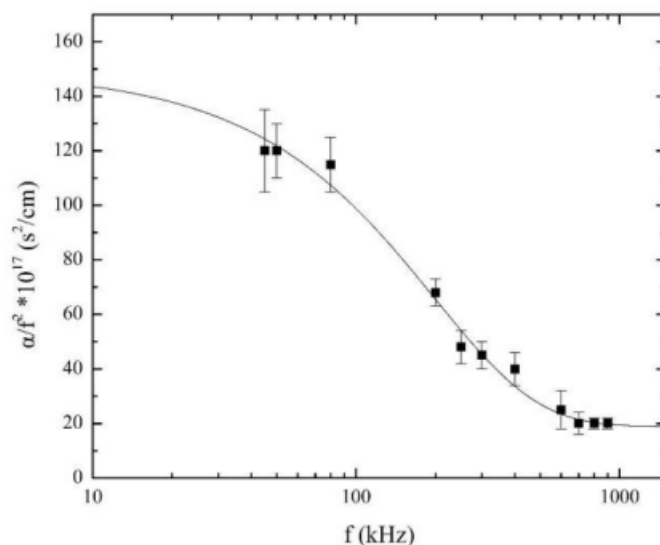
Γενικά, ο μέσος χρόνος χαλάρωσης μπορεί εύκολα να υπολογιστεί πειραματικά με την τεχνική transient σε ευρύ και περιορισμένο φάσμα χαλάρωσης.

Όσο αφορά τις τεχνικές υπερήχων η καμπύλη χαλάρωσης σε ευρύ φάσμα γίνεται περίπλοκη κάτι που δυσκολεύει σε μεγάλο βαθμό τον υπολογισμό του τ^* . Αντιθέτως σε περιορισμένο φάσμα ο υπολογισμός του είναι πολύ απλός, έχοντας έτσι την συνεισφορά λόγω χαλάρωσης μ^{ch} του συγκεκριμένου φαινομένου στον τύπο $\mu = \alpha\lambda$ [39]:

$$\mu^{ch} = \pi \frac{\rho v^2 (\Delta V)^2}{RT} S \frac{\partial \theta}{\partial s} C_0 \frac{2\omega\tau^*}{1 + (\omega\tau^*)^2} \quad (20)$$

θ : η γωνία στροφής της έλικας

Σύμφωνα με τον παραπάνω τύπο η καμπύλη χαλάρωσης έχει την ίδια μορφή με την αντίστοιχη για μία διαδικασία χαλάρωσης. Από μελέτες που διεξήχθησαν αποδεικνύεται ότι στις περισσότερες περιπτώσεις το φάσμα χαλάρωσης είναι περιορισμένο, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα του πολύ-L-γλουταμινικού οξέος που έχει τη μορφή καμπύλης για μία διαδικασία χαλάρωσης [40]:



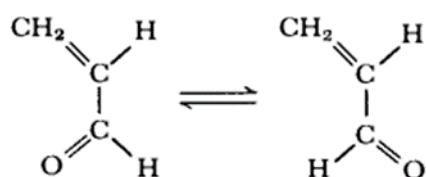
Σχήμα 2.5 Καμπύλη χαλάρωσης του πολύ-L-γλουταμινικού οξέος, Διάγραμμα $\frac{\alpha}{f^2} = f(f)$

Η ελικοειδής μορφή των πολυπεπτιδίων εξαρτάται από το pH του διαλύματος, καθώς η δημιουργία της οφείλεται στον σχηματισμό δεσμών υδρογόνου μεταξύ πρωτονιωμένων καρβοξυλικών ομάδων με ομάδες αζώτου, οπότε αυξάνοντας το pH μειώνεται η ελικοειδής μορφή. Από μελέτες πάνω στην κινητική της αντίδρασης παρατηρήθηκε όντως η ύπαρξη μεγίστου του μέσου χρόνου χαλάρωσης τ^* σε τιμή pH που αντιστοιχεί στο ενδιάμεσο της ελικοειδούς μετάβασης, κάτι που ενισχύει την υπόθεση περί ύπαρξης ελικοειδούς μεταβάσεως και την ισχύ της παραπάνω σχέσης του μέσου χρόνου χαλάρωσης.

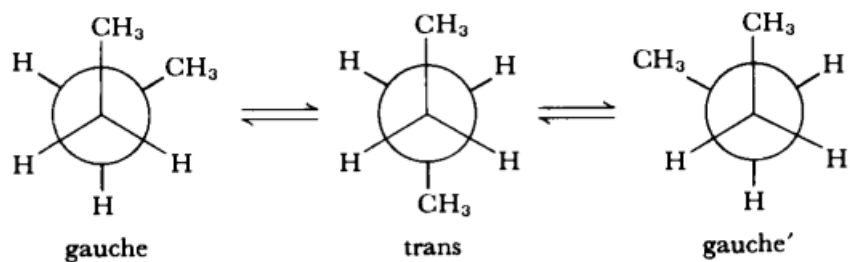
Σύμφωνα με τη σχέση $\tau^* = (4\sigma k_F)^{-1}$ και γνωρίζοντας τον παράγοντα σ από μελέτες ισορροπίας, μπορεί να υπολογιστεί η σταθερά k_F . Ορισμένες δημοσιεύσεις αναφέρουν τιμές για τη σταθερά αυτή της τάξης $10^9 M^{-1} s^{-1}$ και μεγαλύτερες υποδεικνύοντας πως η αύξηση του αριθμού των ελικοειδών μονάδων είναι ελεγχόμενη μέσω διάχυσης(**diffusion controlled**). Από μετρήσεις διαφορετικών τεχνικών έχουν προκύψει υψηλότερες αλλά και χαμηλότερες τιμές της σταθεράς k_F .

Μικρά μόρια:

Στην περίπτωση των μικρών μορίων μελετάται η περιστροφή ενός απλού δεσμού του μορίου, όπως για παράδειγμα ο ισομερισμός των αλδεϋδών και των αλκανίων:



Σχήμα 2.6 Διαμορφωτική αλλαγή της ακεταλδεϋδης



Σχήμα 2.6 Περιστροφικοί ισομερισμοί του αιθανίου

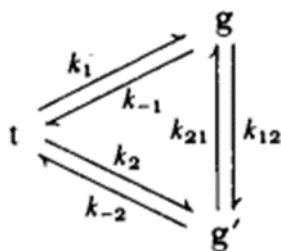
Γενικά όλα τα συστήματα διαμορφωτικών αλλαγών μπορούν να

περιγραφούν ως αντιδράσεις τύπου $A \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} B$. Ο χρόνος χαλάρωσης για

τα συστήματα αυτά δίνεται από τη σχέση $\tau^{-1} = k_1 + k_{-1}$, ενώ για τον υπολογισμό των σταθερών ταχύτητας πρέπει να γνωρίζουμε τη σταθερά

ισορροπίας $K = \frac{k_1}{k_{-1}}$ [41, 42, 43].

Όσο αφορά τον περιστροφικό ισομερισμό των αλκανίων, μπορεί να αποδοθεί σύμφωνα με την παρακάτω αντίδραση, παρουσιάζοντας 2 χρόνους χαλάρωσης [43, 44, 45, 46]:



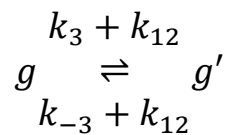
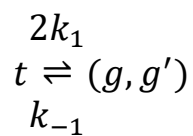
Τα g και g' είναι εναντιομερή με αποτέλεσμα για τις σταθερές ταχύτητας να έχουμε: $k_1 = k_2$, $k_{-1} = k_{-2}$, $k_{12} = k_{21}$

Οι χρόνοι χαλάρωσης δίνονται:

$$\tau_1^{-1} = 2k_1 + k_{-1} \quad (21)$$

$$\tau_2^{-1} = k_{-1} + 2k_{12} \quad (22)$$

Η παραπάνω αντίδραση ανάγεται στις αντιδράσεις:

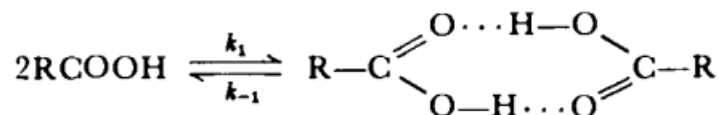


Όπου $k_3 = k_{-3} = 0,5k_{-1}$

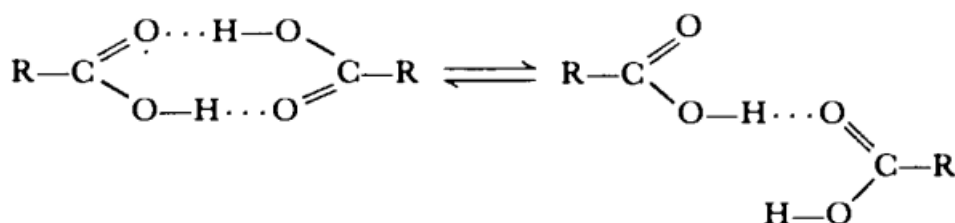
Όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως τα g , g' είναι εναντιομερή και άρα ισοδύναμα μεταξύ τους, οπότε αναμένεται για την μεταβολή του όγκου και της ενθαλπίας της αντίδρασης να είναι μηδενική, άρα και το πλάτος χαλάρωσης επίσης μηδενικό.

2.4.3 Σχηματισμός Υπερδομών

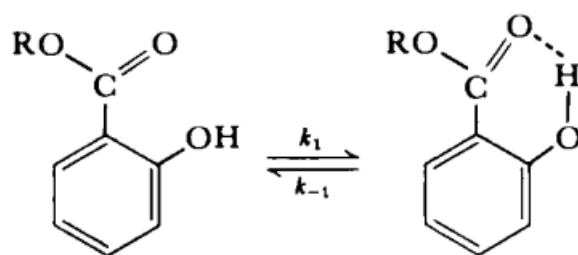
Ο σχηματισμός μοριακών δομών μέσω δεσμών υδρογόνου είναι γενικά πολύ γρήγορες αντιδράσεις, με σταθερές ταχύτητας παρόμοιες με αυτές των αντιδράσεων ελεγχόμενων μέσω διάχυσης (diffusion controlled, $k > 10^9$). Οι περισσότερες έρευνες τέτοιων αντιδράσεων έχουν να κάνουν με τον διμερισμό των καρβοξυλικών οξέων, όπως φαίνεται παρακάτω [47, 48, 49]:



Αν και πειράματα υπερήχων που έχουν διεξαχθεί ενισχύουν τον παρακάτω μηχανισμό σύζευξης μεταξύ κυκλικού και ανοιχτού διμερές [50, 51]:



Περαιτέρω μελέτες των αντιδράσεων διμερισμού που έχουν διεξαχθεί, αναφέρονται και στις περιπτώσεις της α-πυριδόνης διαλυμένης σε κατάλληλο διαλύτη, ικανό προς σχηματισμό δεσμών υδρογόνου και την καπρολακτάμη διαλυμένη σε κυκλοεξάνιο. Όσο αφορά τον σχηματισμό υπερδομών πέρα από τα διμερή υπάρχουν πολλές περιπτώσεις, όπως του Ν-μεθυλακεταμιδίου και διαφόρων αλειφατικών αμινών και αλκοολών. Παρακάτω φαίνεται ένα παράδειγμα σχηματισμού δεσμού υδρογόνου ενδομοριακά [52, 53]:



$R = CH_3$, $k_1 = 9,5 * 10^5 sec^{-1}$, $k_{-1} = 2,6 * 10^7 sec^{-1}$, στους $25^\circ C$

Επίσης, έχει μελετηθεί και η περίπτωση της αλληλεπίδρασης των πουρινών μεταξύ τους (**base stacking**), καθώς σε αυτή πιστεύεται ότι οφείλεται η σταθερότητα της ελικοειδούς μορφής των νουκλεϊκών οξέων. Αρχικά είχε θεωρηθεί πως αυτή πρόκυπτε λόγω ύπαρξης υδρόφοβων αλληλεπιδράσεων, κάτι που απορρίφθηκε όταν πραγματοποιήθηκαν θερμοδυναμικές και κινητικές μελέτες πάνω στην αλληλεπίδραση μεταξύ των μορίων N^6, N^9 -διμεθυλαδενίνης [54, 55, 56].

Κατά το σχηματισμό υπερδομών, ανάλογα και με τη συγκέντρωση της ένωσης μας, το υλικό παρουσιάζει κάθε φορά διαφορετική πυκνότητα λόγω των κυμαινόμενων πληθυσμών μεταξύ μονομερούς και πολυμερών, τα οποία έχουν και διαφορετική δομή, με αποτέλεσμα την εμφάνιση διαφορετικής συχνότητας χαλάρωσης.

2.1 Βιβλιογραφία

- [1] A. Arnau Piezoelectric Transducers and Applications(2007).
- [2] Γ. Στογιαννίδης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα(2019).
- [3] Α. Πετράκης, Πτυχιακή Εργασία, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα(2020).
- [4] J. David, N. Cheeke, Fundamentals and Applications of Ultrasonic Waves, CRC Press (2002).
- [5] C. F. Bernasconi, Relaxation Kinetics, Academic Press, (1976).
- [6] J. Krautkramer, H. Krautkramer, Ultrasonic Testing of Materials, Springer (1990).
- [7] P. Laugier, G. Haïat (eds.), Bone Quantitative Ultrasound, Springer Netherlands (2011).
- [8] A. Skumiel, M. Kaczmarek, Meas. Sci. Technol. 4 (1993), 1440.
- [9] B. B. J., E. B. Skrodzka, Acousto-Optics and Applications, 127 (2015), 120.
- [10] J. R. Bae, P. K. Choi, K. Takagi, J. Acoust. Soc. Jpn. 9 (1988), 241.

- [11] E. Wyn-Jones, Chemical and Biological Applications of Relaxation Spectrometry, D. Reidel Publishing Company (1974).
- [12] J. Rassing, H. Lassen, Ada Chem. Scand. 23 (1969), 1007.
- [13] G. Kurtze, K. Tamm, Acustica 3 (1953), 33.
- [14] F. Eggers, K. Kustin, Methods Enzymol. 16 (1969), 55.
- [15] J. Webster (ed.), Wiley Encyclopedia of Electrical and Electronics Engineering (1999).
- [16] F. Eggers, K. Kustin, Methods Enzymol. 16 (1969), 55.
- [17] R. A. Pethrick, E. Wyn-Jones, Ultrasonics, 10, (1972), 228.
- [18] F. Eggers, T. Funk, Rev. Sei. Instrum., 44 (1973), 969.
- [19] S. Kato, H. Nomura, Y. Miyahara, Polymer Journal, 11 (1979), 455.
- [20] J. R. Bae, M. H. Yi, J. K. Kim, Journal of the Korean Physical Society, 38 (2001), 670.
- [21] D. J. McClements, P. Fairley, Ultrasonics, 29 (1991), 58.
- [22] A. Afaneh, S. Alzebda, V. Ivchenko, A.N. Kalshnikov, Hindawi, 2011 (2011), 1.

- [23] R. Truell, C. Elbaum, B. B. Chick, Ultrasonic Methods in Solid State Physics (Academic Press), New York and London (1969).
- [24] K. F. Herzfeld, T. A. Litovitz, Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves, Academic Press (1959).
- [25] D. J. McClements, P. Fairley, Ultrasonics, 30 (1992), 403.
- [26] R. B. Bird, S. V. Bronnikov, C. F. Curtis, S. Y. Frenkel, N. Hiramatsu, K. Matsushige, H. Okabe, V. I. Vettegren, Statistical Mechanics Deformation Ultrasonic Spectroscopy, Springer (1996).
- [27] Standard Practice for Measuring Ultrasonic Velocity in Materials, American Society for Testing Materials, (1995).
- [28] J. Stuehr, Techniques of Chemistry (G. G. Hammes, ed.), Vol. 5, Wiley (Interscience), New York (1973).
- [29] Μ. Ρίσβα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα
- [30] Κ. Κουδέρης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα

- [31] M. Eigen, G. Maass, and G. Schwarz, Z. Phys. Chem. {NF} 74 (1971) 319.
- [32] T. Yasunaga, M. Tanoura, and M. Miura, J. Chem. Phys. 43 (1965) 2735.
- [33] M. M. Emara, G. Atkinson, and E. Baumgartner, J. Phys. Chem. 76 (1972) 334.
- [34] M. J. Blandamer, D. E. Clarke, N. J. Hidden, and M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. 63 (1967) 66.
- [35] R. S. Brundage and K. Kustin, J. Phys. Chem. 74 (1970) 672.
- [36] K. Applegate, L. J. Slutsky, and R. G. Parker, J. Amer. Chem. Soc. 90 (1968) 6909.
- [37] G. Maass and F. Peters, Angew. Chem. Int. Ed. 11 (1972) 428.
- [38] R. D. White and L. J. Slutsky, J. Phys. Chem. 76 (1972) 1327.
- [39] A. D. Barksdale and J. E. Stuehr, J. Amer. Chem. Soc. 94 (1972) 3334.
- [40] G. G. Hammes and P. B. Roberts, J. Amer. Chem. Soc. 91 (1969) 1812.
- [41] E. Wyn-Jones, K. R. Crook, and W. J. Orville-Thomas, Aduan. Mol. Relax. Proc. 4 (1972) 193.

- [42] E. Wyn-Jones and W. J. Orville-Thomas, *Trans. Faraday Soc.* 64 (1968) 2907.
- [43] R. A. Pethrick and E. Wyn-Jones, *J. Chem. Phys.* 49 (1968) 5349.
- [44] J. Lamb and J. Sherwood, *Trans. Faraday Soc.* 51(1955) 1674.
- [45] E. L. Heasell and J. Lamb, *Proc. Roy. Soc. London* 237A (1956) 233.
- [46] G. Schwarz, *J. Mol. Biol.* 11 (1965) 64.
- [47] J. Rassing, O. Osterberg, and T. A. Bar, *Acta Chem. Scand.* 21 (1967) 1443.
- [48] J. Rassing, *Advan. Mol. Relax. Proc.* 4 (1972) 55.
- [49] W. Maier, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 132.
- [50] N. Tatsumoto, T. Sano, and T. Yasunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 3096.
- [51] T. Sano, N. Tatsumoto, T. Niwa, and T. Yasunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan* 45 (1972) 2669.
- [52] M. Eigen and K. Tamm, *Z. Elektrochem.* 66 (1962) 93.
- [53] S. Nishikawa, T. Yasunaga, and K. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* 46 (1973) 2992.

- [54] R. J. Smithson and T. A. Litovitz, J. Acoust. Soc. Amer. 28 (1956) 462.
- [55] L. G. Jackopin and E. Yeager, J. Phys. Chem. 70 (1966) 313.
- [56] G. Atkinson and S. K. Kor, J. Phys. Chem. 69 (1965) 128; 71 (1967) 673.

Κεφάλαιο 3: Πειραματικό Μέρος

3.1 Παρασκευή Διαλυμάτων

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του τριαδικού συστήματος νερού-άλας του Mohr-(Στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου). Για τον σκοπό αυτό μελετήθηκαν επίσης και τα δυαδικά συστήματα νερό-άλας του Mohr και νερό-(στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου) σε διάφορες συγκεντρώσεις. Το άλας του Mohr και η στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου είναι οι στερεές ουσίες που παρέχουν τα δισθενή και τρισθενή ιόντα σιδήρου αντίστοιχα στο διάλυμα. Όλα τα πειράματα εκτελέστηκαν σε θερμοκρασία 20°C

Άλας του Mohr: γαλαζοπράσινο κρυσταλλικό στερεό

Μοριακός τύπος: $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 392,1394 \text{ g/mol}$

Στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου: ανοιχτό μωβ κρυσταλλικό στερεό

Μοριακός τύπος: $(\text{NH}_4)\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $M_r = 482,1929 \text{ g/mol}$

Κατά την αρχική προετοιμασία των διαλυμάτων, πρώτα πραγματοποιήθηκε πρόσφατος βρασμός του απιονισμένου νερού, ώστε να απομακρυνθεί η περίσσεια οξυγόνου σύμφωνα με τον εργαστηριακό οδηγό [1]. Οι στερεές ουσίες ήταν αποθηκευμένες αεροστεγώς, ενώ η ζύγισή τους πάντα εκτελούνταν λίγο πριν την διάλυσή τους για την αποτροπή περαιτέρω οξείδωσης και διάβρωσης των αντιδραστηρίων από τον ατμοσφαιρικό αέρα. Παρακάτω φαίνονται οι πίνακες με τις συγκεντρώσεις των διαλυμάτων που παρήχθησαν για κάθε σύστημα, οι συγκεντρώσεις του τριαδικού συστήματος πάρθηκαν από τον εργαστηριακό οδηγό [1]:

Νερό-άλας Mohr	Νερό-(στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου)	Νερό-άλας Mohr-(στυπτηρία-σιδήρου-αμμωνίου)			
		Σειρά Α		Σειρά Β	
Συγκέντρωση άλας Mohr (M)	Συγκέντρωση στυπτηρίας (M)	Συγκέντρωση άλας Mohr (M)	Συγκέντρωση στυπτηρίας (M)	Συγκέντρωση άλας Mohr (M)	Συγκέντρωση στυπτηρίας (M)
0,2	0,2	0,0085	0,0830	0,1105	0,0069
0,1	0,1	0,0170	0,0830	0,1105	0,0138
0,05	0,05	0,0340	0,0830	0,1105	0,0276
0,01	0,01	0,0425	0,0830	0,1105	0,0346

0,005	0,005				
0,001	0,001				

3.2 Πειραματική Διάταξη Συστήματος Υπερήχων

Οι μελέτες των χρόνων χαλάρωσης με υπερήχους που αφορούν τα υδατικά διαλύματα, μπορούν να πραγματοποιηθούν με ένα μικρό αριθμό επιμέρους διατάξεων και υποσυστημάτων με σχετικά χαμηλό κόστος, γεγονός που αναδεικνύει την χρησιμότητα των τεχνικών υπερήχων. Μια από αυτές την οποία χρησιμοποιήσαμε στην προκειμένη περίπτωση είναι η τεχνική διέλευσης (transmission technique), στην οποία περιλαμβάνεται μια γεννήτρια παλμών, ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (πομπός) για την μετατροπή του ηλεκτρικού σήματος σε μηχανική διαταραχή, η κυψελίδα που περιέχει το δείγμα, ένα δεύτερο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (δέκτης) για την μετατροπή της λαμβανόμενης μηχανικής διαταραχής σε ηλεκτρικό σήμα, ένας ενισχυτής και ο παλμογράφος για την ανίχνευση αυτού.

3.3 Οργανολογία

3.3.1 Ψηφιακή Γεννήτρια Παλμών

Η γεννήτρια παλμών είναι ένα από τα σημαντικότερα μέρη της πειραματικής διάταξης, για αυτό και είναι αναγκαία η όσο το δυνατόν υψηλότερη ακρίβεια στην εκπεμπόμενη συχνότητα. Πρέπει να είναι ικανή να παράγει διαφορετικές κυματομορφές (ημιτονοειδής, τετραγωνική, τριγωνική, gaussian) και να τις μετατρέπει σε παλμούς όποτε αυτό κρίνεται επιθυμητό. Η διάρκεια του εκάστοτε παλμού πρέπει να επιλέγεται πάντα ανάλογα με την περίπτωση του κάθε υπό μελέτη μορίου. Έτσι για μικρά μόρια η διάρκεια του παλμού πρέπει να είναι μικρής διάρκειας, ενώ για μεγαλύτερα μόρια απαιτείται μεγαλύτερη διάρκεια παλμού. Επίσης, μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται στην περίοδο επανάληψης του παλμού (repetition rate) και στην ικανότητα παραγωγής αυτού σε ένα μεγάλο εύρος συχνοτήτων. Η γεννήτρια που χρησιμοποιήθηκε είναι της εταιρίας **TTi**, μοντέλο **TG3151** με ένα κανάλι εξόδου και συχνότητα έως 50MHz.

3.3.2 Παλμογράφος

Ο παλμογράφος αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά όργανα της πειραματικής διάταξης, είναι απαραίτητος για την ρύθμιση και ακριβή μέτρηση των επιθυμητών ιδιοτήτων του αρχικού παλμού που παράγεται από την γεννήτρια, αλλά και για την ανάγνωση και μετατροπή του διερχόμενου παλμού από το δείγμα σε ψηφιακό αρχείο για την τελική του επεξεργασία. Επίσης δύο σημαντικές δυνατότητες του ψηφιακού παλμογράφου είναι η υψηλή δειγματοληψία και η χρήση **Fast Fourier Transform(F.F.T.)**, χωρίς την ανάγκη εξωτερικών συστημάτων. Στην προκειμένη περίπτωση ο παλμογράφος της πειραματικής διάταξης ήταν της εταιρίας **Tektronix**, μοντέλο **TBS 1202B-EDU** με δύο κανάλια εισόδου και μέγιστη συχνότητα 200MHz.

3.3.3 Πιεζοηλεκτρικό Στοιχείο

Το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο μπορεί να λειτουργήσει σαν δέκτης αλλά και σαν πομπός εκμεταλλεύοντας κάθε φορά το πιεζοηλεκτρικό φαινόμενο και το αντίστροφό του αντίστοιχα.

Ανάλογα με την περίπτωση της τεχνικής που χρησιμοποιείται, ο αριθμός τους στην πειραματική διάταξη ποικίλλει. Για παράδειγμα, στην τεχνική pulse-echo υπάρχει ένα πιεζοηλεκτρικό στοιχείο έχοντας ταυτόχρονα το ρόλο του πομπού και του δέκτη, ενώ στην τεχνική διέλευσης λειτουργούν δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία το ένα ως πομπός και το άλλο ως δέκτης. Κάθε πιεζοηλεκτρικό στοιχείο έχει μια χαρακτηριστική συχνότητα βέλτιστης λειτουργίας περιορίζοντάς το σε ένα συγκεκριμένο εύρος. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκαν δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία της εταιρίας Olympus, μοντέλο V111-RB βέλτιστης συχνότητας 10MHz.

3.3.4 Θερμοστατούμενη Κυψελίδα

Για τη μελέτη υδατικών διαλυμάτων σε εύρος συχνοτήτων από 400kHz έως 50MHz, απαιτείται μικρός όγκος υγρού δείγματος μερικών mL. Γενικά μια κυψελίδα πρέπει να έχει αντοχή σε διαβρωτικούς παράγοντες τοξικών δειγμάτων και να περιορίζει τον κίνδυνο χρήσης τους, να έχει την δυνατότητα θερμοστάτησης του δείγματος και να έχει λεπτά τοιχώματα για την αποφυγή σφαλμάτων πάνω στις μετρήσεις.

Έτσι στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε κυλινδρική κυψελίδα χαλαζία(quartz) όγκου 1,5mL, ενώ η θερμοστάτηση πραγματοποιήθηκε μέσω εξωτερικού συστήματος κυκλοφορίας με ακρίβεια ρύθμισης της θερμοκρασίας $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$.

3.3.5 Gel Υπερήχων

Η διάδοση του ηχητικού κύματος ανάμεσα στο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και στην κυψελίδα πρέπει να επιτυγχάνεται χωρίς παρεμβολές, μια από αυτές είναι οι φυσαλίδες αέρα μεταξύ της διεπιφάνειας του πιεζοηλεκτρικού στοιχείου και της κυψελίδας. Έτσι στην διεπιφάνεια αυτή τοποθετούνται διάφορα υλικά ως μέσα για την καλύτερη διάδοση του ηχητικού κύματος. Υπάρχουν πολλά τέτοια κοινά υλικά, όπως το μέλι, το γράσο, η γλυκερίνη, ενώ υπάρχουν και πολλές εμπορικές επιλογές για ακόμη καλύτερη διάδοση. Στην προκειμένη περίπτωση για θερμοκρασιακό εύρος 10 – 35°C , χρησιμοποιήθηκε η εμπορική ιατρική υπερηχογραφική γέλη(gel).

3.4 Μετρήσεις Πυκνότητας

Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τις μετρήσεις πυκνότητας ήταν το πυκνόμετρο **Mettler/Paar DMA 40**. Αρχικά μετρούνται τα βάρη του αέρα και του καθαρού διαλύτη(στην περίπτωσή μας είναι απιονισμένο νερό), τα οποία βρίσκονται εντός του σωλήνα μετρήσεων σε σχήμα U. Έπειτα μετρείται το βάρος του δείγματος και τελικά μπορεί να υπολογιστεί η πυκνότητα του διαλύματος σύμφωνα με τις σχέσεις του παραρτήματος Π.3. Η πειραματική διάταξη διαθέτει, πέρα από τον σωλήνα μετρήσεων και ένα σύστημα θερμοστάτησης παρόμοιο με αυτό των μετρήσεων ιξώδους για τον έλεγχο της θερμοκρασίας.

3.5 Μετρήσεις Ιξώδους

Για την μέτρηση του κινηματικού ιξώδους των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε το αυτόματο ιξωδόμετρο της εταιρίας **Schott Gerate (AVS 310)**. Το όργανο αυτό αποτελείται από ένα σύστημα θερμοστάτησης μέσω ενός λουτρού χωρητικότητας 20L και ενός εξωτερικού συστήματος ψύξης, τον αυτόματο καταγραφέα χρόνου ροής και την βάση στήριξης με τον ιξωδομετρικό σωλήνα τα οποία μαζί εμβαπτίζονται μέσα στο λουτρό, όπου εμείς χρησιμοποιήσαμε τον σωλήνα **Ubbelohde** χωρητικότητας 10mL και σταθερά $K=0,003$. Η ακρίβεια στην θερμοστάτηση είναι της τάξης $\pm 0,1^{\circ}\text{C}$, ενώ το εύρος των θερμοκρασιών που μπορεί να φτάσει το όργανο είναι από -25°C έως $+50^{\circ}\text{C}$, ανάλογα με το υπό μελέτη υγρό δείγμα. Υπάρχουν ορισμένες προϋποθέσεις για την ακρίβεια στις μετρήσεις του κινηματικού ιξώδους με σφάλματα μικρότερα του 1%, όπως ακρίβεια στην θερμοστάτηση και στην μέτρηση της θερμοκρασίας, ακρίβεια στην κλίση του οργάνου, αναμονή για αρκετό χρονικό διάστημα έως ότου επέλθει θερμοκρασιακή ισορροπία και εκτέλεση πολλαπλών μετρήσεων. Ο υπολογισμός του δυναμικού ιξώδους γίνεται σύμφωνα με την παρακάτω σχέση:

$$n = \rho v$$

n : δυναμικό ιξώδες

ρ : πυκνότητα του διαλύματος

v : κινηματικό ιξώδες

3.6 Βιβλιογραφία

[1] Σημειώσεις Εργαστηρίου Φυσικοχημείας ΙΙ, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
, Τμήμα Χημείας

[2] Μ. Ρίσβα, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων, Ιωάννινα

[3] Κ. Κουδέρης, Μεταπτυχιακή Διατριβή, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο
Ιωαννίνων, Ιωάννινα

Κεφάλαιο 4: Μελέτη του συστήματος νερό-Άλας του Mohr- Στυπτηρία Σιδήρου

4.1 Θεωρία Debye-Huckel

Σύμφωνα με τη θεωρία των Debye-Huckel [1, 2, 3] οι ιδιότητες του διαλύματος ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη εξαρτώνται από τον ανταγωνισμό των ηλεκτροστατικών δυνάμεων μεταξύ των ιόντων, οι οποίες τα προσδίδουν μια καθορισμένη κατανομή και των θερμικών τους κινήσεων, οι οποίες τα οδηγούν προς μια τυχαία κατανομή. Έτσι για ένα κατιόν, λόγω των θερμικών αυτών κινήσεων τα ανιόντα κάθε χρονική στιγμή διέρχονται από την σφαίρα άσκησης ηλεκτροστατικών δυνάμεων του κατιόντος, ενώ τα γειτονικά κατιόντα απωθούνται, με αποτέλεσμα

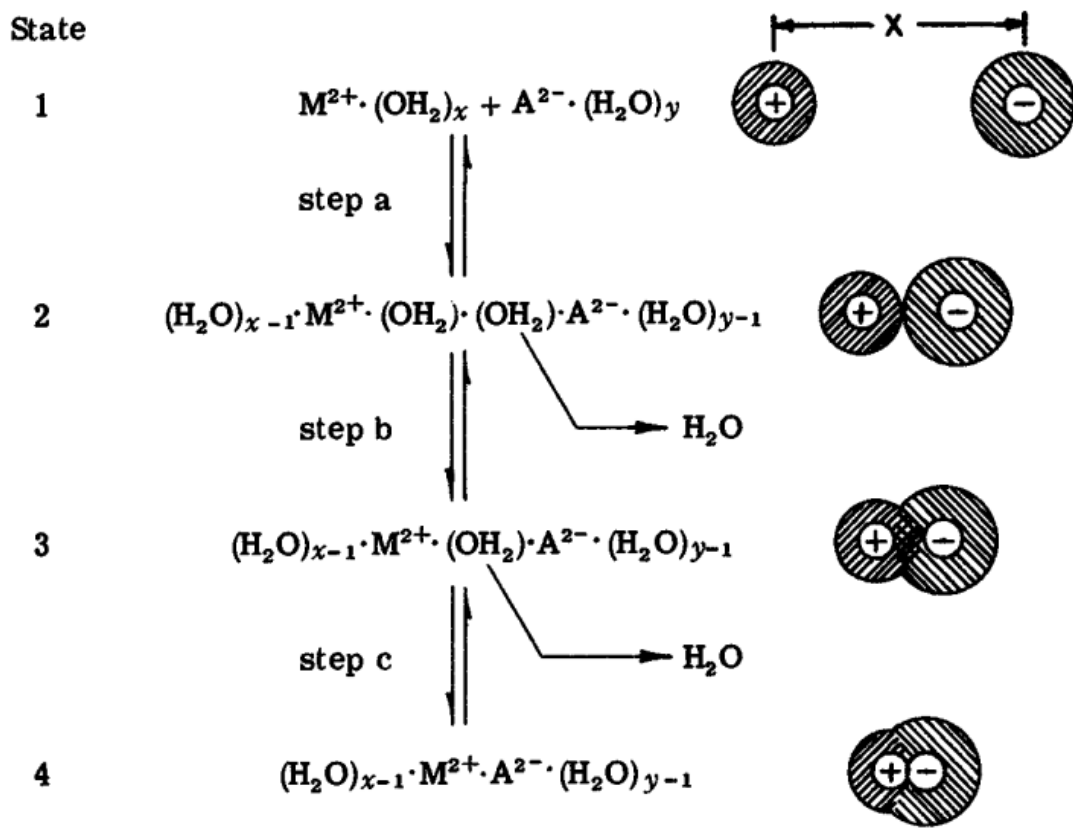
την δημιουργία της σφαιρικής συμμετρικής ιοντικής του ατμόσφαιρας(ionic atmosphere), όπου τώρα το κατιόν περιβάλλεται από περισσότερα ανιόντα, παρά κατιόντα. Το φορτίο της ιοντικής ατμόσφαιρας είναι πάντα αντίθετο και μικρότερο από αυτό του κατιόντος. Η εικόνα αυτή της ιοντικής ατμόσφαιρας δεν είναι στατική, αλλά περιγράφει την κατάσταση κατά μέσο όρο χρονικώς, ενώ το ίδιο σενάριο ισχύει αντίστοιχα για ένα ανιόν. Το μικρότερο φορτίο των ιόντων τώρα, σε σχέση με αν ήταν μόνα τους χωρίς την ιοντική τους ατμόσφαιρα, τα καθιστούν λιγότερο δραστικά, καθώς μειώνεται η κινητικότητά τους και η έλξη μεταξύ τους, με αποτέλεσμα να συμπεριφέρονται σαν η συγκέντρωσή τους να είναι μικρότερη από την στοιχειομετρική.

Συνοπτικά, τα ιόντα στη θεωρία αυτή αντιμετωπίζονται ως σημειακά φορτία εντός ενός διηλεκτρικού μέσου, δηλαδή ο διαλύτης, το νερό, χωρίς όμως να παίρνονται υπόψιν οι χημικές αλληλεπιδράσεις τόσο μεταξύ των ιόντων, όσο και των ιόντων με τα μόρια του διαλύτη [2, 6, 7].

Κατά την προσθήκη του ηλεκτρολύτη στο νερό καταστρέφεται η δομή του διαλύτη, ενώ δημιουργείται μια καινούρια όπου τα δίπολα του νερού έλκονται από το ηλεκτροστατικό πεδίο των ιόντων και προσανατολίζονται στο κέντρο τους. Αυτό συμβαίνει στα γειτονικά μόρια νερού με την σφαίρα επιρροής του ιόντος, ενώ το φαινόμενο γίνεται πιο έντονο με την αύξηση της συγκέντρωσης του ηλεκτρολύτη. Επίσης υπάρχει χημική αλληλεπίδραση και μεταξύ των ιόντων η οποία θα περιγραφθεί εκτενέστερα παρακάτω ως το φαινόμενο ιοντικής συσχέτισης.

4.2 Φαινόμενο Ιοντικής Συσχέτισης(Ion Association)

Παρακάτω φαίνεται ο μηχανισμός της ιοντικής συσχέτισης με αναλυτική περιγραφή του κάθε σταδίου [2, 8, 9, 10, 11]:



Σχήμα 4.1 Μηχανισμός της ιοντικής συσχέτισης

Τα ιόντα μέσω του ηλεκτρικού τους πεδίου ασκούν ελκτικές δυνάμεις στα δίπολα του του νερού με αποτέλεσμα τα ιόντα αυτά να εφυδατώνονται. Η σκιαγραφημένη περιοχή συμβολίζει το πρώτο στρώμα εφυδάτωσης (**primary hydration sheath, PHS**), τα πρώτα μόρια

νερού που αλληλεπιδρούν άμεσα με το ιόν και πέρα από αυτό υπάρχει ένα δεύτερο στρώμα με τα πιο απομακρυσμένα μόρια του νερού(**secondary hydration sheath, SHS**).

Βήμα (a): η αντίδραση αυτή είναι ελεγχόμενη από την διάχυση(**diffusion-controlled process**), αυτό σημαίνει ότι η αντίδραση ελέγχεται από την διάχυση των ιόντων να έρθουν κοντά και να αλληλεπιδράσουν, ενώ οι σταθερές ταχύτητάς της k_{12} και k_{21} είναι της τάξης 10^9 με 10^{10} sec^{-1} . Τα ιόντα έρχονται κοντά καθώς αναπτύσσονται ελκτικές δυνάμεις μεταξύ τους με αποτέλεσμα την επαφή του PHS του κατιόντος με αυτό του ανιόντος.

Βήμα (b): καθώς έρχονται ακόμα πιο κοντά τα PHS και αλληλεπιδρούν εντονότερα, καταλήγουμε στην κατάσταση (3) όπου ένα μόριο νερού έχει αποσπαστεί από το PHS του ανιόντος, αφού γενικά η αλληλεπίδραση των ανιόντων με τα νερά εφυδάτωσης είναι ασθενέστερη.

Τώρα το ανιόν αλληλεπιδρά με 3 διαφορετικούς τρόπους με τα υδρογόνα των μορίων νερού του κατιόντος: με 1 υδρογόνο, με 2 υδρογόνα του ίδιου μορίου νερού και 2 υδρογόνα 2 διαφορετικών μορίων νερού. Η κατάσταση (3) θεωρείται ως μια σύνθεση των 3 αυτών δομών.

Βήμα (c): τέλος αποσπάται και ένα μόριο νερού από το PHS του κατιόντος και τα ιόντα αλληλεπιδρούν άμεσα.

Το βήμα (a) αφορά μεταβολές στο SHS των ιόντων, έτσι το ΔV° (standard volume change of reaction) του βήματος είναι πολύ μικρό και άρα δεν παρατηρείται μεγάλη **πλεονάζον απορρόφηση (excess absorption)** σε σχέση με το απιονισμένο νερό, μιας και αυτή εξαρτάται από το τετράγωνο του ΔV° όπως φαίνεται στη παρακάτω σχέση [2,12]:

$$(\alpha\lambda)_r = \frac{\pi(\Delta V^\circ)^2}{\beta_0 RT} K \left(\frac{\partial \theta}{\partial K} \right)_T \frac{\omega \tau}{1 + (\omega \tau)^2} \quad (1)$$

Το ΔV^o δίνεται από τον τύπο:

$$\Delta V^o = \sum_j v_j V_j^o - \sum_i v_i V_i^o \quad (2)$$

Όπου V_j^o , V_i^o είναι οι κανονικοί μερικοί γραμμομοριακοί όγκοι των προϊόντων και των αντιδρώντων αντίστοιχα και v_j , v_i οι συντελεστές τους στην αντίδραση. Άρα δεν αναμένεται η ανίχνευση του βήματος αυτού.

Στο άλας Mohr και τη στυπτηρία έχουμε 3 διαφορετικά ιόντα σε κάθε περίπτωση για τα οποία αναμένουμε 2 ειδών αλληλεπιδράσεις, όπως αυτές περιγράφηκαν παραπάνω: $\text{Fe}^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$ και $\text{Fe}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$, $\text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-}$ αντίστοιχα.

Επίσης, αναμένουμε την ανίχνευση των υδρολύσεων των ιόντων NH_4^+ , SO_4^{2-}



Από μελέτες που πραγματοποιήθηκαν σε 1-2, 2-1 άλατα(δηλαδή έχουν τα εξής φορτία, $1^+ - 2^-$ ή $1^- - 2^+$) όπως **(NH₄)₂SO₄**, Na₂CO₃, Na₂SO₄, K₂SO₄, MgCl₂, Mg(NO₃)₂, SrCl₂, Cu(NO₃)₂, Cd(NO₃)₂, Pb(NO₃)₂ και UO₂(NO₃)₂, δεν έχει ανιχνευθεί σε καμία περίπτωση χρόνος χαλάρωσης εκτός από αυτής του Na₂CO₃. Η απορρόφηση τους είναι ίδια με αυτή του απιονισμένου νερού σε συγκεντρώσεις έως 0,1M, σε κάποιες περιπτώσεις από 0,3M έως 1M έχουμε μια αύξηση +30% έως +100% του απιονισμένου νερού σε συχνότητες των 10MHz και άνω. Συμπέρασμα της μελέτης είναι ότι ο βαθμός υδρόλυσης και αλληλεπίδρασής τους ή το ΔV° των αντιδράσεων αυτών είναι πολύ μικρά για να τις ανιχνεύσουμε ή οι χρόνοι χαλάρωσης πέφτουν πολύ κάτω από τα όρια των συχνοτήτων του φάσματος όπου μπορούν να γίνουν ακριβείς μετρήσεις(<1kHz).

Παρακάτω φαίνονται τα αποτελέσματα σε μετρήσεις που έγιναν σε 2-2 ηλεκτρολύτες:

ACOUSTIC RELAXATION FREQUENCIES IN 2-2 ELECTROLYTES AT $\sim 20^\circ\text{C}$

Electrolyte	Relaxation frequencies ^a			References
	Primary ^b	Secondary ^c	Other ^d	
BeSO ₄	$< 10^4$	3×10^8		<i>g, h, i</i>
NiSO ₄	$\sim 10^4$	2×10^8		<i>h</i>
MgSO ₄	1.3×10^5	2×10^8		<i>g, h, j, k</i>
MgS ₂ O ₃	2×10^5	2×10^8		<i>g, h</i>
MgCrO ₄	2×10^5	2×10^8		<i>g, h</i>
CuSO ₄	1.5×10^7	$\geq 10^8$ (?) ^e	1.5×10^5 at 0.05 M	<i>h</i>
CoSO ₄	4×10^5	2×10^8		<i>g, h</i>
FeSO ₄	1×10^6	$\geq 10^8$ (?) ^e		<i>l</i>
MnSO ₄	3×10^6	2×10^8	3×10^7	<i>g, h, m, n</i>
CdSO ₄	1×10^7	$\geq 10^8$ (?) ^e		<i>o</i>
ZnSO ₄	Not observed	2×10^8 (?) ^e		<i>g</i>
CaCrO ₄	3×10^7	2×10^8	2×10^5	<i>h</i>

Σχήμα 4.2 Πειραματικές συχνότητες χαλάρωσης για μια σειρά 2-2 ηλεκτρολυτών

Θεωρητικά αναμένουμε την ανίχνευση 3 χρόνων χαλάρωσης για κάθε βήμα (a), (b), (c), η περίπτωση όμως του βήματος (a) έχει αποκλειστεί για την πλειονότητα των συστημάτων, όπως αναλύεται παραπάνω. Πειραματικά παρατηρούμε την ύπαρξη 2 μόνο συχνοτήτων χαλάρωσης οι οποίες αποδίδονται στα βήματα (b) και (c), η χαμηλή συχνότητα(primary relaxational frequency, $\sim 10^5 - 10^7 \text{Hz}$) στο βήμα (c)

και η υψηλή συχνότητα(**secondary relaxational frequency, $\sim 2 - 3 \times 10^8 \text{Hz}$**) στο βήμα (b).

Όσο αφορά στην εξάρτηση από την συγκέντρωση(concentration dependence) της πλεονάζον απορρόφησης και του πρωτογενούς χρόνου χαλάρωσης στην πλειονότητα των συστημάτων, για το πρώτο αυτή αυξάνεται ανάλογα με την συγκέντρωση μέχρι 0,1M και πάνω από αυτή την τιμή συνεχίζει να αυξάνεται με αργό ρυθμό, ενώ για το δεύτερο παραμένει σχετικά σταθερό μέχρι 0,1M και πάνω από αυτό το όριο αυξάνεται με αργό ρυθμό με αύξηση της συγκέντρωσης. Ο δευτερογενής χρόνος χαλάρωσης φαίνεται να παραμένει τις περισσότερες φορές σταθερός στα 200MHz και δεν εξαρτάται από την συγκέντρωση του άλατος.

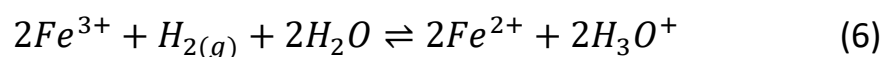
4.3 Ημιαντίδραση Αναγωγής Ιόντων Σιδήρου

Η ημιαντίδραση αναγωγής του τρισθενή σιδήρου προς δισθενή σίδηρο είναι η εξής [1,5]:



όπου E° είναι το πρότυπο δυναμικό αναγωγής της ημιαντίδρασης

Υπενθυμίζεται στο σημείο αυτό πως οι ημιαντιδράσεις αυτού του τύπου δεν έχουν νόημα από μόνες τους, καθώς σε όλες τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις υπάρχει πάντα ταυτόχρονα αποβολή και πρόσληψη ηλεκτρονίων. Το παραπάνω δυναμικό αναγωγής αφορά την ολοκληρωμένη αντίδραση:



Το πρότυπο δυναμικό αναγωγής εκφράζει τη σχετική αναγωγική ισχύ των ιόντων σιδήρου ως προς το υδρογόνο, ενώ το θετικό πρόσημο μας δείχνει ότι η αντίδραση προχωρά αυθόρμητα προς τα δεξιά, σύμφωνα και με τη σχέση:

$$\Delta G^\circ = -nFE^\circ \quad (7)$$

ΔG° : η μεταβολή της ενέργειας Gibbs σε J/mol

n: ο αριθμός των μεταφερόμενων ηλεκτρονίων ανά mole αντίδρασης

F: η σταθερά Faraday($F=96.485$ C/mol)

E° : το πρότυπο δυναμικό αναγωγής

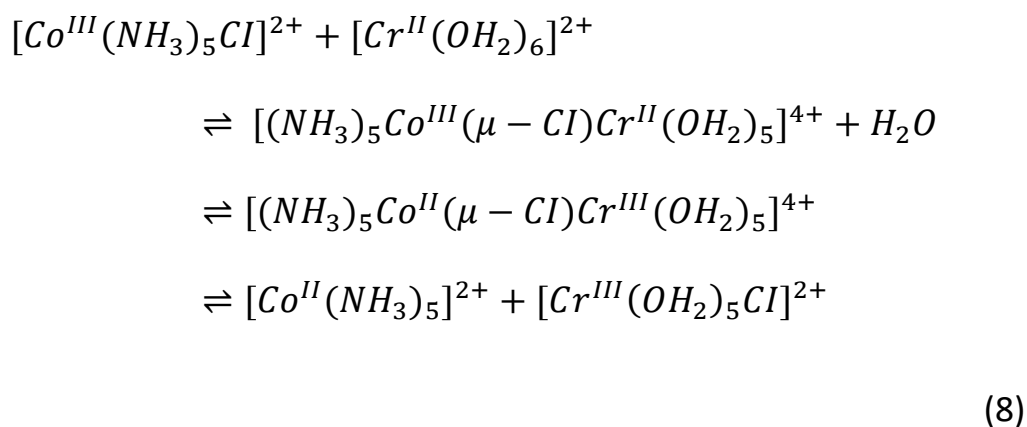
Στη δική μας περίπτωση, μελετάται το τριαδικό σύστημα νερό-άλας του Mohr(πηγή ιόντων Fe^{2+})-στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου(πηγή ιόντων Fe^{3+}), απουσία ηλεκτροδίων και άρα οποιασδήποτε ηλεκτροδιακής αντίδρασης, ενώ οποιαδήποτε οξειδοαναγωγική αντίδραση που υφίσταται, μπορεί και ανιχνεύεται μέσω της αλληλεπίδρασης του υπερήχου με το σύστημα μονάχα.

Έτσι, οι μηχανισμοί των αντιδράσεων μεταφοράς ηλεκτρονίων [4] κατατάσσονται σε 2 κατηγορίες, **εσωτερικής και εξωτερικής σφαίρας(ή σήραγγας)**. Στις αντιδράσεις εσωτερικής σφαίρας η μεταφορά ηλεκτρονίων πραγματοποιείται μέσω μιας ομοιοπολικής σύνδεσης μεταξύ των ιόντων μετάλλου ενωμένα με μια γεφυρωτική ομάδα-υποκαταστάτη, ενώ στις αντιδράσεις εξωτερικής σφαίρας δεν υπάρχει

αυτή η ομοιοπολική σύνδεση και η μεταφορά ηλεκτρονίων επιτυγχάνεται καθώς τα ιόντα μετάλλου πλησιάζουν κοντά και οι πρωτογενείς σφαίρες τους έρχονται σε επαφή. Παραδείγματα των αντιδράσεων αυτών με τους μηχανισμούς τους φαίνονται παρακάτω:

Εσωτερικής σφαίρας:

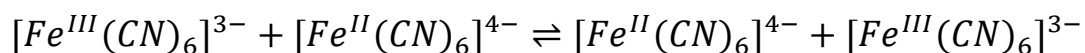
- 1) Σχηματισμός γέφυρας(υποκατάσταση ενός H_2O από την γεφυρωτική ομάδα)
- 2) Μεταφορά ηλεκτρονίων
- 3) Σχάση γέφυρας



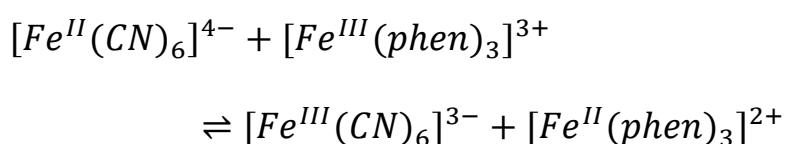
Ανάλογα με το ποιο στάδιο από αυτά είναι το βραδύτερο, είναι ταυτόχρονα και το καθορίζον την ταχύτητα της συνολικής αντίδρασης.

Όταν το καθορίζον την ταχύτητα στάδιο είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων, όπως συμβαίνει και στο παράδειγμά μας, η σταθερά της ταχύτητας της συνολικής αντίδρασης k , εξαρτάται από το είδος της γεφυρωτικής ομάδας. Όσο πιο αγωγίμη είναι η γέφυρα, τόσο πιο γρήγορη είναι η μεταφορά ηλεκτρονίων από το ένα μεταλλικό κέντρο στο άλλο. Αγωγίμες γέφυρες είναι τα αλογονίδια, η OH^- , οι συζυγιακές οργανικές γέφυρες, ενώ αντίθετα γέφυρες που δρουν μονωτικά είναι το H_2O και οι κορεσμένες οργανικές ενώσεις.

Εξωτερικής σφαίρας:



(Αυτοανταλλαγή) (9)

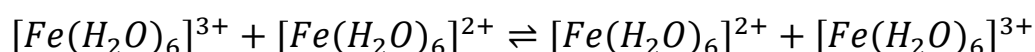


(10)

Η πρώτη εξίσωση **αυτοανταλλαγής** ουσιαστικά δεν υπολογίζεται ως χημική αντίδραση, ότι υπάρχει στο αριστερό μέλος υπάρχει και στο δεξί και ισχύει $\Delta G^{\circ}=0$ και $K=1$. Για να λάβει μέρος μια αυτοανταλλαγή πρέπει οι δεσμοί M-L τόσο της ανηγμένης όσο και της οξειδωμένης μορφής να είναι ίσες.

Έτσι και στο σύστημά μας, υπάρχουν 2 πιθανές περιπτώσεις οξειδοαναγωγής μεταξύ Fe^{2+} , Fe^{3+} :

Εξωτερικής σφαίρας:

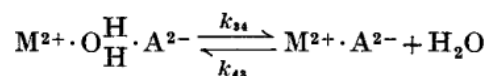


$$, k=3 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1} (298K^{\circ}) \quad (11)$$

Η βιβλιογραφική τιμή της σταθεράς ταχύτητας της παραπάνω αυτοανταλλαγής είναι πολύ μικρή ώστε να μπορέσουμε πειραματικά στο όριο συχνοτήτων μας να ανιχνεύσουμε κάποια συχνότητα χαλάρωσης που να οφείλεται στην αντίδραση αυτή, η οποία θα πρέπει να βρίσκεται πολύ κάτω από το όριο αυτό.

Για παράδειγμα στην ιοντική συσχέτιση Fe^{2+} και SO_4^{2-} στο φαινόμενο χαλάρωσης που ανιχνεύουμε πειραματικά ($\text{fr}=1\text{MHz}$) αποδόθηκαν βιβλιογραφικά ($T=20\text{C}^\circ$) στις κ_{43} , κ_{34} οι τιμές τέτοιας τάξης όπως φαίνεται στον παρακάτω πίνακα:

TABLE XVII
RATE CONSTANTS FOR SUBSTITUTION INTO THE INNER COORDINATION
SPHERE OF METAL CATIONS^a



Electrolyte	k_{43} (sec ⁻¹)	k_{34} (sec ⁻¹)	Radius of cation (Å)	CFSE ^b (kcal)	$-\Delta H_s$ for cation ^c (kcal/mole)
Be ²⁺ · SO ₄ ²⁻	1.3×10^3	1×10^2	0.35	—	—
Mg ²⁺ · SO ₄ ²⁻	8×10^5	1×10^5	0.78	—	490
Mg ²⁺ · S ₂ O ₄ ²⁻	1.5×10^6	1×10^5	0.78	—	490
Mg ²⁺ · CrO ₄ ²⁻	1.5×10^6	1×10^5	0.78	—	490
Ca ²⁺ · CrO ₄ ²⁻	2×10^8	2×10^7	0.99	—	410
Ni ²⁺ · SO ₄ ²⁻	1×10^5	1.5×10^4	0.78	67	516
Co ²⁺ · SO ₄ ²⁻	2.5×10^6	2×10^5	0.82	45	504
Fe ²⁺ · SO ₄ ²⁻	6×10^6	1×10^6	0.83	22	500
Mn ²⁺ · SO ₄ ²⁻	2×10^7	4×10^6	0.91	0	479
Cd ²⁺ · SO ₄ ²⁻	$\sim 6 \times 10^{7d}$	—	1.03	0	462
Cu ²⁺ · SO ₄ ²⁻	2×10^8	$> 10^7$	0.72	34	536
Zn ²⁺ · SO ₄ ²⁻	$> 10^8$	$> 10^7$	0.83	0	528

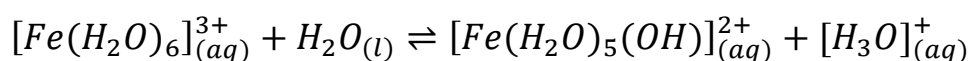
Σχήμα 4.3 Σταθερές ταχύτητας για μια σειρά 2-2 ηλεκτρολυτών

Αυτές οι τιμές είναι κατά 10^6 μεγαλύτερες από αυτή της αντίδρασης (11)

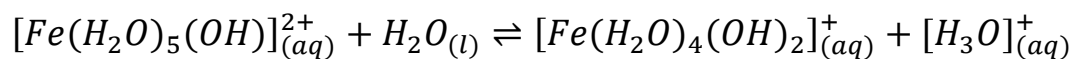
Εσωτερικής σφαίρας:

Αρχικά αναφέρουμε πως το $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ που προκύπτει από την διάλυση της στυπτηρίας έχει πορφυρό χρώμα, όμως εμείς

παρατηρήσαμε ένα καφέ-κίτρινο χρώμα το οποίο οφείλεται στην όξινη διάστασή του στις υδροξοενώσεις του όπως φαίνεται παρακάτω:

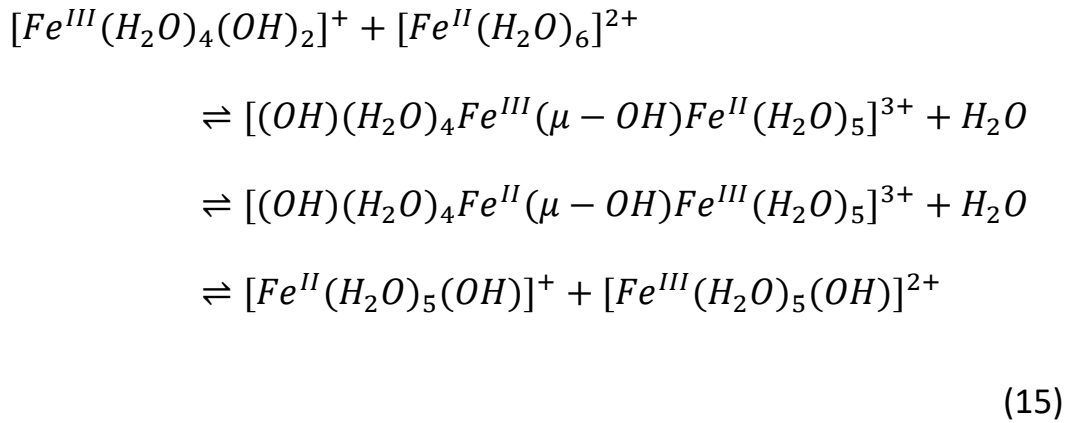
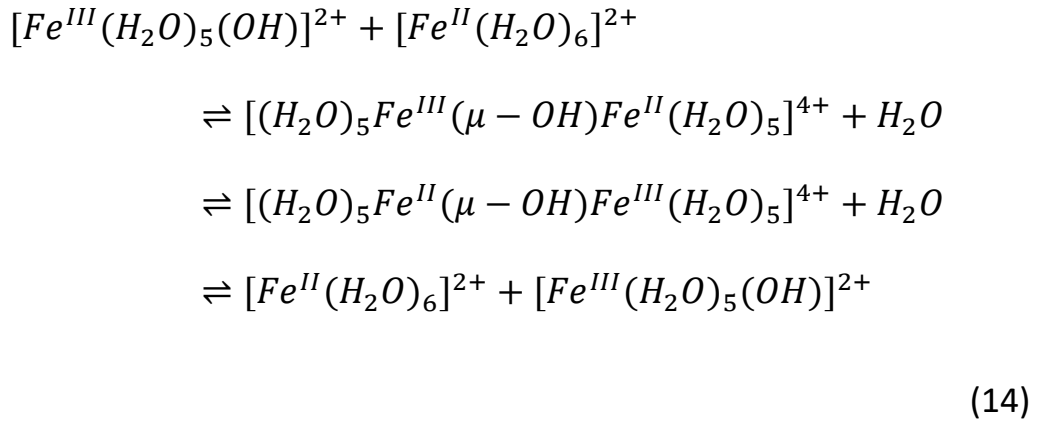


,pKa= 2,0 (12)



,pKa= 3,3 (13)

Αυτές οι υδροξοενώσεις ύστερα μπορούν να αντιδράσουν με τα ένυδρα ιόντα $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ μέσω μηχανισμού εσωτερικής σφαίρας όπως φαίνεται παρακάτω:



Το 1^ο στάδιο των αντιδράσεων (14) και (15) είναι παρόμοιο με τον μηχανισμό ιοντικής συσχέτισης των ιόντων Fe^{2+} και SO_4^{2-} , δηλαδή έχουμε διάχυση των ιόντων σιδήρου καθώς πλησιάζουν μεταξύ τους και την αποβολή ενός μορίου H_2O από το πρώτο στρώμα εφυδάτωσης του $[Fe^{II}(H_2O)_6]^{2+}$, με τη διαφορά ότι στη συνέχειά τους οι αντιδράσεις αυτές

προχωρούν με τη δημιουργία της γέφυρας, την μεταφορά ηλεκτρονίων
και την σχάση της γέφυρας.

4.4 Βιβλιογραφία

- [1] Δημήτριος Γ. Θεμελής, Βασικές Αρχές Αναλυτικής Χημείας, 4^η έκδοση.
- [2] Warren P. Mason, Physical Acoustics, Volume II – Part A, Properties of Gases, Liquids and Solutions (1965).
- [3] Ronald W. Gurney, Ionic Processes in Solution (1953).
- [4] Catherine E. Housecroft – Alan G. Sharpe, Ανόργανη Χημεία, 3^η έκδοση.
- [5] Σημειώσεις Εργαστηρίου Φυσικοχημείας II, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων , Τμήμα Χημείας.
- [6] Kim D. Collins, Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure (1997).
- [7] Kim D. Collins, George W. Neilson, John E. Enderby, Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure (2007).
- [8] P. Miecznik, Z. Golebiewski, Ultrasonic relaxation study of preferential solvation in quasi-two-components aqueous solutions of amides and zinc salts (2004).

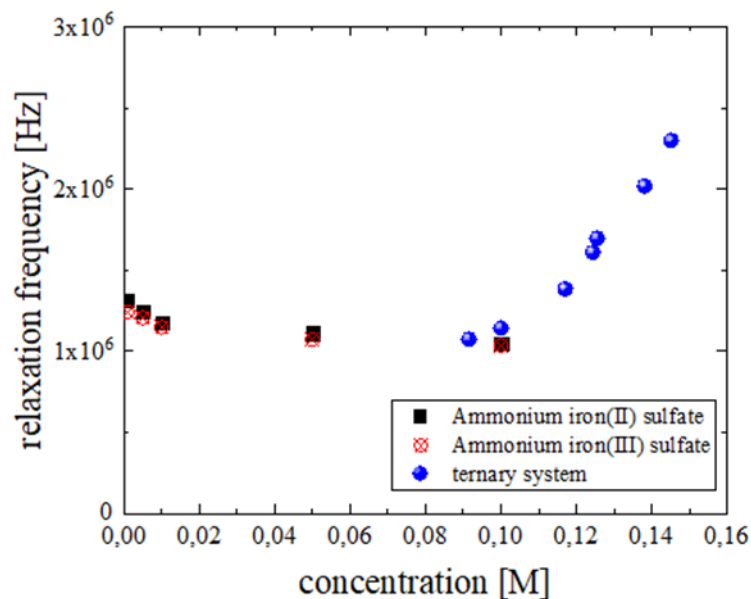
- [9] B. Voleišienė, A. Voleišis, Ultrasound velocity measurements in liquid media (2008).
- [10] B. Voleišienė, G. Miglinienė, A. Voleišis, Ultrasonic study of the complexation kinetics of aqueous yttrium nitrate solutions, (2001).
- [11] Fabio Fittipaldi, Sergio Petrucci, Ionic Association. IV. Viscosity Effect on the Ultrasonic Relaxation of Zinc Sulfate in Water-Glycol Mixtures at 25.0°, (1967).
- [12] Edwin L. Carstensen, Relaxation Processes in Aqueous Solutions of MnSO_4 and CoSO_4 , (1954).

Κεφάλαιο 5: Αποτελέσματα - Συμπεράσματα

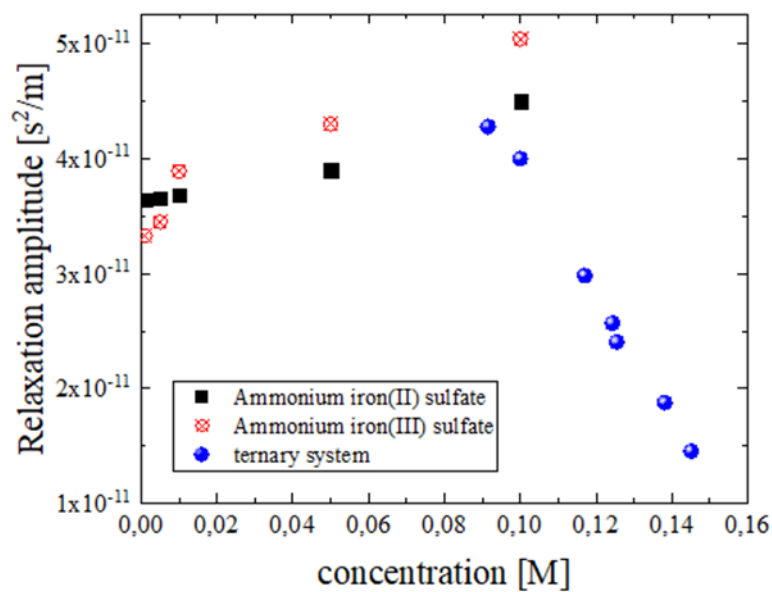
5.1 Αποτελέσματα

Σκοπός της παρούσας εργασίας ήταν η μελέτη του τριαδικού συστήματος νερό-άλας του Mohr-Στυπτηρία σιδήρου-αμμωνίου, μέσω των ακουστικών τεχνικών που προσφέρει η φασματοσκοπία υπερήχων και συγκεκριμένα μέσω της τεχνικής διέλευσης (transmission technique), ενώ πραγματοποιήθηκαν και αντίστοιχες συμπληρωματικές μετρήσεις ιξώδους και πυκνότητας. Το πειραματικό εύρος συχνοτήτων είναι από 400kHz έως 50MHz, με βήμα ανά 100kHz από 400 έως 1000kHz και ανά 1MHz από 1 έως 50MHz. Για την ανάλυση των αποτελεσμάτων χρησιμοποιήθηκε το πρόγραμμα **Octave 5.1.0.0 (GUI)** παρόμοιο με το πρόγραμμα **MATLAB**, αλλά ανοιχτού κώδικα.

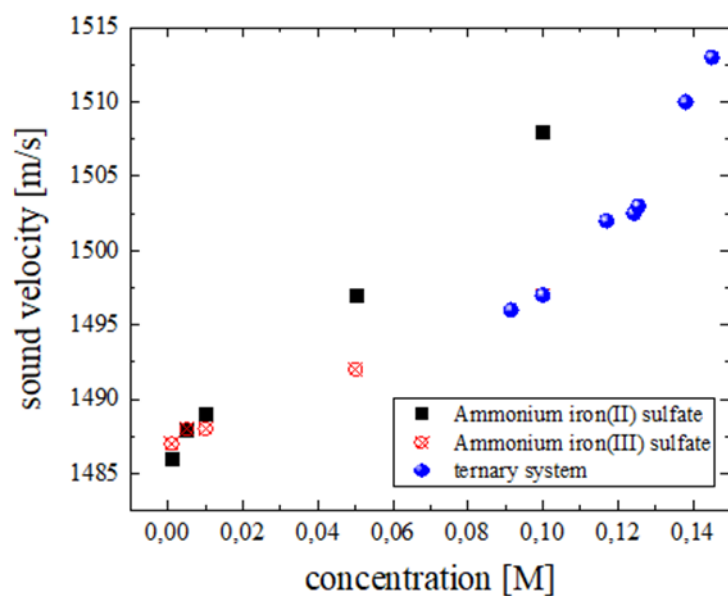
Ότι αφορά την διεξαγωγή των πειραματικών διαδικασιών και του προγράμματος, περιγράφονται αναλυτικότερα στα παραρτήματα. Παρακάτω φαίνονται τα διαγράμματα που εξήχθησαν μετά την ανάλυση των πειραματικών αποτελεσμάτων, του ανηγμένου συντελεστή απόσβεσης (a/f^2) σε συνάρτηση της συχνότητας, του υπολογισμού των ταχυτήτων διάδοσης του κύματος και των μετρήσεων πυκνότητας και ιξώδους:



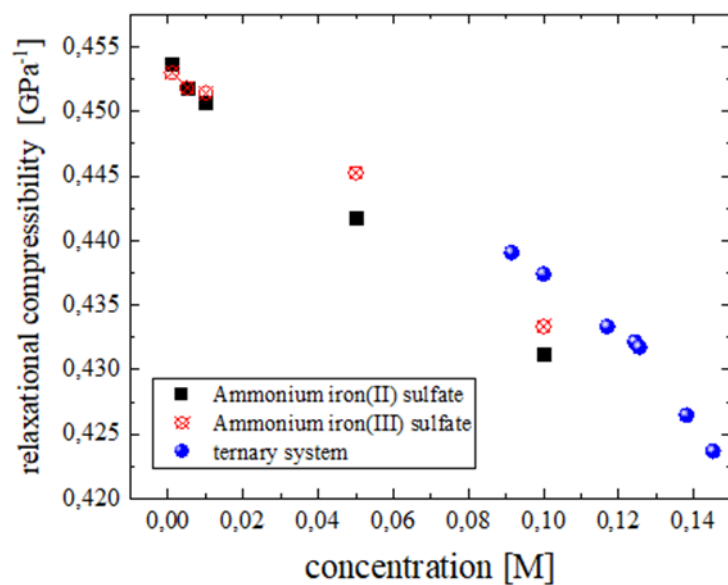
Σχήμα 5.1 Διάγραμμα συχνότητας χαλάρωσης συναρτήσει της συγκέντρωσης των 3 υπό εξέταση συστημάτων



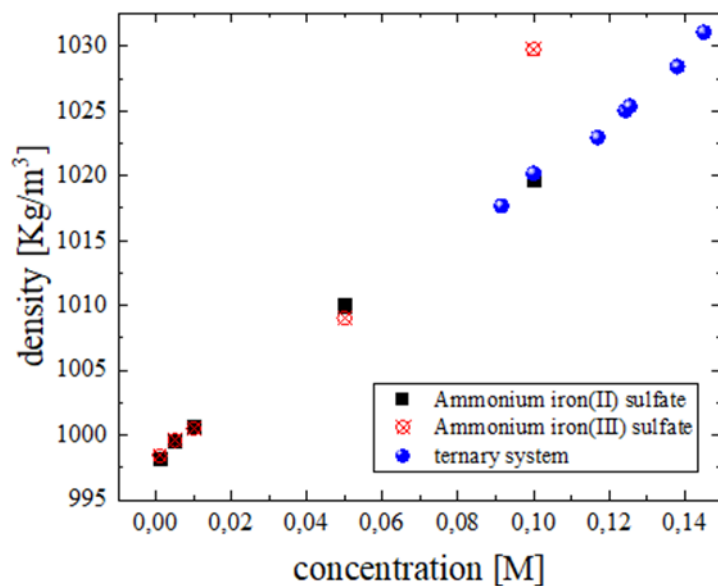
Σχήμα 5.2 Διάγραμμα πλάτους χαλάρωσης συναρτήσει της συγκέντρωσης των 3 υπό εξέταση συστημάτων



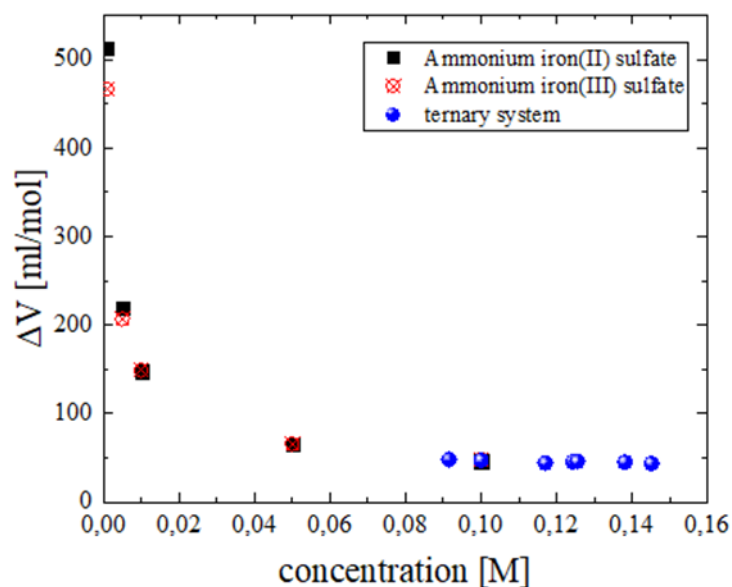
Σχήμα 5.3 Διάγραμμα ταχύτητας του ήχου συναρτήσει της συγκέντρωσης των 3 υπό εξέταση συστημάτων



Σχήμα 5.4 Διάγραμμα συμπιεστότητας συναρτήσει της συγκέντρωσης των 3 υπό εξέταση συστημάτων



Σχήμα 5.5 Διάγραμμα πυκνότητας της συγκέντρωσης των 3 υπό εξέταση συστημάτων



Σχήμα 5.6 Διάγραμμα μεταβολής του όγκου συναρτήσει της συγκέντρωσης των 3 υπό εξέταση συστημάτων

5.2 Συμπεράσματα

Για τα 2 αρχικά δυαδικά συστήματα, οι καμπύλες χαλάρωσης όλων των συγκεντρώσεων ταιριάζουν με τη θεωρητική καμπύλη χαλάρωσης Debye-Sears για μία διαδικασία χαλάρωσης. Από το σχήμα 5.1 παρατηρούμε ότι για όλες τις συγκεντρώσεις των αρχικών συστημάτων νερό-άλας Mohr και νερό-Στυπτηρία η συχνότητα χαλάρωσης f_r παραμένει σταθερή και ίση με $\sim 1\text{MHz}$, όπως ήδη προβλέπεται

θεωρητικά για την περίπτωση του άλατος $FeSO_4$, κάτι που επιβεβαιώνει την ύπαρξη μηχανισμού ιοντικής συσχέτισης μεταξύ ιόντων Fe^{2+} και SO_4^{2-} στην περίπτωση του συστήματος νερό-άλας Mohr, ενώ με την ίδια συλλογιστική η αντίστοιχη συχνότητα χαλάρωσης για το σύστημα νερό-στυπτηρία, που είναι επίσης ίση με $\sim 1\text{MHz}$, αποδίδεται στην ιοντική συσχέτιση μεταξύ των ιόντων Fe^{3+} και SO_4^{2-} .

Όπως αναφέρθηκε στο Κεφάλαιο 4, για τις περιπτώσεις των υδρολύσεων των ιόντων NH_4^+ και SO_4^{2-} και την ιοντική συσχέτιση μεταξύ τους δεν αναμένεται η εμφάνιση συχνότητας χαλάρωσης για τις αντιδράσεις αυτές ή αν υπάρχει η απορρόφησή τους είναι πολύ μικρή για την ανίχνευσή της χαρακτηριστικής αυτής συχνότητας, γεγονός που ενισχύει ακόμη περισσότερο την απόδοση των συχνοτήτων χαλάρωσης στους εκάστοτε μηχανισμούς ιοντικής συσχέτισης για τα 2 αρχικά συστήματα.

Όσο αφορά το σύστημα νερό-άλας Mohr-στυπτηρία η συχνότητα χαλάρωσης των διαφόρων συγκεντρώσεων παρουσιάζει μια αύξουσα τάση μεταξύ των τιμών 1 έως 2,4MHz και η οποία αποδόθηκε στον μηχανισμό εσωτερικής σφαίρας της οξειδοαναγωγής των ιόντων δισθενή

και τρισθενή σιδήρου μεταξύ τους, όπως αυτός περιγράφηκε στο Κεφάλαιο 4. Η διαφορά αυτή των μηχανισμών μεταξύ των αρχικών διαλυμάτων και των μιγμάτων φαίνεται επίσης και στο διάγραμμα πλάτους χαλάρωσης συναρτήσει της συγκέντρωσης στο σχήμα 5.2, όπου τα 2 αρχικά συστήματα έχουν σχεδόν παρόμοια συμπεριφορά, ενώ στην περίπτωση του τριαδικού συστήματος το πλάτος χαλάρωσης παρουσιάζει μια φθίνουσα τάση, ανάλογη και αντίστροφη με αυτή του σχήματος 5.1. Στο σημείο αυτό υπενθυμίζεται η εξάρτηση του πλάτους χαλάρωσης από το χρόνο χαλάρωσης τ , την μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου της αντίδρασης ΔV και την ταχύτητα διάδοσης του κύματος u , σύμφωνα με την παρακάτω σχέση **[1, 2]**:

$$A = \frac{2\pi^2 \rho v \tau}{RT} \left(\Delta V - \frac{\alpha_p}{\rho C_p} \Delta H \right)^2 \Gamma \quad (1)$$

$$\Gamma = \left(\sum_j \frac{v_j^2}{\bar{c}_j} \right)^{-1} \quad (2)$$

τ : χρόνος χαλάρωσης

ΔV : μεταβολή του γραμμομοριακού όγκου της αντίδρασης

ΔH : μεταβολή της γραμμομοριακής ενθαλπίας της αντίδρασης

ρ : πυκνότητα του διαλύματος

α_p : ο παράγοντας θερμικής διαστολής υπό σταθερή πίεση

C_p : η ειδική θερμότητα υπό σταθερή πίεση

u : ταχύτητα διάδοσης του κύματος

Στην πλειονότητα των υδατικών διαλυμάτων ο όρος $\alpha_p \Delta H / \rho c_p$ είναι αμελητέος και έτσι απαλείφεται από την εξίσωση, δίνοντας τη σχέση:

$$A = \frac{2\pi^2 \rho v \tau}{RT} (\Delta V)^2 \Gamma \quad (3)$$

Από το σχήμα 5.5 η αυξητική τάση που παρουσιάζει η ταχύτητα και των 3 συστημάτων, υποδεικνύει την αύξηση της ισχύος των αλληλεπιδράσεων μεταξύ των ιόντων και των μορίων του νερού όσο αυξάνεται η συγκέντρωση, καθώς ενισχύεται η δομή των μορίων αυτών κοντά στην γειτονιά των ιόντων [3]. Κάθε ιόν, ανάλογα με την **πυκνότητα φορτίου(charge density)** που διαθέτει ανήκει σε 2 κατηγορίες, στα **κοσμότροπα(kosmotropes)** και στα **χαότροπα(chaotropes)** [4, 5, 6]. Τα κοσμότροπα είναι σχετικά μικρού μεγέθους μονοσθενή και πολυσθενή ιόντα υψηλής πυκνότητας φορτίου, ασκώντας ισχυρές ηλεκτροστατικές δυνάμεις στα γειτονικά μόρια νερού, ισχυρότερες από ότι η αλληλεπίδραση μεταξύ 2 μορίων νερού, συνεπώς η νέα αυτή δομή να είναι σταθερότερη. Αντίθετα, τα χαότροπα είναι σχετικά μεγάλου μεγέθους μονοσθενή ιόντα χαμηλής πυκνότητας φορτίου των οποίων η αλληλεπίδραση με τα γειτονικά μόρια νερού είναι ασθενέστερη σε σχέση με την αλληλεπίδραση 2 μορίων νερού. Στα κοσμότροπα ανήκουν όλα τα πολυσθενή ιόντα, καθώς όλα έλκουν ισχυρά τα γειτονικά τους μόρια νερού, αλλά και μονοσθενή ιόντα όπως Li^+ , Na^+ , F^- , ενώ στα χαότροπα ανήκουν μονοσθενή ιόντα όπως K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- , I^- .

Στην περίπτωση μας μόνο το ιόν αμμωνίου NH_4^+ είναι χαότροπο, όλα τα υπόλοιπα ανήκουν στην κατηγορία των κοσμότροπων, κάτι που καθιστά όλα τα διαλύματα των ηλεκτρολυτών μας κοσμότροπα σαν όλον, κάτι που επαληθεύεται και από την αυξητική τάση της ταχύτητας.

Πέρα από την ταχύτητα όμως παρατηρούμε στα σχήματα 5.4 και 5.5 φθίνουσα τάση της αδιαβατικής συμπιεστότητας κ_s και αντίστοιχη αυξητική στην πυκνότητα ρ . Τα 3 αυτά μεγέθη ταχύτητα, αδιαβατική συμπιεστότητα και πυκνότητα συνδέονται μέσω της παρακάτω σχέσης:

$$\kappa_s = \frac{1}{\rho v^2} \quad (4)$$

Η αδιαβατική συμπιεστότητα εκφράζει τη μεταβολή του όγκου που μπορεί να υποστεί το σύστημα όταν σε αυτό εφαρμόζεται κάποια διαταραχή, όπως αυτή του υπερηχητικού κύματος. Έτσι στην περίπτωση μας και τα 3 συστήματα παρουσιάζουν φθίνουσα τάση στην αδιαβατική συμπιεστότητα, που σημαίνει ότι με την παρουσία των ιόντων οι νέες δυνάμεις που αναπτύσσονται, όπως περιγράψαμε παραπάνω, έλκουν

ισχυρότερα τα μόρια του νερού στο κέντρο των ιόντων μειώνοντας έτσι την συμπιεστότητα τους, κάτι που φαίνεται και στην αύξηση της πυκνότητας. Τα γειτονικά μόρια νερού είναι τώρα πυκνότερα γύρω από την περιοχή επίδρασης του πεδίου των ιόντων και ο όγκος που καταλαμβάνουν είναι δυσκολότερο να μεταβληθεί λόγω των νέων αλληλεπιδράσεων που αναπτύσσονται, κάτι που επίσης φαίνεται στην πτώση του ΔV σε συνάρτηση με τη συγκέντρωση των ιόντων του κάθε διαλύματος όπως φαίνεται στο σχήμα 5.6.

5.3 Βιβλιογραφία

- [1] Warren P. Mason, Physical Acoustics, Volume II – Part A, Properties of Gases, Liquids and Solutions (1965).
- [2] C. F. Bernasconi, Relaxation Kinetics, Academic Press, (1976).
- [3] Akanksha Saini , Aditi Prabhune, A.P. Mishra, Ranjan Dey, Density, ultrasonic velocity, viscosity, refractive index and surface tension of aqueous choline chloride with electrolyte solutions (2020).
- [4] Kim D. Collins, Charge Density-Dependent Strength of Hydration and Biological Structure (1997).
- [5] Kim D. Collins, George W. Neilson, John E. Enderby, Ions in water: Characterizing the forces that control chemical processes and biological structure (2007).
- [6] Kim D. Collins, The behavior of ions in water is controlled by their water affinity (2019).

Προτάσεις για Μελλοντική Εργασία

Ως πειραματική ακουστική τεχνική που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία είναι η τεχνική διέλευσης, ενώ παράλληλα πάρθηκαν και μετρήσεις πυκνότητας. Συμπληρωματικά στο εργαστήριό μας έχουμε τη δυνατότητα χρήσης της δονητικής φασματοσκοπίας IR (Infrared Spectroscopy) σε συνδυασμό με τη δονητική φασματοσκοπία Raman για την περαιτέρω στήριξη και διερεύνηση των πληροφοριών και αποτελεσμάτων που εξήχθησαν μέχρι τώρα. Επίσης, η έρευνά μας θα μπορούσε να επεκταθεί και σε νέα συστήματα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων, αλλά και στη μελέτη επίδρασής τους σε βιολογικά φαινόμενα που αφορούν σε φυσικά ή συνθετικά μακρομόρια.

Παράρτημα

Π.1 Πρωτόκολλο Μετρήσεων της Τεχνικής Διέλευσης(Transmission)

Η πειραματική διάταξη της τεχνικής της διέλευσης ή transmission αποτελείται από την γεννήτρια παλμών, δύο πιεζοηλεκτρικά στοιχεία, από τα οποία το ένα λειτουργεί ως πομπός και το άλλο ως δέκτης, την κυψελίδα που εμπεριέχει το δείγμα, τον ενισχυτή και τέλος τον παλμογράφο. Σύμφωνα με το εύρος συχνοτήτων που μελετάται, πρέπει να γίνει και η κατάλληλη επιλογή πιεζοηλεκτρικού στοιχείου.

Π.1.1 Σύνδεση της διάταξης

Για την τεχνική transmission η πορεία του ηλεκτρικού σήματος είναι η εξής: γεννήτρια παλμών → πιεζοηλεκτρικό στοιχείο → κυψελίδα + δείγμα → πιεζοηλεκτρικό στοιχείο → ενισχυτής → παλμογράφος. Για να επιτευχθεί αυτή η διάταξη, αρχικά, συνδέεται ένας διακλαδωτής

τύπου T στην γεννήτρια παλμών και από εκεί με ένα καλώδιο συνδέεται το πρώτο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (πομπός) και με ένα δεύτερο καλώδιο συνδέεται η γεννήτρια με τον παλμογράφο. Στο κανάλι σύνδεσης με τον παλμογράφο τοποθετείται αντίσταση 50Ω. Στη συνέχεια, το δεύτερο πιεζοηλεκτρικό στοιχείο (δέκτης) με ένα καλώδιο θα συνδεθεί στον ενισχυτή. Στη συνέχεια ένα τέταρτο καλώδιο θα συνδέσει τον ενισχυτή με τον παλμογράφο. Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία έρχονται σε επαφή με κυλινδρική θερμοστατούμενη κυψελίδα πάχους $d=1\text{cm}$ και στο σημείο επαφής, είναι απαραίτητη η χρήση ενός μέσου μετάδοσης του ηχητικού κύματος. Τις περισσότερες φορές χρησιμοποιείται το κοινό ιατρικό τζελ υπερήχων. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται, καθώς το τζελ στεγνώνει μετά από αρκετή ώρα εφαρμογής ή και με αύξηση της θερμοκρασίας. Σε αυτή την περίπτωση δεν υπάρχει καλή μετάδοση του ηχητικού κύματος και θα πρέπει να ελέγχεται τακτικά το τζελ καθ' όλη τη διάρκεια του πειράματος. Τέλος, τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία και η κυψελίδα κρατούνται σε επαφή με τη χρήση κάποιου είδους σφιγκτήρα.

Π.1.2 Κυψελίδα

Αρχικά, η πλήρωση της κυψελίδας πραγματοποιείται με πιπέτα. Μεγάλη προσοχή θα πρέπει να δοθεί στην αποτροπή φυσαλίδων αέρα στο εσωτερικό της κυψελίδας, καθώς σκεδάζουν τα υπερηχητικά κύματα. Η θερμοστάτηση της κυψελίδας γίνεται αφού έχει προστεθεί το υγρό δείγμα και έχει ολοκληρωθεί η σύνδεση της διάταξης. Έχει βρεθεί εμπειρικά πως το δείγμα χρειάζεται περίπου 15min ώστε να φθάσει σε θερμική ισορροπία με τη θερμοκρασία του λουτρού θερμοστάτησης.

Π.1.3 Ρυθμίσεις Γεννήτριας

Όσο αναφορά τη γεννήτρια παλμών δεν υπάρχουν ακριβείς ρυθμίσεις, καθώς αυτές αλλάζουν ανάλογα με το πιεζοηλεκτρικό στοιχείο και το δείγμα που μελετάται. Ωστόσο, τα βήματα που ακολουθήθηκαν για την συγκεκριμένη εργασία παρουσιάζονται παρακάτω. Αρχικά, διασφαλίζεται ότι η αντίσταση της γεννήτριας είναι στα 50Ω από την διαδρομή (Πλήκτρο Output → Load → επιλογή των 50 Ω), όπως παρουσιάζεται στην Εικόνα Π.1.3.1



Εικόνα Π.1.3.1 Ρύθμιση αντίστασης εξόδου γεννήτριας στα 50Ω.

Στη συνέχεια ρυθμίζεται η μέγιστη δυνατή τάση, η οποία είναι 11Volt (peak-peak). Η ρύθμιση αυτή γίνεται από τις επιλογές του σήματος εξόδου (Πλήκτρο Output → Ampl) και φαίνεται στην Εικόνα Π.1.3.2



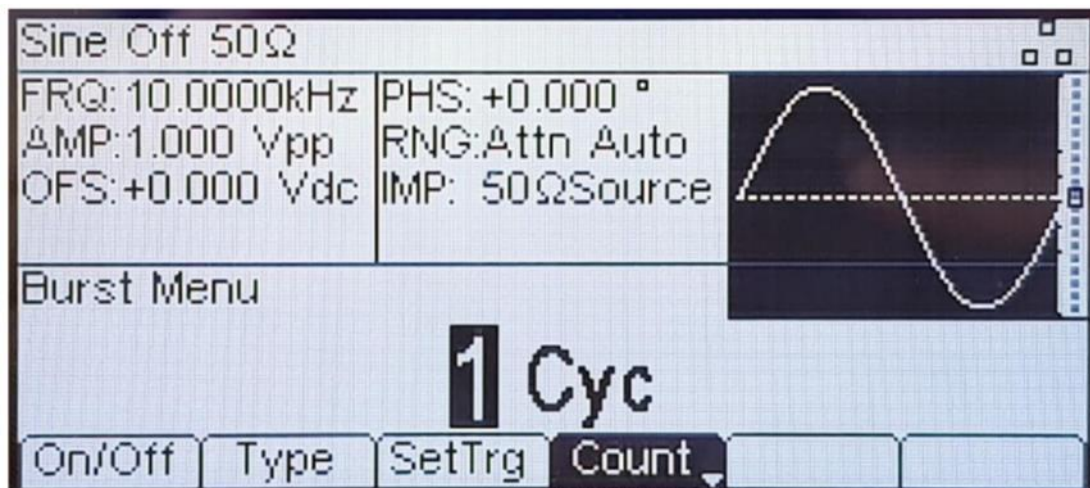
Εικόνα Π.1.3.2 Ρύθμιση της τάσης εξόδου της γεννήτριας

Στην πορεία ρυθμίζονται οι παράμετροι του κύματος από το πλήκτρο Arb/Function → Wave → Sine → Done, για την ημιτονοειδή μορφή και αντίστοιχα στο ίδιο μενού με την επιλογή Freq και πληκτρολόγηση της τιμής, ρυθμίζεται η συχνότητα. (Εικόνα Π.1.3.3).



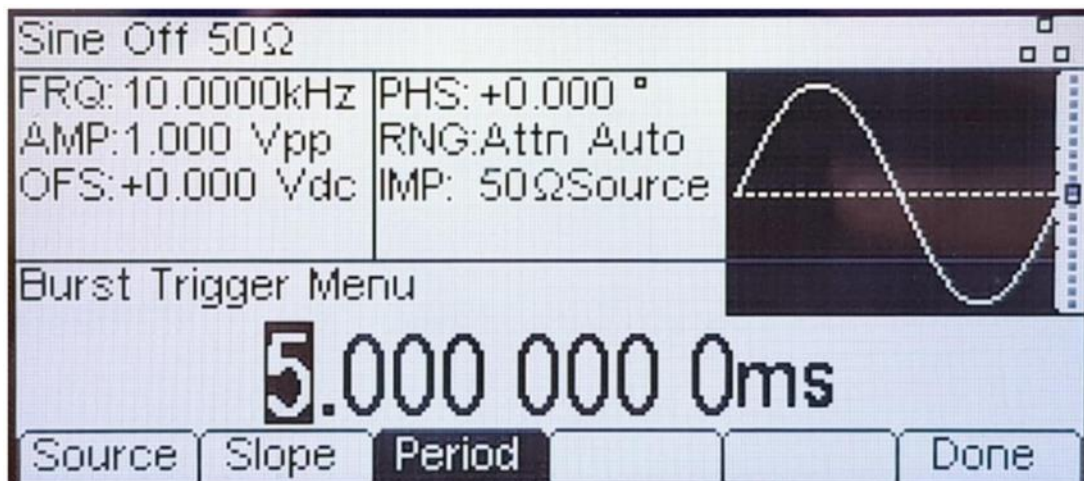
Εικόνα Π.1.3.3 Ρυθμίσεις παραμέτρων του κύματος

Αφού ρυθμιστούν και οι παράμετροι του κύματος, σειρά έχουν οι παράμετροι του παλμού. Αυτό γίνεται από το πλήκτρο Burst → On, όπου εφόσον το πλήκτρο έχει φωτιστεί, σημαίνει πως έχει διαμορφωθεί το κύμα σε παλμό. Επιπλέον, ρυθμίζεται το πλήθος των επαναλήψεων από την επιλογή Count. (Εικόνα Π.1.3.4).



Εικόνα Π.1.3.4 Ρύθμιση του αριθμού επαναλήψεων του πακέτου παλμών

Τέλος, από την επιλογή Type → Period ρυθμίζεται η κατάλληλη περίοδος. Ο χρόνος αυτός δεν έχει κάποια σχέση με τη συχνότητα του κύματος που αναφέρεται παραπάνω (Frequency), αλλά είναι η περίοδος επανάληψης του παλμού. (Εικόνα Π.1.3.5).



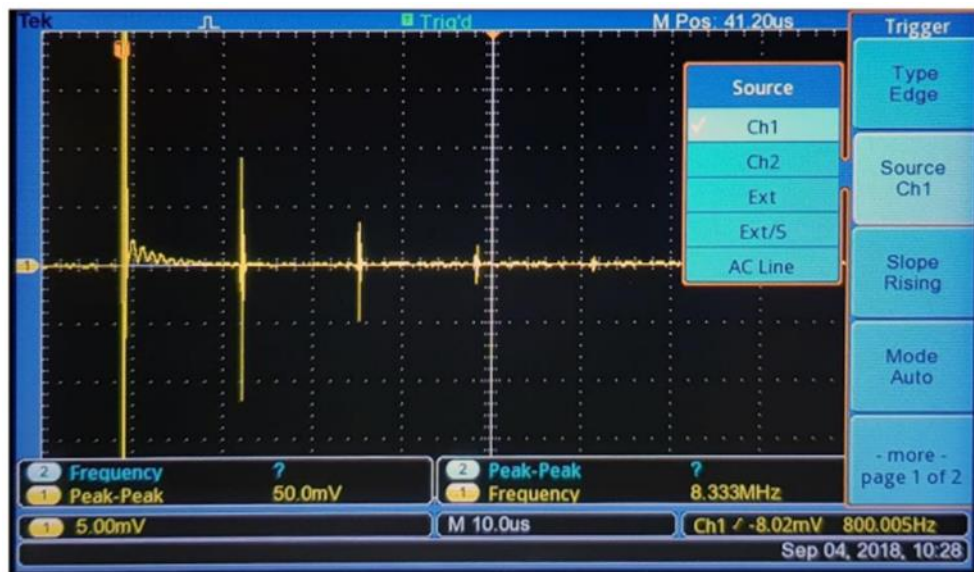
Εικόνα Π.1.3.5 Ρύθμιση των ιδιοτήτων του πακέτου παλμών όπως η περίοδος επανάληψης

Π.1.4 Ρυθμίσεις Παλμογράφου

Οι ρυθμίσεις στον παλμογράφο είναι απαραίτητες ώστε να βρεθεί το κατάλληλο σήμα, σε σωστή κλίμακα, χρόνο και τάση και το triggering (σκανδαλισμός) του σήματος. Λόγω της απόσβεσης που υφίσταται το κύμα εντός του υλικού, το τελικό σήμα που λαμβάνεται μετά τις ανακλάσεις είναι αρκετά εξασθενημένο σε σχέση με το αρχικό σήμα που δημιουργεί η γεννήτρια. Η κλίμακα της τάσης ρυθμίζεται στα μερικά mV/div, ώστε να απεικονίζονται επαρκώς τα σήματα που προέρχονται από τις ανακλάσεις στο δείγμα.

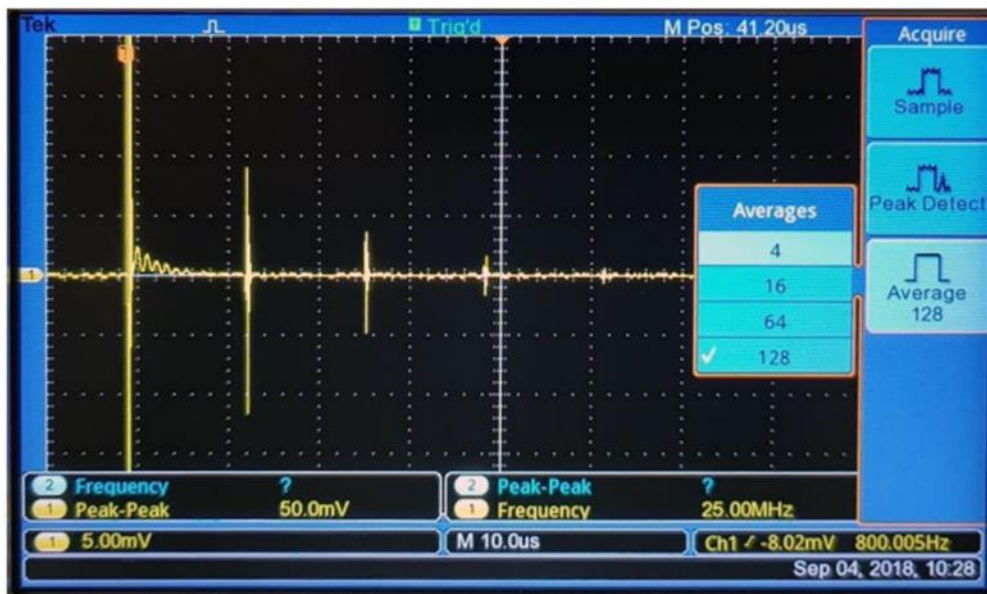
Την χρονική στιγμή $t=0$ απεικονίζεται το σήμα της πηγής, όμως σε περίπτωση που αυτό είναι δύσκολο να εντοπισθεί, επιτυγχάνεται με την λειτουργία Autoset. Από εκεί και πέρα είναι εύκολο σχετικά να βρεθούν τα σήματα των ανακλάσεων.

Σε περίπτωση που το σήμα που λαμβάνεται στον παλμογράφο δεν είναι ικανοποιητικό, δηλαδή δεν είναι σταθερό ή δεν είναι ισχυρό ή εμφανίζονται οι ανακλάσεις σε λάθος χρόνο, θα πρέπει να ρυθμιστεί το trigger του σήματος. Ως πηγή σκανδαλισμού ορίζεται το κανάλι που λαμβάνει το σήμα ή εναλλακτικά η εξωτερική σύνδεση σκανδαλισμού (Ext), η οποία επιτυγχάνεται συνδέοντας με ένα καλώδιο την έξοδο trigger της γεννήτρια και την είσοδο external trigger του παλμογράφου. Εφόσον γίνει η σύνδεση επιλέγεται η πηγή του triggering μέσω του πλήκτρου Menu → Trigger → Source → Ext. (Εικόνα Π.1.4.1) Στην οθόνη του παλμογράφου ρυθμίζεται το trigger level ώστε να βρεθεί το σήμα που αναμένεται, μέσω του περιστροφικού διακόπτη Level.



Εικόνα Π.1.4.1 Διαθέσιμες επιλογές σκανδαλισμού του σήματος

Επιπλέον, επιλέγεται ο μέγιστος αριθμός δειγματοληψίας (128) έτσι ώστε να αποθηκευτεί ως σήμα ο μέσος όρος των καταγραφών, να μειωθεί ο θόρυβος και το σήμα να παραμένει σταθερό. Η ρύθμιση του αριθμού γίνεται μέσω του πλήκτρου Acquire ενότητας Horizontal → Average → 128. (Εικόνα Π.1.4.2)



Εικόνα Π.1.4.2 Επιλογή του αριθμού δειγματοληψίας

Τέλος, πατώντας το κουμπί της αποθήκευσης, ο παλμογράφος αποθηκεύει σε ένα USB Flash Drive την καταγραφή της οθόνης, αλλά και ένα αρχείο για κάθε κανάλι που έχουμε ορίσει ως ενεργό.

Π.1.5 Καθαρισμός

Εφόσον η πειραματική διαδικασία φτάσει στο τέλος της και ληφθούν τα επιθυμητά αποτελέσματα, η κυψελίδα αδειάζει και καθαρίζεται εσωτερικά με νερό τριπλής απόσταξης και ακετόνη.

Τα πιεζοηλεκτρικά στοιχεία και το εξωτερικό μέρος της κυψελίδας, καθαρίζονται με ένα καθαρό και βρεγμένο πανί ώστε να μη στεγνώσει επάνω τους η ιατρική γέλη.

Π.2 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Πυκνότητας

Αρχικά παρασκευάζεται μικρός όγκος διαλύματος από το υπό εξέταση δείγμα, περίπου 2-3ml. Το πυκνόμετρο που χρησιμοποιήθηκε για την παρούσα εργασία (Εικόνα Π.2.1), έχει τη δυνατότητα σύνδεσης με σύστημα θερμοστάτησης από το πίσω μέρος του.



***Εικόνα Π.2.1** Η όψη της συσκευής μέτρησης πυκνότητας. Διακρίνονται οι διαθέσιμοι διακόπτες, η οθόνη μέτρησης και ο φωτιζόμενος θάλαμος μέτρησης του δείγματος*

Π.2.1 Εισαγωγή του δείγματος στο πυκνόμετρο

Στο δεξί μέρος της συσκευής υπάρχουν δύο οπές, η είσοδος και η έξοδος του δείγματος, όπου αποτελούν τις άκρες του εσωτερικού σωλήνα τύπου U. (Εικόνα Π.2.1.1) Η πλήρωση του σωλήνα γίνεται με τη βοήθεια πιπέτας από την είσοδο (άνω οπή) και κλειστή την έξοδο (κάτω οπή).

Κατά την πλήρωση του σωλήνα προτείνεται το άνοιγμα της λυχνίας της συσκευής (διακόπτης Light), ώστε να ελέγχεται η διαδικασία. Μετά την πλήρωση του σωλήνα τύπου U, θα πρέπει να απενεργοποιηθεί η λυχνία, καθώς το δείγμα θερμαίνεται και αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τη λήψη λανθασμένης μέτρησης.



Εικόνα Π.2.1.1 Δεξιά όψη του οργάνου. Στο δεξί μέρος αυτών βρίσκεται η έξοδος αέρα για τον καθαρισμό του εσωτερικού του σωλήνα

Π.2.2 Καταγραφή ένδειξης

Δίνονται μερικά λεπτά ώστε το δείγμα να έρθει σε θερμική ισορροπία με τη θερμοκρασία του λουτρού θερμοστάτησης. Στη συνέχεια καταγράφεται η ένδειξη από την οθόνη μέτρησης του οργάνου. Θα πρέπει να γίνει αντιληπτό πως η ένδειξη αυτή δεν αποτελεί την πυκνότητα, αλλά το «βάρος» του δείγματος W1, το οποίο χρησιμοποιείται για τον υπολογισμό της πυκνότητας.

Π.2.3 Καθαρισμός

Εφόσον έχουν καταγραφεί όλες οι επιθυμητές μετρήσεις, το όργανο καθαρίζεται σχολαστικά. Αρχικά, αφαιρείται το δείγμα από τη συσκευή ανοίγοντας την έξοδο (κάτω οπή) και συνδέοντας της είσοδο (άνω οπή) με την αντλία αέρα. Η αντλία αέρα λειτουργεί με τον διακόπτη Pump. Έτσι, η συσκευή στέλνει αέρα και το δείγμα αφαιρείται. Τέλος, ο σωλήνας εκπλένεται με νερό τριπλής απόσταξης και ακετόνη, με αντίστοιχη διαδικασία αυτής που αναφέρθηκε για την εισαγωγή του δείγματος.

Π.2.4 Υπολογισμός Πυκνότητας

Ο υπολογισμός της πυκνότητας του δείγματος γίνεται μέσω της σχέσης:

$$\rho_l = \frac{W_l^2 - W_a^2}{W_w^2 - W_a^2} (\rho_w - \rho_a) + \rho_a \quad (1)$$

όπου W_l : βάρος του υγρού δείγματος, W_w : βάρος του νερού και W_a : βάρος του αέρα.

Τα W_w και W_a μπορούν να ληφθούν πειραματικά με το πυκνόμετρο ή να υπολογισθούν μέσω των παρακάτω σχέσεων, όπου T είναι η αντίστοιχη θερμοκρασία του πειράματος.

$$W_a = -1,94283 T + 3,26449 \cdot 10^4 \quad (2)$$

$$W_w = -4,65068 \cdot 10^{-2} T^2 - 2,69663 T + 4,30630 \cdot 10^4 \quad (3)$$

Από τη σχέση (1) γίνεται αντιληπτό ότι πέρα από τα βάρη του αέρα και του νερού, είναι απαραίτητες και οι αντίστοιχες πυκνότητες τους. Οι πυκνότητες υπολογίζονται θεωρητικά σε gr/ml, για δεδομένη θερμοκρασία σε °C, μέσω των παρακάτω σχέσεων:

$$\rho_a = 0,001293 / (1 + 0,00367 T) \quad (4)$$

$$\rho_w = 1,30753 \cdot 10^{-8} T^3 - 5,44149 \cdot 10^{-6} T^2 - 6,00025 \cdot 10^{-6} T + 1,00039 \quad (5)$$

Π.3 Πρωτόκολλο Μετρήσεων Ιξώδους

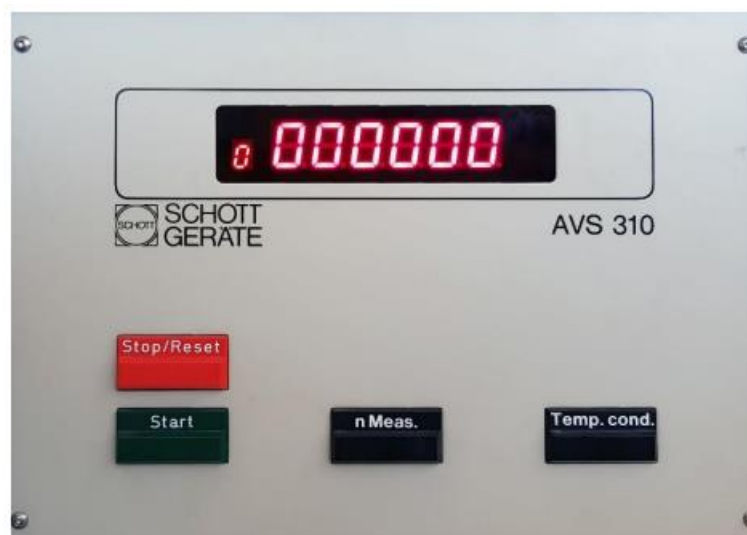
Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση του ιξώδους, όπως έχει αναφερθεί, είναι το αυτόματο ιξωδόμετρο Schott Geräte (AVS 310), το οποίο τοποθετείται μέσα σε υδατόλουτρο θερμοστάτησης και έχει τη δυνατότητα σύνδεσης με σύστημα ψύξης, ώστε η θερμοκρασία να παραμένει σταθερή καθ' όλη τη διάρκεια των μετρήσεων. (Εικόνα Π.3.1)



Εικόνα Π.3.1 Το σύστημα μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται η δεξαμενή υγρού θερμοστάτησης, ο θερμοστάτης και η βάση μέτρησης του ιξώδους. Η βάση συνδέεται με το τερματικό μέτρησης για την καταγραφή του χρόνου ροής.

Π.3.1 Ρυθμίσεις διάταξης

Αρχικά, πρέπει να ρυθμιστεί η επιθυμητή θερμοκρασία στο υδατόλουτρο θερμοστάτησης, αλλά και το ανοίξει το σύστημα ψύξης για τη σταθεροποίηση της μέχρι να ξεκινήσει η διαδικασία των μετρήσεων. Για τον έλεγχο της θερμοκρασίας καθ' όλη τη διάρκεια βυθίζεται θερμόμετρο στο υδατόλουτρο. Η βάση μέτρησης του ιξώδους, η οποία διαθέτει δύο αισθητήρες που συμβάλλουν στην καταγραφή του χρόνου, μαζί με τον επιλεγμένο σωλήνα τοποθετούνται στο εσωτερικό του υδατόλουτρου. Η ένδειξη του χρόνου που καταγράφεται, φαίνεται στο τερματικό που συνδέεται με τη βάση, μέσω καλωδίων μεταφοράς δεδομένων και διαθέτει κουμπί στο πίσω μέρος για την έναρξη του. (Εικόνα Π.3.1.1)



***Εικόνα Π.3.1.1** Η μπροστινή όψη του τερματικού αυτόματης μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται τα πλήκτρα Stop/Reset, Start, n Meas και Temp. cond.*

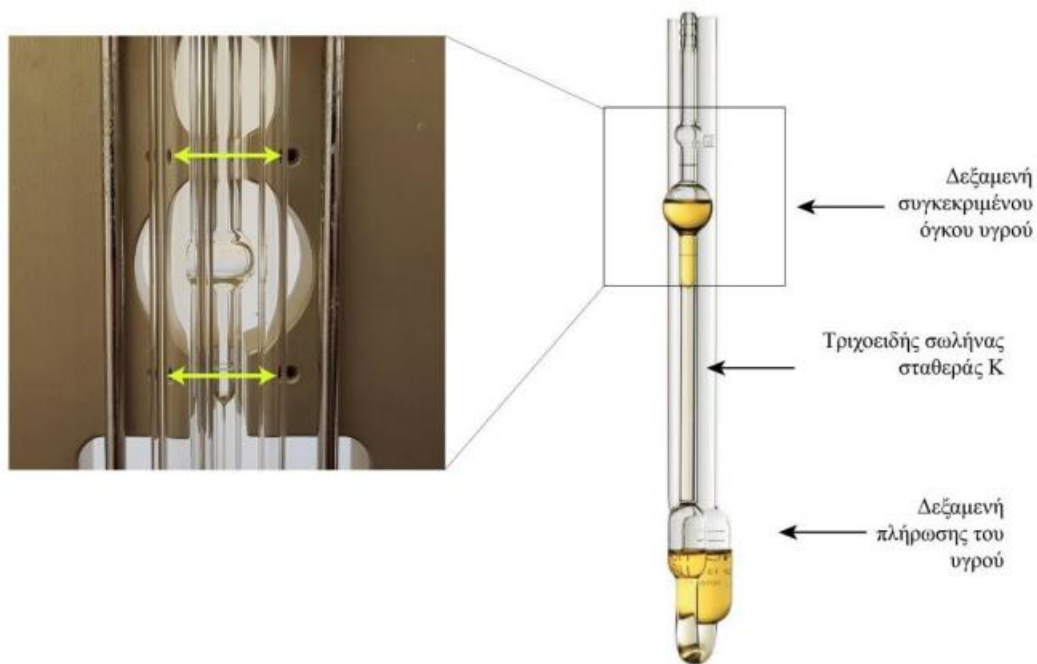
Π.3.2 Επιλογή του κατάλληλου σωλήνα

Η σωστή επιλογή του κατάλληλου σωλήνα είναι πολύ σημαντική, ώστε το ιξώδες να προσδιοριστεί με ακρίβεια. Κάθε ένας σωλήνας διαθέτει μια χαρακτηριστική σταθερά k και έχει συγκεκριμένη διάμετρο. Όσο μεγαλύτερη είναι η σταθερά k , τόσο μεγαλύτερη είναι και η διάμετρος του σωλήνα. Ανάλογα με το είδος του υγρού που μελετάται, επιλέγεται και η καταλληλότερη διάμετρος στον σωλήνα. Δηλαδή, πιο παχύρευστα υγρά απαιτούν σωλήνες με μεγαλύτερη διάμετρο, επομένως και μεγαλύτερη k .

Ο έλεγχος για την καταλληλότητα ενός σωλήνα γίνεται πειραματικά, μέσω της παρατήρησης του χρόνου ροής, όπου όσο μεγαλύτερη είναι διάμετρος του σωλήνα, τόσο πιο εύκολα θα ρέει το υγρό μέσα σε αυτόν, άρα τόσο χαμηλότεροι χρόνοι θα καταγραφούν. Ένας σωλήνας θεωρείται κατάλληλος όταν δίνει τιμές χρόνου στην περιοχή 120-180sec. Εάν ο καταγραφόμενος χρόνος δεν ξεπερνά τα 20sec, τότε η αλλαγή του σωλήνα με έναν μικρότερης σταθεράς k , κρίνεται απαραίτητη. Τέλος, η επιλογή ενός ακατάλληλου σωλήνα μπορεί να οδηγήσει σε πιθανή υπερχειλίση του υγρού.

Π.3.3 Πλήρωση του σωλήνα

Το υπό εξέταση δείγμα εισάγεται στη δεξαμενή πλήρωσης του σωλήνα με τη βοήθεια πιπέτας. Η ποσότητα υγρού που απαιτείται διαφέρει και σχετίζεται με τον τύπο του σωλήνα. Για κάθε σωλήνα υπάρχει σχετική ένδειξη πλήρωσης (άσπρη γραμμή). Ένας τυπικός σωλήνας μέτρησης ιξώδους παρουσιάζεται στην Εικόνα Π.3.3.1



Εικόνα Π.3.3.1 Ο σωλήνας μέτρησης ιξώδους. Διακρίνονται η δεξαμενή πλήρωσης του υγρού και η δεξαμενή από την οποία μετράται ο χρόνος ροής για συγκεκριμένο όγκο υγρού. Με βέλη παρουσιάζονται οι δύο φωτοανιχνευτές που είναι υπεύθυνοι για τη μέτρηση του χρόνου ροής.

Απαραίτητο είναι το δείγμα να παραμείνει στον σωλήνα για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα, ώστε να θερμοστατηθεί, πριν την καταγραφή των μετρήσεων. Συνηθέστερο χρονικό διάστημα είναι 15min για ένα υγρό συνολικού όγκου 15ml και 5min για ένα υγρό χωρητικότητας 3ml. Ο χρόνος αυτός μπορεί να μετρηθεί μέσω ενός εξωτερικού χρονομέτρου ή και να ορισθεί στο τερματικό μέσω του πλήκτρου Temp.cond.



Εικόνα Π.3.3.2 Σύνδεση του σωλήνα Ubbelohde με το αυτόματο σύστημα μέτρησης ιξώδους. Το κόκκινο σωληνάκι συνδέεται με το άκρο του σωλήνα που καταλήγει στη δεξαμενή πλήρωσης, ενώ το μαύρο με το άκρο που δεν οδηγεί στη δεξαμενή μέτρησης του υγρού. Το άκρο του σωλήνα με το δοχείο υγρού στο οποίο γίνεται η μέτρηση, αφήνεται χωρίς σύνδεση.

Όταν δεν εφαρμοστεί αρκετή πίεση στο υγρό, είναι αδύνατο να ανέβει προς τη δεξαμενή που πραγματοποιείται η καταγραφή χρόνου ή φαίνεται να παραμένει στάσιμο σε κάποιο σημείο του σωλήνα. Για την αντιμετώπιση αυτού του προβλήματος, χρησιμοποιείται το πλήκτρο Stop/Reset και το υγρό επιστρέφει στη δεξαμενή πλήρωσης. Πριν ξεκινήσει ξανά η μέτρηση, θα πρέπει να ελεγχθούν όλες οι συνδέσεις.

Π.3.4 Καταγραφή των μετρήσεων

Η καταγραφή του χρόνου ροής ξεκινάει αφού έχει σταθεροποιηθεί η θερμοκρασία στο υγρό. Αρχικά, ξεκινάει η εφαρμογή πίεσης με στόχο την πλήρωση της δεξαμενής συγκεκριμένου όγκου, πατώντας το πλήκτρο Start. Το υγρό φθάνει λίγο πριν το κενό άκρο του σωλήνα και η πίεση διακόπτεται αυτόματα. Σε περίπτωση που παρατηρηθεί άνοδος σχεδόν μέχρι το άκρο του σωλήνα θα πρέπει να πατηθεί το πλήκτρο Stop/Reset, ώστε να αποφευχθεί η υπερχειλίση του υγρού. Εφόσον το υγρό φτάσει στο μέγιστο ύψος, η πίεση διακόπτεται και ξεκινά να ρέει μη εξαναγκασμένα προς τη δεξαμενή πλήρωσης. Με αυτόν τον τρόπο, καταγράφεται ο χρόνος ροής που απαιτείται για να διασχίσει την απόσταση μεταξύ των δύο φωτοανιχνευτών, που βρίσκονται στη βάση. Μπορεί να πραγματοποιηθεί συγκεκριμένος αριθμός επαναλαμβανόμενων μετρήσεων, μέσω του πλήκτρου η Means. Τέλος, από τον χρόνο ροής που καταγράφεται υπολογίζεται το κινηματικό ιξώδες.

Π.3.5 Υπολογισμός Ιξώδους

Το κινηματικό ιξώδες ν (cm² /s) δίνεται από τη παρακάτω σχέση:

$$\nu = \kappa(t - \theta) * 10^{-2} \quad (6)$$

Όπου κ : η σταθερά του σωλήνα, t : ο χρόνος ροής που καταγράφεται από το αυτόματα όργανο μέτρησης ιξώδους και θ : μια διόρθωση ανάλογα με το σωλήνα και τον καταγραφόμενο χρόνο. Μέσω του κινηματικού ιξώδους μπορεί να προσδιοριστεί, σύμφωνα με την παρακάτω σχέση, το δυναμικό ιξώδες η (poise).

$$\eta = \rho \nu \quad (7)$$

Όπου ρ είναι η πυκνότητα του διαλύματος.

