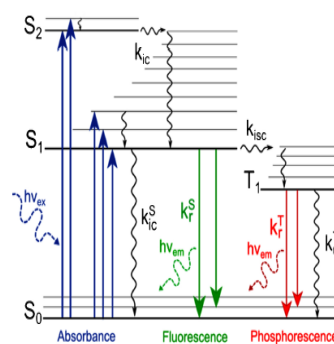
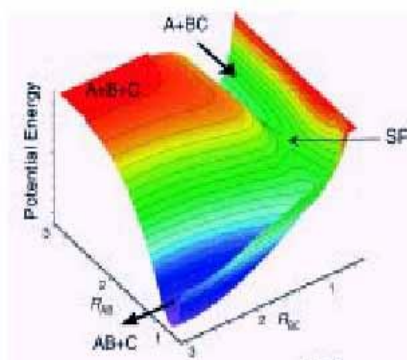


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΚΡΗΤΗΣ

ΤΜΗΜΑ ΧΗΜΕΙΑΣ

ΤΟΜΕΑΣ ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑΣ

Εργαστηριακές Ασκήσεις
Φυσικοχημείας



Κιτσόπουλος Θ. Ρίζος Α. Στρατηγάκης Ν.

Ηράκλειο 2018-2019

“I listen and I forget

I see and I remember

I do and I understand”

Κινέζικη παροιμία

“ Εκ πολλών της εμπειρίας εννοημάτων μία καθόλου γίνεται περί των ομοίων υπόληψις ...ότι η μεν εμπειρία των καθ’ έκαστον εστί γνώσις, η δε τέχνη των καθόλου .”

Από πολλά εμπειρικά συμπεράσματα προκύπτει η συνολική αντίληψη για τα όμοια πράγματα ...διότι η εμπειρία είναι μερική γνώση καθενός πράγματος, ενώ η τεχνική απαιτεί τη γνώση που διέπει το καθολικό.

Αριστοτέλης Μετά τα Φυσικά 918a

There is one way to knowledge: experiment. The rest is poetry.

Max Planck

ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Ο στόχος ενός εργαστηριακού εγχειριδίου είναι η πληρέστερη όσο το δυνατόν προετοιμασία των φοιτητών στις ασκήσεις που πρόκειται να εκτελέσουν στο χώρο του προπτυχιακού εργαστηρίου. Η παρούσα αναθεωρημένη έκδοση των αρχικών σημειώσεων εκτός από το να σταθεί οδηγός στην εκτέλεση των πειραμάτων, προσπαθεί επίσης να φέρει σε επαφή τους φοιτητές με θεωρητικά πεδία και θέματα τα οποία είναι απαραίτητα για την κατανόηση της πειραματικής διαδικασίας όσο και για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων που θα προκύψουν. Η διαδικασία προσδιορισμού του σφάλματος του ζητούμενου μεγέθους είναι απαραίτητη και αποτελεί κριτήριο αξιοπιστίας των αποτελεσμάτων. Ο τρόπος σύνταξης της αναφοράς, βοηθά τους φοιτητές να αναλύουν τα αποτελέσματά τους, να τα συγκρίνουν με αντίστοιχα της βιβλιογραφίας και να διατυπώνουν τα συμπεράσματά τους με σαφήνεια και ακρίβεια. Τα τεχνολογικά παραρτήματα, τέλος, που ενσωματώνονται στην ύλη αποτελούν χρήσιμο εφόδιο για την μετέπειτα αντιμετώπιση προβλημάτων στο χώρο του φυσικοχημικού εργαστηρίου.

Ως γενικές πηγές χρησιμοποιήθηκαν κυρίως τα εξής βιβλία:

1. Alvensleben L: *Experiment Literature Physics*, Phywe Gottingen. Schafer, Klunker, Schelenz, Meier : *Laboratory Experiments Chemistry* Phywe Gottingen. Garland C,
2. Nibler J., Shoemaker D, *Experiments in physical chemistry*, 7th Edition (McGraw-Hill, New York, 2003).
3. Moore, C.C. Davis, and M.A. Coplan, *Building scientific apparatus*, 2nd Edition (Addson-Wesley, New York, 1988).

Επί πλέον βιβλιογραφία δίδεται στο τέλος κάθε κεφαλαίου.

Σφάλματα και αβλεψίες βαρύνουν όπως είναι φυσικό τους συγγραφείς.

Μερικά πειράματα δεν θα είχαν ολοκληρωθεί χωρίς τις παρεμβάσεις και τη συντήρηση των συσκευών τόσο του ηλεκτρονικού Γιώργου Παπαδάκη όσο και των υαλουργών Χαραλάμπου Τσικαλά και Σπύρου Σκουραδάκη ΕΤΕΠ του τμήματος. Ευχαριστίες.

Ηράκλειο 2018, Ιούλιος

Θεοφάνης Ν. Κιτσόπουλος
Καθηγητής Φυσικοχημείας

Απόστολος Κ. Ρίζος
Καθηγητής Φυσικοχημείας

Νικόλαος Ε. Στρατηγάκης
Χημικός, Υπεύθυνος Εργαστηρίων Φυσικοχημείας.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

I. ΠΡΟΚΑΤΑΡΤΙΚΑ

Εισαγωγή

Ασφάλεια στο εργαστήριο Φυσικοχημείας

Κίνδυνοι από τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος-Κίνδυνοι από χημικές ουσίες-Εγκαύματα - Κίνδυνοι εκρήξεων και φωτιάς- Κίνδυνοι από τη χρήση ακτινοβολίας -Συσκευές ασφαλείας Γυάλινα όργανα εργαστηρίου Χειρισμός αερίων Ανάγνωση βερνιέρου

Καταγραφή πειραματικών δεδομένων-Απαιτήσεις εργαστηρίων- Απαιτούμενα της αναφοράς

Ανάλυση σφάλματος πειραματικών δεδομένων

Συστηματικά και τυχαία σφάλματα- Ακρίβεια μέτρησης και τιμής- Επεξεργασία τυχαίων σφαλμάτων- Σημαντικά ψηφία. Διάδοση σφάλματος στους υπολογισμούς. Μέθοδος των οριακών κλίσεων. Μέθοδος ελάχιστων τετραγώνων

II. ΚΥΚΛΟΣ Α

		σελ
A1	Τάση ατμών καθαρού υγρού	19
A2	Το φαινόμενο Joule Thomson	24
A3	Θερμοχωρητικότητα αερίων Προσδιορισμός C_p C_v και γ	36
A4	Ανύψωση του σημείου ζέσης	51
A5	Κατανομή ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann	58
A6	Πολωσιμετρία	67
A7	Διαθλασιμετρία	73

III. ΚΥΚΛΟΣ Β

		σελ
B8	Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας μετάλλων	84
B9	Προσδιορισμός θερμότητας διάλυσης άλατος	99
	Ηλεκτροχημεία εισαγωγή	107
B10	Προσδιορισμός σταθεράς Faraday	114
B11	Προσδιορισμός φορτίων και ηλεκτροχημικών ισοδυνάμων	118
B12	Προσδιορισμός δυναμικών διάχυσης Εξίσωση Nernst	121
B13	Προσδιορισμός ενέργειας ενεργοποίησης ιζώδους ροής	127
B14	Προσδιορισμός μοριακού βάρους πολυμερούς	133
B15	Ατομική φασματοσκοπία	142
B16	Φάσμα απορρόφησης χρωστικής	150
B17	Φάσματα δόνησης –περιστροφής διατομικών μορίων	157 157
B18	Σταθερά χημικής ισορροπίας κετόνης-ενόλης	165
B19	Πόλωση φωτός. Νόμος Malus Αρχές λειτουργίας laser Ηλίου-Νέου	172
B20	Γραμμομοριακή διάθλαση μίγματος	186
B21	Μερικός γραμμομοριακός όγκος	191
B22	Αγωγιμομετρία	197
B23	Αγωγιμομετρική μελέτη αντίδρασης εστεροποίησης	203
B24	Σημείο ζέσης διφασικού μίγματος	208

IV ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ

A1	Μηχανολογικό σχέδιο	196
A2	Τεχνολογία κενού	204
A3	Βιβλιογραφία	245

1. Εισαγωγή

Η *Φυσικοχημεία* εφαρμόζει τους νόμους της φυσικής για τη μελέτη των ιδιοτήτων των χημικών ουσιών. Ως κλάδος των φυσικών επιστημών αποτελείται από ένα *θεωρητικό* τμήμα το οποίο υποστηρίζεται από πειράματα και μεγαλώνει αδιάκοπα με την εκτέλεση νέων πειραμάτων. Για την κατανόηση επομένως, της φυσικοχημείας απαιτείται εξοικείωση με τα *πειραματικά θεμέλια* (τεχνικές) πάνω στα οποία βασίζονται οι νόμοι της θεωρίας. Γι αυτόν ακριβώς το λόγο μια σειρά διαλέξεων φυσικοχημείας είναι απαραίτητο να συνοδεύεται και από ένα εργαστηριακό πρόγραμμα.

Σκοπός του εργαστηρίου της Φυσικοχημείας είναι λοιπόν αφ ενός η άμεση πειραματική αναπαράσταση των φυσικών εννοιών που διαπραγματεύονται οι φοιτητές στις διαλέξεις, και αφ ετέρου η ανάπτυξη της ερευνητικής ικανότητας τους μέσα από πειράματα και μετρήσεις που οδηγούν σε πρωτότυπα και σημαντικά αποτελέσματα.

Εκτός από τη γενική γνώση των εργαστηριακών τεχνικών η δημιουργική έρευνα απαιτεί τη ικανότητα να εφαρμόζει κανείς δύο είδη διαφορετικών θεωριών:

(i) Μια καθαρά φαινομενολογική θεωρία στη οποία στηρίζεται ο σχεδιασμός και η εκτέλεση κάποια εξειδικευμένης πειραματικής μεθόδου, όσο και ο υπολογισμός της επιθυμητής ποσότητας από τα πειραματικά δεδομένα.

(ii) Μια θεμελιώδη θεωρία της φυσικοχημείας (π.χ. κβαντομηχανική, θερμοδυναμική, στατιστική μηχανική . . .) στην οποία στηρίζεται η ερμηνεία των αποτελεσμάτων και η σχέση τους με άλλα γνωστά αποτελέσματα.

2. Προετοιμασία του πειράματος

Η εργασία στο εργαστήριο Φυσικοχημείας γίνεται σε ομάδες. Κάθε ομάδα αποτελείται από δύο ή τρεις φοιτητές. Η συνεργασία αυτή, που επιβάλλεται για τη σωστή διεξαγωγή των ασκήσεων, συνεχίζεται μετά το πέρας του εργαστηρίου για την συγγραφή της τελικής αναφοράς και η συνεισφορά κάθε συνεργάτη πρέπει να είναι ισότιμη.

Για την επιτυχία του πειράματος χρειάζεται *προπαρασκευή*. Πριν ο φοιτητής φθάσει στο εργαστήριο για να εκτελέσει ένα πείραμα πρέπει να γνωρίζει καλά την αντίστοιχη θεωρία, τον τρόπο που θα στήσει τις συσκευές και την πειραματική διαδικασία που θα ακολουθήσει.

3. Συσκευές και χημικές ουσίες

Το εργαστήριο, εκτός από τα επί μέρους όργανα που χρησιμοποιούνται σε κάθε άσκηση περιλαμβάνει επίσης ζυγούς, στήλη απιονισμένου νερού, βαρόμετρο, θερμομικά σώματα και μια γραμμή εναλλασσόμενης ηλεκτρικής τάσεως 220 V. Η πειραματική εργασία απαιτεί σύνθετες και ακριβείς συσκευές. Πολλές από αυτές είναι φτιαγμένες μόνο για εκπαιδευτική χρήση και δεν μπορούν να αντικατασταθούν εύκολα.

Κάθε ομάδα είναι απόλυτα υπεύθυνη για τη συσκευή του πειράματος την οποία χρεώνεται και πρέπει να επιθεωρεί προσεκτικά πριν αρχίσει το πείραμα.

4. Ασφάλεια στο εργαστήριο Φυσικοχημείας

Η πειραματική εργασία υπόκειται σε διάφορους κινδύνους τους οποίους κάθε φοιτητής πρέπει να λαμβάνει υπ' όψιν του και να προφυλάσσεται. Ειδικότερα:

4.1 Κίνδυνοι από τη χρήση ηλεκτρικού ρεύματος

Προσοχή στις συνδέσεις του ρεύματος μεταξύ των συσκευών και του τροφοδοτικού ή του βολτάμετρου. *Οι ακροδέκτες ενός τροφοδοτικού ή ηλεκτρικής γραμμής ποτέ δεν συνδέονται άμεσα μεταξύ τους!* Παρεμβάλλετε πάντα μια αντίσταση ή άλλη συσκευή που να ρυθμίζει το ρεύμα που κυκλοφορεί στο κύκλωμα ώστε αυτό να μην υπερβεί τα όρια ασφάλειας.

4.2 Κίνδυνοι από χημικές ουσίες

Η έκθεση σε κινδύνους που προέρχονται από χημικές ουσίες στο εργαστηριακό περιβάλλον είναι ένα θέμα μείζονος σημασίας και πολύ μεγάλης προσοχής. Είναι αδύνατον να επιτευχθεί μηδενικός κίνδυνος έκθεσης κατά την διάρκεια μιας εργασίας σε οποιοδήποτε εργαστηριακό χώρο. *Υποχρέωση επομένως κάθε εργαζόμενου σε τέτοιο περιβάλλον, φοιτητή, ερευνητή ή μεταπτυχιακού είναι η γνώση των κινδύνων από τις χημικές ουσίες και η λήψη κατάλληλων προφυλάξεων για τον περιορισμό των κινδύνων τόσο για την δική του προστασία καθώς και των συνεργατών του.* Δεν πρέπει να συγχέεται η προσοχή και η λήψη προστατευτικών μέτρων με τον φόβο για κάθε χημικό αντιδραστήριο ανεξαιρέτα, υποχρεωτική όμως είναι η γνώση της δράσης κάθε αντιδραστήριου που χρησιμοποιείται.

Οι κίνδυνοι από τη χρήση χημικών ουσιών είναι πολλοί και ποικίλοι. Κάθε χημική ουσία θεωρείται ότι προκαλεί δηλητηρίαση εφ' όσον ληφθεί από το στόμα ή αναπνευστεί. Αντιδράσεις που περιλαμβάνουν συνεπώς τοξικούς ή εύφλεκτους ατμούς συνεπώς πρέπει να διεξάγονται στον *απαγωγό*. Δηλητηριώδη και ύποπτα διαλύματα δεν πρέπει ποτέ να αναρροφούνται με το στόμα: χρησιμοποιούνται τα ειδικά ροιρ αναρρόφησης. Λαμβάνονται προφυλάξεις ώστε να μην εκτίθενται μέλη του σώματος όσο το δυνατόν, φοράμε ρόμπα, ενώ αποφεύγουμε τα κοντά παντελόνια ή τα πέδιλα και πιάνουμε τα μαλλιά μας..

Ο υδράργυρος πρέπει να παραμένει σε καλά βιδωμένα δοχεία. Αν χυθεί κάτω ή συμβεί ατύχημα με κάποιο όργανο (θερμόμετρο ή μανόμετρο κλπ) ο υδράργυρος συλλέγεται προσεκτικά με τριχοειδή σωλήνα και τον εξουδετερώνεται με στοιχειακό θείο. Η επαφή μας με τις χημικές ουσίες γενικά πρέπει να είναι όσο το δυνατόν πιο σύντομη. Δεν πρέπει να αφήνονται ανοικτά πώματα σε τα φιάλες μπουκάλια ούτε να εγκαταλείπουμε τα αντιδραστήρια ανοικτά.

Η χρόνια έκθεση σε ορισμένες χημικές ουσίες, έστω και σε μικρές συγκεντρώσεις, έχει βρεθεί ότι αυξάνει τη πιθανότητα δημιουργίας καρκίνου. Αυτά τα χημικά ονομάζονται καρκινογόνα και η χρήση τους για τους σκοπούς του εργαστηρίου αυτού είναι όσο το δυνατόν ελάχιστη.

4.3 Εγκαύματα

Ισχυρά οξέα και βάσεις μπορεί να προκαλέσουν όταν πέσουν στο δέρμα μας εγκαύματα. *Εάν πέσει στο δέρμα μας ισχυρό οξύ ή βάση, πλένουμε αμέσως η την εκτεθειμένη περιοχή του δέρματος εκπλύνεται προσεκτικά με άφθονο κρύο νερό. Εάν ο ερεθισμός δεν υποχωρήσει, επιβάλλεται η προσφυγή σε ιατρική βοήθεια.*

Ειδική φροντίδα πρέπει να λαμβάνεται για την προστασία των ματιών μας. Η προστατευτικών γυαλιών είναι απολύτως απαραίτητη. Ισχυρά αλκάλια μπορεί να προκαλέσουν μόνιμη βλάβη στον κερατοειδή χιτώνα του ματιού. Η άμεση χρήση του λουτρού για τα μάτια που βρίσκεται στο διάδρομο της πτέρυγας, η πολύ καλή πλύση του προσβλημένου οφθαλμού με νερό και η προσφυγή σε ιατρική βοήθεια είναι οι ενέργειες που συνίστανται σε τέτοια περίπτωση.

4.4 Κίνδυνοι εκρήξεων και φωτιάς

Κάθε χημική ουσία με χαμηλή τάση ατμών χαρακτηρίζεται ως *εύφλεκτο* και θεωρείται ότι μπορεί να προκαλέσει φωτιά. Στα πειράματα με υδρογόνο και άλλα εύφλεκτα αέρια απομακρύνονται όλες οι γυμνές φλόγες και ελαχιστοποιείται η πιθανότητα δημιουργίας σπινθήρα από εφαρμογή ηλεκτρικής τάσης. Αντί της χρήσης ανοικτής φλόγας η θέρμανση των διαλυμάτων γίνεται σε μανδύες ή υδατόλουτρα.

Το κάπνισμα στο εργαστήριο και γενικά σε όλο το κτίριο, απαγορεύεται αυστηρά.

Τα γυαλιά ασφαλείας προστατεύουν ικανοποιητικά επίσης σε περίπτωση έκρηξης. Οι φοιτητές πρέπει να γνωρίζουν επίσης τη θέση και τη χρήση των πυροσβεστήρων καθώς και της πηγής νερού. Για τη περίπτωση φωτιάς σε ρούχα ή χαρτιά χρησιμοποιούμε μόνο νερό. Για τη περίπτωση σοβαρών εγκαυμάτων δεν χρησιμοποιούμε αλοιφές αλλά καταφεύγουμε σε ιατρική βοήθεια.

4.5 Κίνδυνοι από τη χρήση ακτινοβολίας

Η υπεριώδης ακτινοβολία από μια λάμπα Υδραργύρου βλάπτει τα μάτια και μπορεί να προκαλέσει καταρράκτη. Η υπερβολική έκθεση του δέρματος σε αυτήν πρέπει να αποφεύγεται. Μια δέσμη laser (*Light Amplification of Stimulated Emission Radiation*), ακόμα και χαμηλής ισχύος, που εισέρχεται στο μάτι μπορεί να προκαλέσει καταστροφή του αμφιβληστροειδούς του οφθαλμού. Τα Οι πηγές φωτός laser ταξινομούνται σε κατηγορίες ανάλογα με την ένταση της εξερχόμενης ακτινοβολίας από την κατηγορία 1 όπου το ανοιγοκλείσιμο του βλεφάρου του ματιού είναι αρκετό για προστασία έως την κατηγορία 4 όπου ακόμα και οι έμμεσες ανακλάσεις είναι επικίνδυνες.

4.6 Συσκευές ασφάλειας-Προφυλάξεις

1. *Γυαλιά ασφαλείας*: υποχρεωτικά πάντοτε σαν προφύλαξη από κινδύνους έκρηξης, φωτιάς, πιτσιλίσματος υγρών, ιπτάμενων θραυσμάτων κλπ...
2. *Απαγωγός*: η προπαρασκευή και ο χειρισμός των χημικών ουσιών όπως οξέα, βάσεις, διαλύτες και τοξικών ουσιών πρέπει να γίνεται στο χώρο αυτό. Για την περίπτωση πυκνών οξέων πρέπει να χρησιμοποιούνται γάντια.
3. Η θέση του φαρμακείου, των πυροσβεστήρων, των ντους και των ντους για τα μάτια πρέπει να είναι γνωστή και η χρήση τους κτήμα κάθε ασκούμενου φοιτητή. Σε περίπτωση ατυχήματος αναφέρετε αμέσως στο υπεύθυνο προσωπικό για τη λήψη μέτρων.

4.7.Διάθεση αποβλήτων

Όλα τα απόβλητα του εργαστηρίου συγκεντρώνονται σε κατάλληλα δοχεία και ακολουθείται το σύνηθες πρωτόκολλο για την απομάκρυνση τους.

5. Γυάλινα όργανα εργαστηρίου

5.1. Ογκομετρικές φιάλες

Οι ογκομετρικές φιάλες χρησιμοποιούνται στο εργαστήριο για την παρασκευή διαλυμάτων γνωστού τελικού όγκου με ακρίβεια (accuracy) και επαναληψιμότητα (precision). Κατασκευάζονται συνήθως από βοριοπυριτικό γυαλί υψηλής χημικής και θερμικής αντοχής και οπτικής ποιότητας και είναι βαθμονομημένες ώστε να περιέχουν ένα συγκεκριμένο όγκο υγρού, στους 20°C όταν η βάση του μηνίσκου του φθάσει τη χαραγή. Οι ογκομετρικές φιάλες ταξινομούνται σε είναι δυο ειδών ανάλογα με τον τρόπο βαθμονόμησης τους Α ή Β που ταυτίζεται με TC (*To Contain*, περιέχω) ή TD (*To Deliver*, μεταφέρω). Η αβεβαιότητα των φιαλών είναι συνάρτηση του τρόπου βαθμονόμησης με τις τύπου Α να είναι ακριβέστερες. Η επίδραση της θερμοκρασίας είναι σημαντική διότι τόσο το υγρό όσο και το γυαλί αυξάνονται σε όγκο όσο η θερμοκρασία ανεβαίνει και γι αυτό δεν πρέπει να στεγνώνονται σε φούρνο.

5.2. Παρασκευή διαλύματος

Η προζυγισμένη ποσότητα στερεού με τη βοήθεια γυάλινου χωνιού κατάλληλης διαμέτρου προστίθεται στην ογκομετρική φιάλη. Ο λαιμός της ογκομετρικής φιάλης και το χωνί ξεπλένονται με ικανοποιητική ποσότητα διαλύτη. Προστίθεται περίπου ο μισός όγκος διαλύτη, η φιάλη πωματίζεται και αναδεύεται δυνατά ώστε να επιτευχθεί η διάλυση του στερεού. Όταν το στερεό διαλυθεί πλήρως προστίθεται ακόμα διαλύτης έως 2 cm περίπου κάτω από τη χαραγή της φιάλης αφήνεται η υγρή φάση να στραγγίσει κάτω από τις πλευρές, αναδεύεται και προστίθεται η τελική ποσότητα διαλύτη με πιπέττα Pasteur ώστε το κοίλο του μηνίσκου να φθάσει μέχρι τη χαραγή της φιάλης (το μάτι μας πρέπει να είναι στο ίδιο ύψος με τον δείκτη της φιάλης). Αναδεύουμε κι άλλο ώστε να επιτύχουμε πλήρη ανάμιξη.

5.3 Σιφώνια ή πιπέττες

Τα σιφώνια χρησιμοποιούνται για τη λήψη συγκεκριμένων ποσοτήτων υγρών. Τα σιφώνια πλήρωσης έχουν βαθμονομηθεί ώστε να συμπληρώνονται με μια σταθερή ποσότητα υγρού. Τα σιφώνια μέτρησης ή πιπέττες είναι βαθμονομημένα ώστε να δίνουν μεταβλητούς όγκους υγρών όπως υπολογίζεται από τη διαφορά των ενδείξεων πριν και μετά τη πλήρωση. Τα σιφώνια πλήρωσης παρέχουν γενικά μεγαλύτερη ακρίβεια. Είναι βαθμονομημένα Β ή TD. Για τη χρήση σιφωνίων και πιπετών χρησιμοποιούμε τα ειδικά poir (Εικόνα 1.5.3.1). Πιέζοντας στη θέση Α δημιουργείται υποπίεση στην ελαστική φούσκα. Πιέζοντας τον διακόπτη S αργά, ανεβάζουμε την επιθυμητή ποσότητα υγρού μέχρι τη χαραγή (βάση του μηνίσκου). Εν συνεχεία με το Ε διώχνουμε την ποσότητα του υγρού. Η πιπέττα πρέπει να κρατείται με ελαφρά απόκλιση ως προς τη κατακόρυφο (περίπου 35°) και τη άκρη της να ακουμπά στα τοιχώματα του δοχείου. Η τελευταία σταγόνα δεν παραλαμβάνεται.

Όταν η εργασία τελειώσει οι πιπέττες και τα σιφώνια ξεπλένονται με απιονισμένο νερό και τοποθετούνται σε δοχείο με απορρυπαντικό. Ποτέ δεν εγκαταλείπονται διαλύματα μέσα στην πιπέττα διότι ξεραίνονται και η αφαίρεση τους γίνεται πολύ δύσκολη.



Εικόνα 1.5.3.1 Poir και P-rump για λήψη όγκων υγρών με σιφώνια.

6. Χειρισμός αερίων

Πολλές φορές στο εργαστήριο χρησιμοποιούνται αέρια όπως π.χ. υδρογόνο, οξυγόνο, ήλιο, αργό, και διοξείδιο του άνθρακα τα οποία αγοράζονται από το εμπόριο σε σιδηροφιάλες ποικίλης χωρητικότητας και τύπου. Κάθε φιάλη φθάνει στο εργαστήριο με προστατευτικό πάμα το οποίο αφαιρείται μόνο όταν η φιάλη ασφαλιστεί στον τοίχο. Οι φιάλες αερίων πρέπει να είναι πάντοτε δεμένες με αλυσίδα για να προστατεύονται από τυχόν ανατροπή τους, τα αποτελέσματα της οποίας μπορεί να έχουν πολύ σοβαρές συνέπειες (π.χ. βίαιη διαφυγή του αερίου ή ακόμα και έκρηξη της φιάλης).

Στην κορυφή της φιάλης βρίσκεται μια βαλβίδα και ένας βιδωτός σφιγκτήρας εξόδου. Η μορφή του σφιγκτήρα εξόδου διαφέρει για τις διάφορες κατηγορίες αερίων. έτσι π.χ., όλα τα εύφλεκτα αέρια φέρουν αριστερόστροφους σφιγκτήρες, ενώ καυστικά αέρια φέρουν μια περιμετρική εγκοπή στο παξιμάδι του σφιγκτήρα. Στις περισσότερες εργασίες με αέρια είναι απαραίτητος ένας μειωτήρας (ρυθμιστής πίεσης), μιας και οι πιέσεις των αερίων στις φιάλες είναι πολύ μεγαλύτερες από αυτές που απαιτούνται στις εφαρμογές.

5.1 Μειωτήρας Πίεσης (pressureregulator)

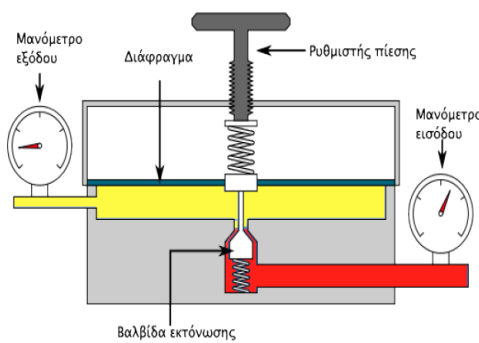
Ο μειωτήρας περιλαμβάνει ένα μετρητή της πίεσης της φιάλης (μανόμετρο υψηλής πίεσης), ένα μετρητή της πίεσης εξόδου (μανόμετρο χαμηλής πίεσης) και μια ρυθμιστική βαλβίδα. Η βαλβίδα αυτή αποτελείται από ένα εύκαμπτο διάφραγμα το οποίο μέσω μιας βελόνας, διαχωρίζει τον χώρο της φιάλης από τον χώρο της εξόδου (βλ σχήμα 1.6.1). Στη θέση

ισορροπίας, δεν υπάρχει διέλευση αερίου μεταξύ των δύο αυτών χώρων. Εφαρμόζοντας πίεση μέσω ενός ελατηρίου στο διάφραγμα, επιτρέπουμε διέλευση αερίου από το χώρο της φιάλης στο χώρο της εξόδου επιτρέπουμε διέλευση αερίου από το χώρο της φιάλης στο χώρο της εξόδου. Όταν η πίεση στο χώρο της εξόδου γίνει ίση με την πίεση που ασκεί το ελατήριο στο διάφραγμα, η βελόνα επανέρχεται στη θέση ισορροπίας και η διέλευση αερίου παύει και πάλι. Όσο μεγαλύτερη είναι η πίεση του ελατηρίου, τόσο μεγαλύτερη είναι και η πίεση του αερίου στην έξοδο.

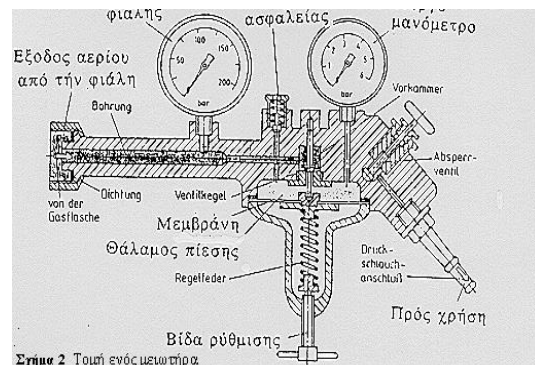
Για μη-τοξικά και μη-καυστικά αέρια, ο μειωτήρας στερεώνεται στον κύλινδρο με επαφή μετάλλου-με-μέταλλο και βιδώνεται γερά με κλειδί. Η στεγανότητα του δοκιμάζεται με άνοιγμα και κλείσιμο της βαλβίδας της φιάλης και με παρακολούθηση του μετρητή υψηλής πίεσης του μειωτήρα (έχοντας βέβαια την βαλβίδα εξόδου του μειωτήρα κλειστή). Δεν πρέπει να συνδέεται ποτέ μια φιάλη αερίου σε ένα σύστημα το οποίο δεν έχει σχεδιαστεί για να αντέχει σε υψηλές πιέσεις. Τα περισσότερα αέρια υφίστανται ψύξη σύμφωνα με το φαινόμενο Joule-Thomson όταν εκτονώνονται σε ένα ρυθμιστή ή μειωτήρα. Εάν το αέριο πρέπει να κρατηθεί σε σταθερή θερμοκρασία διέρχεται προηγουμένως από ένα σπειροειδή σωλήνα που είναι βυθισμένος σε χώρο σταθερής θερμοκρασίας.

Η καθαρότητα του περιεχομένου των φιαλών είναι συνήθως ικανοποιητική. Εκφράζεται με τεχνικούς όρους σε εννιάρια (πχ πέντε εννιάρια είναι 99,999%) Αν επιζητείται καθαρότερο αέριο πχ για το Υδρογόνο χρησιμοποιείται καταλυτικός καθαρισμός με παλλάδιο για να σχηματιστεί νερό από τις προσμίξεις οξυγόνου, το οποίο αφαιρείται στη συνέχεια με διέλευση του αερίου μέσα από σωλήνα που περιέχει ξηραντικό. Οι υδρατμοί είναι άλλη πρόσμιξη που μπορούν να αφαιρεθούν μετά από έρασμα του αερίου από ένα σωλήνα σχήματος U ο οποίος είναι γεμάτος με κατάλληλο ξηραντικό. Παραδείγματα ξηραντικών είναι το άνυδρο υπερχλωρικό μαγνήσιο, το άνυδρο θειικό ασβέστιο, ή τα ενεργοποιημένα μοριακά κόσκινα, τα οποία μπορούν να αναγεννηθούν σε φούρνο 225 °C.

Οι κεντρική βάνα της φιαλών των αερίων κλείνονται στο τέλος των πειραμάτων.



Σχήμα 1.6.1 Τομή ενός μειωτήρα



Σχήμα 2 Τομή ενός μειωτήρα

7. Ανάγνωση παχυμέτρου ή διαστημόμετρου με βερνιέρο

Όταν χρησιμοποιούμε για μετρήσεις μήκους ένα κοινό χάρακα που η μικρότερη υποδιαίρεση του είναι 1 mm η καλύτερη προσέγγιση στη μέτρηση ενός μήκους που μπορούμε να κάνουμε είναι 0,5-0,3 mm από την εκτίμηση του κλάσματος της μικρότερης υποδιαίρεσης της κλίμακας. Αν χρειάζεται να μετρηθεί το κλάσμα της υποδιαίρεσης με μεγαλύτερη ακρίβεια τότε χρησιμοποιείται ένα παχύμετρο ή διαστημόμετρο με βερνιέρο.

Ο βερνιέρος είναι μια μικρή κλίμακα που ολισθαίνει κατά μήκος της κύριας κλίμακας και φέρει κατάλληλες υποδιαίρεσεις ώστε η απόσταση μεταξύ n χαραγών τού βερνιέρου να ισούται με $n-1$ υποδιαίρεσεις της κύριας κλίμακας. Εάν η υποδιαίρεση της κύριας κλίμακας είναι A , και ο βερνιέρος υποδιαιρεί την A n -φορές, τότε η υποδιαίρεση της κλίμακας του

βερνιέρου B δίδεται από τον τύπο: $(n-1)A=nB \Rightarrow B=A-A/n$. Κάθε υποδιαίρεση επομένως του βερνιέρου είναι μικρότερη κατά τον παράγοντα A/n . Η διαφορά αυτή ($1/n$) μεταξύ των δύο υποδιαίρεσεων των κλιμάκων ονομάζεται *σταθερά του βερνιέρου* και εκφράζει το μικρότερο μήκος που μπορεί να μετρήσει το όργανο αυτό.

7.2 Διαστημόμετρο ή παχύμετρο

Έχει δύο κλίμακες μία σταθερή, που έχει υποδιαιρεθεί σε cm ή mm, και μία κινητή, τη κλίμακα του βερνιέρου. Για τη μέτρηση ενός μήκους εφαρμόζουμε το αντικείμενο μεταξύ των μεγάλων σιαγόνων μετακινώντας την κλίμακα. Το ζευγάρι των μικρών σιαγόνων χρησιμεύει για να μετρούμε τη εσωτερική διάμετρο ενός σωλήνα, το πάχος μιας τομής κ.λ.π.

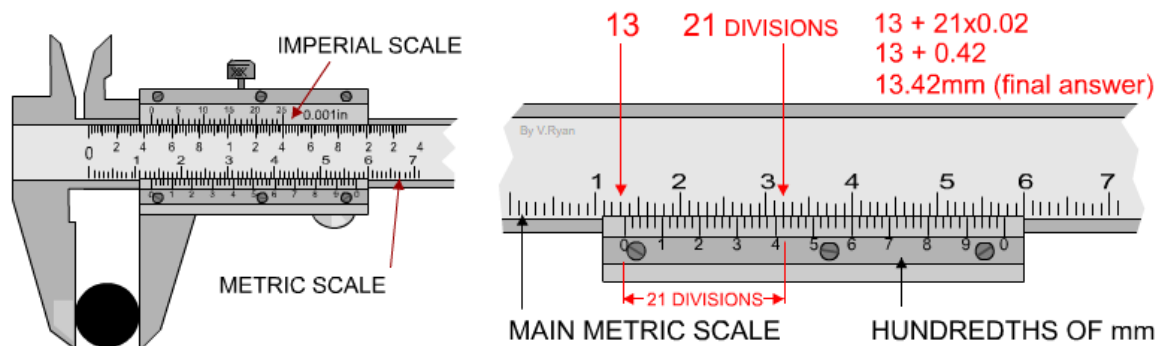
Μέτρηση μήκους με διαστημόμετρο

Στο παράδειγμα του σχήματος 1.7.1 όπου 50 υποδιαίρεσεις της κλίμακας βερνιέρου αντιστοιχούν σε 49 υποδιαίρεσεις της βασικής κλίμακας η σταθερά του βερνιέρου δηλαδή η ελάχιστη υποδιαίρεση του συγκεκριμένου διαστημομετρου είναι $1/50 = 0,02\text{mm}$.

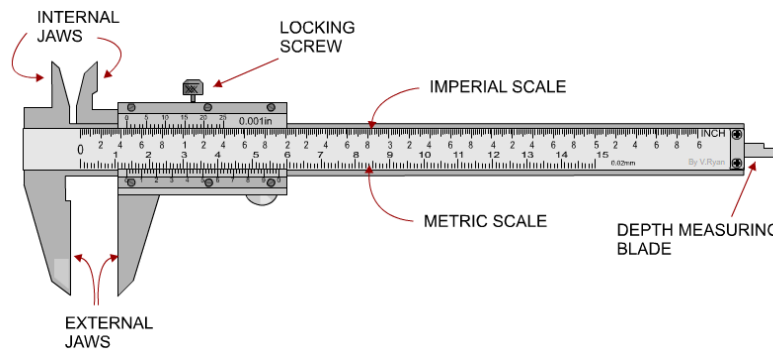
Για να μετρήσουμε το μήκος ενός σώματος τοποθετούμε το προς μέτρηση αντικείμενο μεταξύ των σιαγόνων του βερνιέρου. Για να διαβάσουμε τη μέτρηση βρίσκουμε τη ελάχιστη ακέραια τιμή της κύριας κλίμακας πριν από την αρχή της κλίμακας του βερνιέρου (δηλ. την χαραγή μηδέν 0), και κατόπιν προσδιορίζουμε ποια χαραγή του βερνιέρου συμπίπτει απολύτως με οποιαδήποτε χαραγή της κύριας κλίμακας. Στο παράδειγμα του σχήματος 3, το αποτέλεσμα είναι 13.42mm.

Αν φέρουμε τις σιαγόνες A και B σε επαφή πρέπει η χαραγή 0 του βερνιέρου να συμπίπτει με τη χαραγή 0 της κύριας κλίμακας. Αν αυτό δεν συμβαίνει τότε ο βερνιέρος παρουσιάζει συστηματικό σφάλμα και οι μετρήσεις του οργάνου αυτού πρέπει να διορθώνονται κατάλληλα.

Η κλίμακα του βερνιέρου βρίσκεται εφαρμογές επίσης σαν εξάρτημα των αναλογικών αναλυτικών ζυγών, κλιμάκων γωνιομέτρου, πολωσιμέτρου και άλλων οργάνων.



Σχήμα 1.7.1 Ανάγνωση 13mm στην κύρια κλίμακα και 42 στον βερνιέρο. Το ζητούμενο μήκος ισούται με 13,42 mm.



Σχήμα 1.7.2 Διαστημόμετρο (Παχύμετρο). Διακρίνονται οι εσωτερικές (κάτω και οι εσωτερικές σιαγόνες του οργάνου, η βίδα που ασφαλίζει την ένδειξη της κλίμακας και η ο βερνιέρος.

8. Καταγραφή των πειραματικών δεδομένων

Η έννοια της επιστημονικής αλήθειας συνδέεται με τη ικανότητα πολλών ερευνητών να επαναλάβουν το ίδιο πείραμα. Πρότυπη πρακτική λοιπόν για την ερευνητική διαδικασία είναι η καταγραφή οτιδήποτε σχετικού με το πείραμα, όπως δεδομένα, υπολογισμών, παρατηρήσεις, σχόλια, βιβλιογραφικές αναφορές, γραφικές παραστάσεις, κλπ σ ένα *δεμένο τετράδιο (όχι σπινάλ)* με αριθμημένες σελίδες και χοντρά εξώφυλλα

Το εργαστηριακό βιβλίο (*the Lab-Book*) είναι ο ουσιαστικότερος σύνδεσμος ανάμεσα στο εργαστήριο και στον υπόλοιπο κόσμο και η πλέον έγκυρη αναφορά για ότι συνέβη στο εργαστήριο. Δεν χρησιμεύει μόνο ως πηγή άντλησης δεδομένων για τις αναφορές και τις δημοσιεύσεις, αλλά αποτελεί επίσης και ένα μόνιμο αρχείο το οποίο διατηρείται για περίοδο πολλών ετών. Η σημασία της τήρησης αυτού του βιβλίου αυξάνεται επί πλέον με την πάροδο του χρόνου, διότι λεπτομέρειες που την ημέρα του πειράματος ενδεχομένως να φαίνονται ασήμαντες μπορεί να αποκτήσουν σημασία μετά από πολύ καιρό και να μας δώσουν κλειδιά για την ερμηνεία των πειραματικών δεδομένων.

. Αν το τετράδιο αυτό έχει και κάθετες ρίγες διευκολύνεται η εγγραφή των αριθμών με μορφή πινάκων και πρόχειρων γραφικών παραστάσεων. Το τετράδιο αυτό θα πρέπει να περιλαμβάνει όλες του πειράματος, ότι παρατηρήσεις έχουν γίνει κατά την παραμονή στο εργαστήριο και γενικά ότι θα χρειαζόταν κάποιος άλλος για να επαναλάβει το πείραμα κάτω από τις ίδιες συνθήκες. Όλες οι μετρήσεις καταγράφονται την στιγμή που πραγματοποιούνται *κατ' ευθείαν με μελάνι (όχι μολύβι)*. Όταν οι συνεργάτες δεν μπορούν να γράφουν ταυτόχρονα, σημειώνει ο ένας και μεταφέρονται τα δεδομένα αργότερα εντός του εργαστηριακού χρόνου. *Δεν γράφουμε ποτέ σε αποκόμματα χαρτιού με σκοπό να τα περάσουμε αργότερα.* Εάν πρέπει να διορθωθεί μια καταγραφή διαγράφεται με μια γραμμή (/) είτε με ένα (X). *Δεν χρησιμοποιείται διορθωτικό ούτε η εγγραφή μουτζουρώνεται!* Εάν καταστραφεί μια εγγραφή από απρόβλεπτο συμβάν διαγράφουμε την εγγραφή αυτή και αναφέρουμε τις περιστάσεις υπό τις οποίες συνέβη. *Ποτέ δεν σχίζουμε σελίδες από το εργαστηριακό βιβλίο, ενώ τηρούμε επίσης αντίγραφο με carbon το οποίο αφήνεται στο εργαστήριο έτσι ώστε να υπάρχει και ένα δεύτερο αρχείο ασφαλείας.* Δεν παραλείπεται χώρος για να τον χρησιμοποιηθεί αργότερα. Γράφουμε συνέχεια, στη σειρά, με καθαρά και ευανάγνωστα γράμματα, κατάλληλες επικεφαλίδες, μικρές και πλήρεις προτάσεις. Όταν αρχίζουμε καινούριο πείραμα το καταγράφουμε στο πίνακα περιεχομένων που δημιουργούμε στη αρχή του τετραδίου.

Τα απαιτούμενα στοιχεία του lab-book είναι τα ακόλουθα:

1. Επικεφαλίδα στη οποία αναφέρονται το όνομα σας, τα ονόματα των συνεργατών, το θέμα της άσκησης και η ημερομηνία εκτέλεσης του πειράματος.

2. Εισαγωγή του πειράματος και κάποιες βασικές θεωρητικές εξισώσεις που θα χρησιμεύσουν για να ταξινομηθούν τα πειραματικά αποτελέσματα. Περιγραφή του θέματος του πειράματος.

3. Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας (εκτεταμένη) δίνοντας έμφαση στις παραλλαγές από το αναλυτικό πρωτόκολλο που περιγράφεται στον εργαστηριακό οδηγό. Απαραίτητη είναι η σχεδίαση της συσκευής του πειράματος ή της συνδεσμολογίας. Για κάθε όργανο που χρησιμοποιείται καταγράφεται η εταιρία προέλευσης και ο σειριακός αριθμός. Για κάθε χημική ουσία που χρησιμοποιείται το όνομά της, το χημικό της τύπο, τον κωδικό της, την καθαρότητα και τη συγκέντρωσή της προκειμένου για διαλύματα.

4. Πίνακες δεδομένων όπως λήφθηκαν από τα όργανα. Χρησιμοποιούνται πλήρεις επικεφαλίδες. Οι εγγραφές των αριθμών πρέπει να συνοδεύονται από τις κατάλληλες μονάδες και αβεβαιότητες. Σε πολλές περιπτώσεις καταγράφεται και η θερμοκρασία, η ατμοσφαιρική πίεση ή η σχετική υγρασία του εργαστηρίου.

5. Στοιχεία τα οποία προέρχονται από μετρήσεις οργάνων π. χ. φάσματα, συρράπτονται ή επικολλούνται στο εργαστηριακό βιβλίο.

6. Τέλος καταγράφονται οι παρατηρήσεις που έγιναν κατά τη διάρκεια της πειραματικής διαδικασίας, τα σχόλια των συνεργατών, οι ερωτήσεις που προέκυψαν από την εκτέλεση του πειράματος, υποδείξεις για βιβλιογραφική έρευνα κλπ

9. Απαιτήσεις του εργαστηρίου Φυσικοχημείας

Οι φοιτητές θα χωριστούν σε ομάδες σε τακτή προθεσμία η οποία τηρείται αυστηρά.. Παράλληλα με το εργαστήριο είναι υποχρεωμένοι να παρακολουθούν και το σεμινάριο που δίνεται κάθε εβδομάδα από τον επιστημονικό υπεύθυνο του Εργαστηρίου. Σε αυτήν γίνεται περιγραφή των πειραμάτων και εμβάθυνση της θεωρίας. Εάν θεωρηθεί απαραίτητο να δοθούν tests ή προφορικές παρουσιάσεις ο βαθμός της εξέτασης αυτής αποτελεί μέρος της τελικής επίδοσης.

Επιπλέον υποχρεώσεις των φοιτητών είναι:

1. Η τήρηση του τετραδίου εργαστηρίου κατά την διάρκεια των πειραμάτων με τον τρόπο που καθορίστηκε στην προηγούμενη παράγραφο.
2. Το βιβλίο θα υπογράφεται από τους βοηθούς ή τον υπεύθυνο του εργαστηρίου, αμέσως μετά το πέρας κάθε πειράματος.
3. Ακριβές αντίγραφο των μετρήσεων (με carbon) θα παραδίδεται στο τέλος κάθε εργαστηρίου.
4. Τα βιβλία θα παραδοθούν στο τέλος των ασκήσεων και θα βαθμολογηθούν.
5. Κατά τη διάρκεια των πειραμάτων όλοι οι φοιτητές πρέπει να φορούν ποδιά και γυαλιά. Πρέπει επίσης να λαμβάνουν όλα τα απαραίτητα μέτρα ασφαλείας. Πρέπει να γνωρίζουν τους κινδύνους από τη χρήση χημικών ουσιών και να προφυλάσσονται από αυτούς.
6. Οι φοιτητές πρέπει να είναι εξοικειωμένοι με τη χρήση των κοινών αναλυτικών συσκευών και τρόπων καλού χειρισμού των οργάνων όπως συμβαίνει σε κάθε εργαστηριακό περιβάλλον. Πρέπει να συμπεριφέρονται στα όργανα του εργαστηρίου με προσοχή και σύμφωνα με τους κανόνες καλής συμπεριφοράς των εργαστηριακών συσκευών.
7. Ο πάγκος εργασίας, τα σκεύη, και τα όργανα πρέπει να διατηρούνται καθαρά σε όλη τη διάρκεια της εργασίας. Δεν εγκαταλείπονται άπλυτα γυαλικά ή όργανα στους πάγκους εργασίας.
8. Απαγορεύεται αυστηρώς το κάπνισμα, το φαγητό και το ποτό στο χώρο μέσα και στο διάδρομο του εργαστηρίου.

10. Αναφορές πειραμάτων

Ένα πείραμα ολοκληρώνεται μόνο όταν έχει δημοσιευτεί κάποια σχετική εργασία στη βιβλιογραφία υπό μορφή άρθρου. Έτσι οι φοιτητές πρέπει να εξοικειωθούν με την σύνταξη ενός επιστημονικού κειμένου το οποίο θα περιλαμβάνει όλα τα σχετικά με το πείραμα. Μια εργαστηριακή αναφορά είναι ένα τέτοιο κείμενο που παρουσιάζει πληροφορίες με τη μορφή λέξεων, διαγραμμάτων, εικόνων, πινάκων και μαθηματικών εξισώσεων με κατάλληλη μορφοποίηση και επιλογή γλώσσας και ύφους. Πρέπει πρώτα απ όλα να είναι καλογραμμένη ώστε να διαβάζεται εύκολα, να ακολουθείται μια λογική σειρά, να μην υπάρχουν αντινομίες μεταξύ των τμημάτων της, να δίνεται η αίσθηση της συνέχειας, της συνέπειας των επιχειρημάτων, να είναι πλήρης ως προς την εμφάνιση των αριθμητικών δεδομένων και αποτελεσμάτων με τα κατάλληλες μονάδες, τα σωστά σημαντικά ψηφία και την στρογγυλοποίηση του σφάλματος και της αριθμητικής τιμής. Συνιστάται η συνεργασία όλων των συνεργατών για τη διαμόρφωση του τελικού κειμένου.

Η γλώσσα της αναφοράς πρέπει να είναι απλή, η σύνταξη της παθητική, οι δράσεις περιγράφονται σε τρίτο πρόσωπο για να τονίζεται η προτεραιότητα του αντικείμενου και οι

χρόνοι παρελθόντες εφ' όσον οι ενέργειες που περιγράφονται έχουν ολοκληρωθεί στο παρελθόν.

Οι απαιτούμενες προϋποθέσεις των αναφορών είναι:

1. Η αναφορά σας πρέπει να είναι πρωτότυπη. Διαβάζετε τις πηγές σας και κατόπιν προσπαθήστε να εκφράσετε το περιεχόμενο με τον δικό σας τρόπο. Η λογοκλοπή παραβιάζει την ακαδημαϊκή ηθική. **Απαγορεύεται αυστηρότατα κάθε μορφής αντιγραφή.** Δεν αντιγράφονται λοιπόν τμήματα ή παράγραφοι από δημοσιευμένα άρθρα, βιβλία και αναφορές άλλων ομάδων του ίδιου ή προηγούμενων ετών. Οποιαδήποτε ένδειξη αντιγραφής σε αναφορά ισοδυναμεί αυτόματα με μηδενισμό της ομάδας. Εάν επαναληφθεί συνεπάγεται αποκλεισμό της ομάδας από το εργαστήριο..

2. Οι αναφορές θα γίνονται δεκτές μόνο εντός του χρονικού περιθωρίου. Για τη σύνταξή τους θα χρησιμοποιείται ηλεκτρονικός υπολογιστής με επεξεργαστή κειμένου, ενώ για τα διαγράμματα θα χρησιμοποιείται λογιστικό φύλλο. Οι σελίδες της αναφοράς πρέπει να είναι *αριθμημένες και καλά πιασμένες με συρραπτικό ή δεμένες*, διαφορετικά δεν θα γίνονται δεκτές.

10.1 Τα απαιτούμενα μέρη της αναφοράς

1. Μια εισαγωγική παράγραφος με τις πληροφορίες:

ΤΙΤΛΟΣ:

Όνοματεπώνυμο: A.M.

Συνεργάτες :

Ημερομηνία: (πότε γράφτηκε η αναφορά)

Συνεισφορά κάθε μέλους συγκεκριμένα καθήκοντα και γενική αποτίμηση

2. Περίληψη (Abstract): Εντός μιας παραγράφου συνοψίζονται τα κύρια σημεία της αναφοράς, οι στόχοι, τα πειραματικά αποτελέσματα και για ποιο λόγο είναι σημαντικά.. Κάθε αποτέλεσμα ενσωματώνεται στη ροή του κειμένου.

3. Εισαγωγή : Σύντομη αναφορά στο αντικείμενο του πειράματος, το σκοπό και τις βασικές αρχές που στηρίζεται η μέτρηση της συγκεκριμένης ιδιότητας..

4. Πειραματικό Μέρος: Τα δυο μέρη της πειραματικής διαδικασίας είναι τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν και η πειραματική διαδικασία που ακολουθήθηκε.

Εδώ προγράφεται η συνδεσμολογία και αποτυπώνεται σε τμηματικό διάγραμμα(block diagram) ή διάγραμμα ροής όπως καταγράφηκε στο εργαστηριακό τετράδιο(Lab-book). Όλα τα σχήματα πρέπει να σχολιάζονται και να αριθμούνται με ετικέτα κάτω από το διάγραμμα ώστε να εξηγούν πλήρως την πειραματική διάταξη. Μην δίνετε περισσότερα σχήματα από όσα χρειάζονται.

Αναφέρεται λεπτομερής περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας, οι οδηγίες που ακολουθήθηκαν, ο αριθμός των επαναλήψεων, οι συνθήκες κάτω από τις οποίες έγινε το πείραμα, τυχόν αλλαγές ή απόκλιση από τη πορεία που περιγράφηκε στο εγχειρίδιο πρέπει να αναφέρονται λεπτομερώς.

3. Αποτελέσματα: Παρουσιάζονται τα πειραματικά δεδομένα υπό μορφή πινάκων με τις αβεβαιότητες και τις μονάδες. Σχόλια χρειάζονται μόνο για την επεξήγηση των δεδομένων που παρουσιάζονται. Ο τίτλος ενός πίνακα αναφέρεται πάνω από τον πίνακα και αριθμείται.

4. Υπολογισμοί: Εδώ δίδεται ένα αριθμητικό παράδειγμα από κάθε στάδιο υπολογισμού της επιθυμητής ποσότητας από τα πειραματικά δεδομένα καθώς και κάθε ενδιάμεσος πίνακας που μεσολαβεί για τον προσδιορισμό των τελικών αποτελεσμάτων. Παρουσιάζονται

επιπλέον οι αποδείξεις όλων των εξισώσεων που χρησιμοποιούνται στους υπολογισμούς ή δίδεται τεκμηριωμένη αναφορά στη βιβλιογραφία. Οι εξισώσεις πρέπει να είναι αριθμημένες, ενώ όλα τα σύμβολα να εξηγούνται όταν παρουσιάζονται για πρώτη φορά. Τα διαγράμματα που απαιτούνται περιλαμβάνονται κι αυτά στο στάδιο των υπολογισμών. Τα διαγράμματα πρέπει να είναι αριθμημένα, με κατάλληλες επικεφαλίδες και μονάδες στους άξονες και να φαίνονται τα εξαγόμενα που προκύπτουν από αυτά. Στο υπόλοιπο κείμενο αναφέρονται με τον αριθμό τους.

5. Ανάλυση σφάλματος: Κάθε μέτρηση που γίνεται στο εργαστήριο επειδή είναι σύγκριση ενός συνεχούς μεγέθους με μια ασυνεχή κλίμακα υπόκειται σε σφάλματα τόσο τυχαία όσο και συστηματικά. Εφ' όσον η τελική τιμή του μεγέθους προκύπτει από μαθηματικό τύπο ή από στοιχεία διαγραμμάτων όπως η κλίση ή η τομή, το σφάλμα αυτό μεταδίδεται σε κάθε πράξη και έτσι είναι μέρος κάθε αποτέλεσμα που προκύπτει από το πείραμα. Σκοπός του μέρους αυτού αποτελεί ο προσδιορισμός του σφάλματος στο τελικό αποτέλεσμα για το οποίο η σχετική θεωρία αναπτύσσεται στο επόμενο κεφαλαίο.

6. Ανάλυση-Συζήτηση των αποτελεσμάτων: Στο τμήμα αυτό της αναφοράς παρουσιάζονται και σχολιάζονται τα αποτελέσματα. Ένας συνοπτικός πίνακας είναι χρήσιμος αφού δίνονται πολλά αποτελέσματα από διαφορετικές πηγές μαζί. Γίνεται σύγκριση μεταξύ των πειραματικών αποτελεσμάτων, αποδεκτών τιμών και θεωρητικών προβλέψεων. Σχολιάζεται η συμφωνία ή η απόκλιση του αποτελέσματος από τις αποδεκτές τιμές. Συγκρίνονται τα αποτελέσματα με αυτά άλλων ερευνητών. Αναλύονται τα συστηματικά ή στατιστικά σφάλματα (βλέπε συνέχεια), ερμηνεύονται οι πηγές τους, και προτείνονται βελτιώσεις ή εναλλακτικές πειραματικές μέθοδοι. Αναφέρονται επίσης η σημασία και οι εφαρμογές, οι συνέπειες τους, η χρησιμότητα τους στην κατανόηση άλλων φαινομένων. Άλλα θέματα που μπορούν να συζητηθούν στο μέρος αυτό της αναφοράς είναι η καταλληλότητα της μεθόδου σε σχέση με άλλες μεθόδους, οι εφαρμογές της μεθόδου για τη μελέτη άλλων θεμάτων κλπ

7. Βιβλιογραφία: Αναφορά στις πηγές στοιχείων που χρησιμοποιήθηκαν στη σύνταξη της αναφοράς. Αναφέρονται οι συγγραφείς, ο τίτλος περιοδικού ή βιβλίου, ο εκδοτικός οίκος όταν πρόκειται για βιβλίο, ο τόμος, η σελίδα και το έτος π.χ. Οι βιβλιογραφικές αναφορές δεν θεωρούνται πλήρεις εάν δεν είναι αριθμημένες ενώ επισημαίνονται στο σώμα του κειμένου με αγκύλες. [1], [2]. Προσέξτε τα σημεία που είναι τυπωμένα με πλάγια γράμματα και έντονα γράμματα..

Παραδείγματα παράθεσης βιβλιογραφίας

Για βιβλίο: I.C.J. Savant, Jr., *Fundamental of Laplace Transform* (McGraw-Hill, New York, 1987).

Για περιοδικό 2_ W.R. Gentry and C.F. Giese, *Rev. Sci. Instr.* **49**, 595 (1978).

5. ΑΝΑΛΥΣΗ ΣΦΑΛΜΑΤΟΣ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΩΝ ΔΕΔΟΜΕΝΩΝ

Ο τελικός σκοπός κάθε πειράματος είναι η λήψη ενός ή περισσότερων αριθμητικών αποτελέσματα. Μεταξύ του σταδίου των αριθμητικών δεδομένων όπως λήφθηκαν από το εργαστήριο και των τελικών αποτελεσμάτων μεσολαβεί μια σειρά από διαδικασιών υπολογισμών. Η εργασία όμως δεν τελειώνει με τον προσδιορισμό του τελικού αποτελέσματος, διότι το σημαντικότερο τμήμα της είναι ο προσδιορισμός της *αβεβαιότητας* στην οποία υπόκειται το αποτέλεσμα αυτό. Κάθε μετρήσιμη ποσότητα εμπεριέχει *a priori* ένα ποσοστό λάθους το οποίο ονομάζουμε *σφάλμα* ή *αβεβαιότητα*, και ενώ πολλές φορές η ακριβής φύση αυτού του σφάλματος δεν είναι γνωστή, ο στόχος μας είναι να προσδιοριστεί το υψηλότερο επιτρεπτό ποσοστό του σφάλματος.

Η αριθμητική τιμή ενός μεγέθους είναι μικρής αξίας όταν δεν συνοδεύεται από περιγραφή της αβεβαιότητάς του. Για παράδειγμα, ας υποθέσουμε ότι έχουμε μια τιμή μεγέθους που έχει προκύψει πειραματικά και θέλουμε να την συγκρίνουμε με την τιμή που προβλέπεται από μια θεωρία (*θεωρητική τιμή*). Εάν υπάρχει συμφωνία, είναι μήπως τυχαίο γεγονός; Εάν δεν έχουμε συμφωνία, βρίσκεται άραγε η απόκλιση έξω από τα όρια του πειραματικού σφάλματος; Η διαδικασία του προσδιορισμού της αβεβαιότητας περιλαμβάνει γνώση της ακρίβειας των οργάνων που χρησιμοποιούνται, ανάλυση της πειραματικής μεθόδου, εκτίμηση της εσωτερικής αβεβαιότητας των πειραματικών δεδομένων, και τελικά μια μελέτη του πως οι αβεβαιότητες ή τα σφάλματα επηρεάζουν το τελικό αποτέλεσμα που υπολογίστηκε.

5.1 Συστηματικά και τυχαία σφάλματα

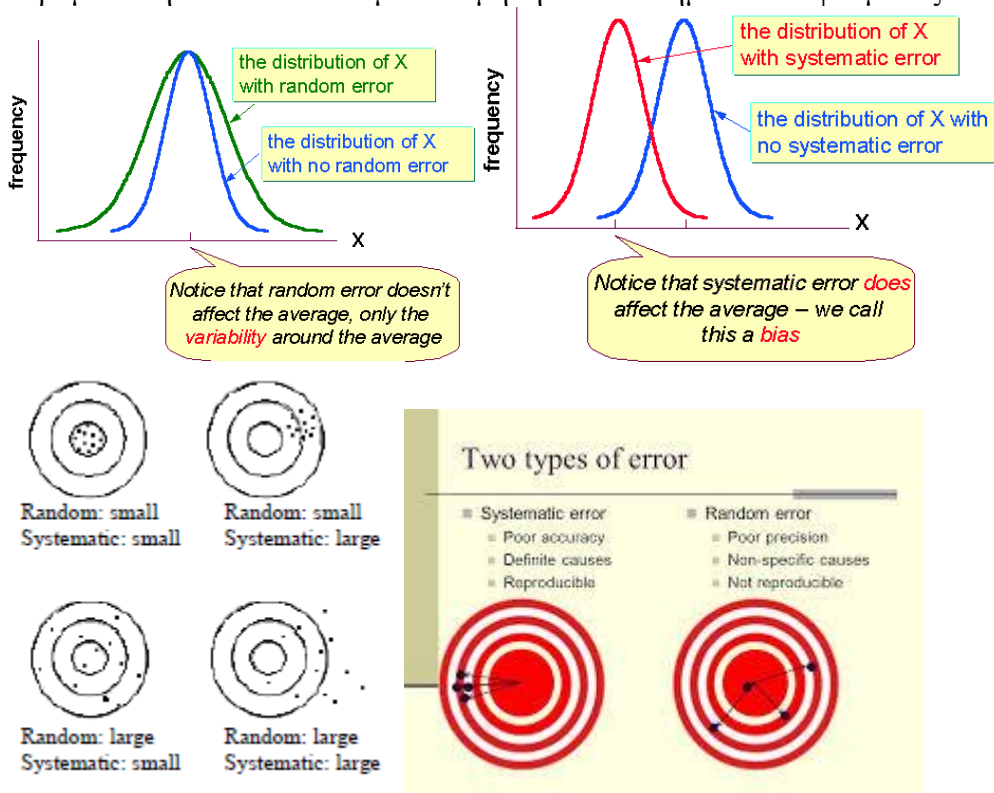
Οι μετρήσεις ενός φυσικού μεγέθους με ένα όργανο διαρκούς ανάγνωσης (*αναλογικό*) υπόκεινται σε σφάλμα το οποίο προέρχεται από την αδυναμία του παρατηρητή να διακρίνει μικρές διαφορές μεταξύ των ενδείξεων του οργάνου. Στις αναγνώσεις που γίνονται με ένα *ψηφιακό* όργανο μέσω ενός μετατροπέα του σήματος από αναλογικό σε ψηφιακό (A/D converter) το σφάλμα αντίστοιχα προέρχεται από τη στρογγυλοποίηση στο τελευταίο ψηφίο. Κάθε ανεξάρτητη ανάγνωση τιμής διαφέρει λοιπόν από τις άλλες κατά μικρά *τυχαία* ποσά τα οποία ονομάζονται *τυχαία σφάλματα*. Τα σφάλματα αυτά προκύπτουν σαν συνέπεια των ατελειών του πειράματος, των αισθήσεων μας, μεταβολών των εξωτερικών συνθηκών που υποτίθεται ότι παραμένουν σταθερές κ.λ.π. Όταν λοιπόν μια μέτρηση επαναλαμβάνεται, το αποτέλεσμα που λαμβάνεται δεν είναι ακριβώς το ίδιο, ακόμη και όταν όλες οι παράμετροι διατηρούνται ίδιες. Το τυχαίο σφάλματα κάποιας ποσότητας μπορεί να μειωθεί εάν πραγματοποιηθούν πολλές μετρήσεις και ληφθεί ο *Μέσος όρος τους*.

Η τελική τιμή ενός μεγέθους υπόκειται επίσης και σε άλλου είδους σφάλματα τα οποία οφείλονται είτε στο όργανο, ή στην πειραματική διαδικασία ή ακόμα και στον παρατηρητή και μπορούν να επηρεάζουν κατά όμοιο τρόπο όλες τις μετρήσεις. Αυτού του είδους τα σφάλματα ονομάζονται *συστηματικά σφάλματα*. Τέτοια παραδείγματα συστηματικών σφαλμάτων είναι σφάλματα ρύθμισης ή μηδενισμού της κλίμακας ενός οργάνου, υψηλός θόρυβος στην απορρόφηση υποστρώματος (*base line*) κατά την καταγραφή ενός φάσματος ή χρωματογραφήματος, διαρροή υλικού στην οποία στηρίχτηκαν μετρήσεις π.χ. αερίου, ατελείς αντιδράσεις της θεωρούμενης ποσότητας στην οποία στηρίχτηκαν κάποιες μετρήσεις, π.χ. μερική αντίδραση στο θερμοδόμετρο, ατελής ξήρανση ιζήματος που ζυγίζεται, ή απώλειες θερμότητας ή ηλεκτρικού ρεύματος, ή τέλος και σφάλματα τα οποία οφείλονται στον πειραματιστή (π.χ. παράλλαξη, αργοπορία χρόνου καταγραφής, μεροληπτικές εκτιμήσεις στην ερμηνεία των μετρούμενων ποσοτήτων κλπ). Άλλες πηγές συστηματικού σφάλματος είναι οι προσεγγίσεις που γίνονται στις θεωρητικές εξισώσεις. Τα συστηματικά σφάλματα δίνουν αποκλίσεις πάντα θετικές ή πάντα αρνητικές, είναι δύσκολο να εντοπιστούν –ένα σφάλμα τέτοιο που όμως μπορεί να διορθωθεί εντοπιστεί εύκολα είναι σφάλμα μηδενισμού κλίμακας-, μετά από κατάλληλη βαθμονόμηση των συσκευών ή της διαδικασίας ή αντιπαράβολής της πειραματικής διαδικασίας με άλλη.

5.2 Ακρίβεια μέτρησης και τιμής

Η ακρίβεια μέτρησης (*precision*) ενός αριθμητικού αποτελέσματος έχει να κάνει με την επαναληψιμότητα της όταν μετρείται με το ίδιο όργανο και επομένως είναι μια έκφραση της αβεβαιότητας η οποία οφείλεται σε *τυχαία σφάλματα*. Η ακρίβεια τιμής (*accuracy*) ενός αποτελέσματος είναι μια έκφραση της *συνολικής αβεβαιότητας* συμπεριλαμβανόμενου και του συστηματικού σφάλματος. Οι όροι αυτοί μπορούν να χρησιμοποιηθούν και να χαρακτηρίσουν τόσο τα όργανα και τις τεχνικές, όσο και τα αριθμητικά αποτελέσματα που προκύπτουν.

Η πιθανότητα να υπάρχει ένα σημαντικό συστηματικό σφάλμα είναι υψηλή εάν έχουμε υψηλή ακρίβεια μέτρησης (επαναληψιμότητα) αλλά χαμηλή ακρίβεια τιμής. Ενώ τα τυχαία σφάλματα μπορούν να τύχουν στατιστικής επεξεργασίας, αντίστοιχη ολοκληρωμένη θεωρία για την διαχείριση των συστηματικών σφαλμάτων δεν υπάρχει. Έτσι πολλές φορές γίνεται μόνο ποιοτική νύξη στις πηγές των συστηματικών σφαλμάτων και τίποτα περισσότερο. Πρέπει όμως να αναφέρουμε ότι η τάξη μεγέθους του συστηματικού σφάλματος είναι συχνά πολύ μεγαλύτερη από αυτή του τυχαίου σφάλματος, και συνιστάται στον ευσυνείδητο πειραματιστή να δίνει πάντα μια εκτίμηση του συστηματικού σφάλματος.



Σχήμα 5.2.1 Επίδραση τυχαίων και συστηματικών σφαλμάτων. Επάνω αριστερά το τυχαίο σφάλμα δεν επηρεάζει το μέσο όρο αλλά μόνο τη εύρος του σφάλματος β) Το συστηματικό σφάλμα προκαλεί αποκλιση της μέσης τιμής από την αναμενόμενη. Κάτω το παράδειγμα του στόχου συσχετίζει τις περιπτώσεις ακρίβειας και επαναληψιμότητας με τα συστηματικά και τα τυχαία σφάλματα των μετρήσεων.

5.3 Επεξεργασία τυχαίων σφαλμάτων

5.3.1 Τυχαίο σφάλμα που προκύπτει από μια μέτρηση

Όταν γίνεται μόνο μια μέτρηση ενός μεγέθους το απόλυτο σφάλμα μπορεί να προσδιοριστεί από την ελάχιστη υποδιαίρεση της κλίμακας του οργάνου που χρησιμοποιείται και αφού συνήθως γίνεται εκτίμηση υπολογισμός του τελευταίου ψηφίου το σφάλμα πρέπει να τίθεται ίσο προς την μικρότερη υποδιαίρεση που μπορεί να εκτιμηθεί. Αν η θερμοκρασία μετρηθεί π.χ. με ένα θερμόμετρο που η κλίμακα του έχει ελάχιστη υποδιαίρεση 1°C $25,5 \pm 0,2^\circ\text{C}$ ενώ εάν μετρηθεί με ένα θερμόμετρο που η κλίμακά του έχει ελάχιστη υποδιαίρεση $0,1^\circ\text{C}$, τότε το σφάλμα είναι $\pm 0,05^\circ\text{C}$. πχ $25,45 \pm 0,05^\circ\text{C}$. Η

τελευταία μέτρηση έχει περισσότερα σημαντικά ψηφία άρα έχει μεγαλύτερη ακρίβεια μέτρησης (Precision) και το σχετικό σφάλμα της είναι μικρότερο $0,02/25,5=0,8\%$ $0,5/25,45=0,2\%$.

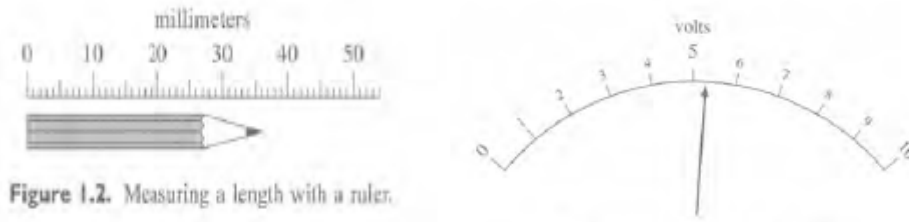


Figure 1.2. Measuring a length with a ruler.

Σχήμα 5.3.1.1 α) Μέτρηση μήκους μολυβιού με χάρακα β) Μέτρηση τάσης κυκλώματος ενός βολτομέτρου Βέλτιστη εκτίμηση μήκους 36mm και τάσης 5,3V. Οι αβεβαιότητες προκύπτουν από εκτίμηση του εύρους για μεν το μήκος από 35,5 έως 36,5 ενώ για την τάση 5,2-5,4 V. Επομένως η μέτρηση του μήκους δίνει $36 \pm 0,5$ mm ενώ η μέτρηση της τάσης $5,3 \pm 0,1$ V.

5.3.1.2 Τυχαίο σφάλμα που προκύπτει από πολλές μετρήσεις

Στην περίπτωση που στις N μετρήσεις ενός φυσικού μεγέθους (x) δεν υπάρχει συστηματικό σφάλμα, αποδεικνύεται ότι η καλύτερη εκτίμηση της αληθινής τιμής είναι ο αριθμητικός μέσος όρος (*mean*) που ορίζεται από την σχέση:

$$\langle x \rangle = \bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$$

Η τυπική απόκλιση (S) (*standard deviation*) παρέχει ένα μέτρο της διασποράς των μετρήσεων του μεγέθους x , συνεπώς αποτελεί εκτίμηση του στατιστικού ή τυχαίου σφάλματος και ορίζεται ως εξής:

$$S^2 = \frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2$$

Η έκφραση αυτή μπορεί να μετασχηματιστεί στην πιο λειτουργική:

$$S^2 = \frac{1}{N-1} [\sum x_i^2 - \bar{x} \sum x_i] = \frac{1}{N-1} [\sum x_i^2 - N(\bar{x})^2]$$

Όσο μικρότερη είναι η τυπική απόκλιση τόσο πιο κοντά στο μέσο όρο κατανέμονται τα δεδομένα. Μια τεχνική που παράγει μικρή τυπική απόκλιση είναι περισσότερο αξιόπιστη από άλλη που δίνει μεγάλη τυπική απόκλιση. Ο παρονομαστής $N-1$ είναι γνωστός σαν *βαθμοί ελευθερίας* (*degrees of freedom*) και αντιπροσωπεύει τις ανεξάρτητες μετρήσεις στις οποίες στηρίζεται ο υπολογισμός της τυπικής απόκλισης. Παρατηρείστε ότι ενώ γίνονται N μετρήσεις διαιρούμε με $N-1$ διότι ο ένας επιπλέον βαθμός ελευθερίας *χάθηκε* με τον υπολογισμό του μέσου όρου.

Στα πειράματα του παρόντος εργαστηρίου στα οποία μπορούν να ληφθούν επαναλαμβανόμενες μετρήσεις το σφάλμα στην επιθυμητή ποσότητα μπορεί να υπολογιστεί με στατιστική ανάλυση το αποτέλεσμα θα αναφέρεται ως εξής:

$$\text{Αποτέλεσμα} = \text{Μέσος Όρος} \pm \text{Τυπική Απόκλιση}$$

5.4 Σημαντικά ψηφία

Η σημασία των αριθμητικών ποσοτήτων δεν είναι ίδια για ένα μαθηματικό απ' ότι για ένα εργαστηριακό αφού για τον πρώτο ο αριθμός 16 πχ είναι απόλυτος και ίδιος με τον 16,0 ή 16,00 ενώ για τον άλλο μια αριθμητική τιμή η οποία προέκυψε από σύγκριση με κάποια μονάδα μέτρησης π.χ. 16cm σημαίνει μια ένδειξη που έχει μετρηθεί με ένα μέτρο και βρίσκεται μεταξύ του 15,9 cm και του 16,1 cm οπότε η ένδειξη αυτή καταγράφεται ως 16,0

$\pm 0,1$ cm. Αν χρησιμοποιηθεί ένα πιο ευαίσθητο μέτρο (παχύμετρο $\pi\chi$) μπορεί να βρεθεί π.χ. ότι το μήκος αυτό είναι μεταξύ του 15,995 και 16,005 cm και τότε η μέτρηση καταγράφεται ως $16,00 \pm 0,02$ cm. Το σφάλμα των 0,1cm ή 0,005cm ονομάζεται *απόλυτο σφάλμα*. Αν η ποσότητα που μετρούμε είναι x και το απόλυτο σφάλμα Δx η μέτρηση καταγράφεται ως $x \pm \Delta x$. Συνήθως η εκτίμηση του σφάλματος εξαρτάται από το όργανο και είναι περίπου το $1/5$ ή το $1/10$ της μικρότερης υποδιαίρεσης του οργάνου. Το σχετικό σφάλμα ορίζεται ως $\Delta x/x$ και συνήθως εκφράζεται επί τοις εκατό $(\Delta x/x) \cdot 100$. Εάν δεν δηλώνεται η αβεβαιότητα σε μια τιμή τότε ως σφάλμα θεωρείται η μονάδα στο τελευταίο ψηφίο. Το απόλυτο σφάλμα π.χ. δύο μετρήσεων 17cm και 171cm είναι ± 1 cm αλλά το σχετικό σφάλμα για τη πρώτη μέτρηση είναι 6% ενώ για τη δεύτερη είναι 0,6%. Ο αριθμός 171 είναι λοιπόν πιο υψηλή ακρίβεια τιμής (precise) από τον 17 διότι περιέχει μικρότερο ποσοστό αβεβαιότητας (*μικρότερο σχετικό σφάλμα*). Ο αριθμός 171 παρέχει ακρίβεια τριών ψηφίων ενώ ο αριθμός 17 παρέχει ακρίβεια μόνο δύο ψηφίων. Ο αριθμός των σημαντικών ψηφίων δηλώνει την *ακρίβεια μέτρησης* (precision).

Τα ψηφία μιας αριθμητικής ποσότητας είναι σημαντικά μόνο όταν είναι αποτέλεσμα πραγματικής μέτρησης ή υπολογισμού που βασίζεται σε πραγματικές μετρήσεις. Το μήκος π.χ. $2,5 \pm 0,05$ mm πρέπει να γραφτεί $2,5 \times 10^{-3}$ μm ή 0,0025m. Οι αριθμοί 2,5mm, $2,5 \cdot 10^{-3}$ μm, και 0,0025m έχουν όλοι δύο σημαντικά ψηφία. Τα μηδενικά χρειάζονται για να τοποθετήσουν την υποδιαστολή. Το ψηφίο 0 είναι σημαντικό ψηφίο μόνο όταν είναι αποτέλεσμα μέτρησης π.χ. 65,0. *Σημαντικά ψηφία είναι όλα όσα γνωρίζουμε με βεβαιότητα συν ένα ακόμη το οποίο υπολογίζουμε κατ' εκτίμηση.*

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑ

Πόσα σημαντικά ψηφία έχουν οι εξής αριθμοί:

Αριθμός	Σημαντικά Ψηφία
100,0	4
0,003	1
0,00305	3
0,0030	2
100	3
$10,0 \cdot 10^{33}$	3

5.4.1 Κανόνες στρογγυλοποίησης

Στους υπολογισμούς ακολουθούμε τους εξής εμπειρικούς κανόνες για τα σημαντικά ψηφία:

1. Όταν στρογγυλεύουμε τα δεκαδικά ψηφία

α) Αυξάνουμε κατά ένα το τελευταίο ψηφίο που θέλουμε να διατηρήσουμε, αν το ψηφίο στα δεξιά του είναι μεγαλύτερο του 5.

β) Αφήνουμε το ψηφίο όπως είναι, εάν το επόμενο του ψηφίο είναι μικρότερο από 5.

γ) Εάν το ψηφίο υπό διατήρηση ακολουθείται από 5, τότε το αυξάνουμε κατά ένα εάν είναι περιττό, ενώ το αφήνουμε ως έχει αν είναι άρτιο.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

Στρογγυλέψτε τους αριθμούς που ακολουθούν σε 3 δεκαδικά ψηφία

1,23742	1,237
1,23751	1,238
1,23750	1,238
1,23650	1,236
1,23749	1,237

2. Πρόσθεση και αφαίρεση

Διατηρούμε τόσα δεκαδικά ψηφία στο αποτέλεσμα όσα και ο αριθμός με τα λιγότερα δεκαδικά ψηφία.

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

$$32,7+3,62+10,008=46,3$$

$$100,1-0,001+0,00090=100,090=100,1$$

3. Πολλαπλασιασμός και διαίρεση

Διατηρούμε την ίδια σχετική αβεβαιότητα στο αποτέλεσμα όση και ο αριθμός με την μεγαλύτερη σχετική αβεβαιότητα. (ή αλλιώς: Διατηρούμε τόσα σημαντικά ψηφία στο αποτέλεσμα όσα ο αριθμός με τα λιγότερα σημαντικά ψηφία).

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

$$(α) 346 * 121 * 900,00 = 37679400 = 3,77 * 10^7$$

Διότι την μεγαλύτερη σχετική αβεβαιότητα την έχει ο αριθμός 121 και είναι $1/121 = 8 * 10^{-3}$, και $8 * 10^{-3} * 37679400 = 3 * 10^6$. Επομένως το αποτέλεσμα είναι $3,77 * 10^6$ ή $3,77 * 10^7$

$$(β) 8,32 * 211 * 0,029 = 50,91008 = 51$$

Διότι την μεγαλύτερη σχετική αβεβαιότητα την έχει ο αριθμός 0,029 και είναι $1/0,029 = 0,3$ $0,3 * 50,9108 = 1,5$ και επομένως στρογγυλεύουμε στο 51.

5.5 Διάδοση σφαλμάτων στους υπολογισμούς

Όταν ο αριθμός των επαναλήψεων σ'ένα πείραμα είναι μικρός και αποκλείει τη στατιστική ανάλυση σφάλματος, ή όταν έχει υπολογιστεί ή εκτιμηθεί η αβεβαιότητα σε κάποια αποτελέσματα στα οποία βασίζεται ο υπολογισμός της επιθυμητής ποσότητας, τότε γίνεται *διάδοση* των επιμέρους σφαλμάτων προς το τελικό αποτέλεσμα.

Έστω η συνάρτηση :

$$F=f(x,y,z, \dots)$$

τότε το ολικό διαφορικό της συνάρτησης αυτής:

$$dF=(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}dx+(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}dy+(\partial F/\partial z)_{x,y,\dots}dz+\dots \quad (1)$$

Επειδή η εξίσωση αυτή ισχύει για πολύ μικρές μεταβολές dx, dy, dz, \dots , υποθέτουμε ότι οι μεταβολές (δηλ. τα σφάλματα) είναι αρκετά μικρότερα από τις τιμές των μεταβλητών και κατά προσέγγιση γράφουμε:

$$\Delta F=(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}\Delta x+(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}\Delta y+(\partial F/\partial z)_{x,y,\dots}\Delta z+\dots \quad (2)$$

Οι μεταβολές $\Delta x, \Delta y, \Delta z, \dots$ αντιστοιχούν στην αβεβαιότητα (σφάλμα) της κάθε μετρήσιμης ή υπολογισμένης ποσότητας, και ΔF αποτελεί το συνολικό σφάλμα στην τελική τιμή.

Όταν το πρόσημο είναι γνωστό (δηλ αν το σφάλμα Δx είναι θετικό ή αρνητικό), δηλαδή έχουμε συστηματικό σφάλμα πάντα προς μια καθορισμένη τάση τότε εφαρμόζουμε την εξίσωση (2) άμεσα. Στη περίπτωση όμως όπου το πρόσημο του σφάλματος δεν μπορεί να προσδιοριστεί, δηλ. έχουμε $\pm \Delta x$, τότε γράφουμε

$$\begin{aligned} (\Delta F)^2 &= [(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}\Delta x+(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}\Delta y+(\partial F/\partial z)_{x,y,\dots}\Delta z+\dots]^2 = \\ &= [(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}]^2 (\Delta x)^2 + [(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}]^2 (\Delta y)^2 + [(\partial F/\partial z)_{x,y,\dots}]^2 (\Delta z)^2 + \\ &\quad 2(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}\Delta x\Delta y+\dots \end{aligned}$$

και εάν αγνοήσουμε τους μικτούς όρους όπως τον $2(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}\Delta x\Delta y$ υποθέτοντας ότι ο μέσος όρος τους θα είναι σχεδόν μηδέν, τότε καταλήγουμε στη εξίσωση

$$(\Delta F)^2 = [(\partial F/\partial x)_{y,z,\dots}]^2 (\Delta x)^2 + [(\partial F/\partial y)_{x,z,\dots}]^2 (\Delta y)^2 + [(\partial F/\partial z)_{x,y,\dots}]^2 (\Delta z)^2$$

ΠΑΡΑΔΕΙΓΜΑΤΑ

1. Εστω ότι θέλουμε να υπολογίσουμε τον όγκο ενός χώρου τού οποίου οι διαστάσεις σε cm μετρήθηκαν $x=3$, $y=2$, $z=4$. Ποιό είναι το σφάλμα στον υπολογισμό όταν η αβεβαιότητα ως προς την κάθε διάσταση είναι (α) $+0,1$ cm, και (β) $\pm 0,1$ cm;

Ο όγκος του δοχείου είναι $V=xyz=3 \cdot 2 \cdot 4=24 \text{ cm}^3$

(α) Επειδή το πρόσημο του σφάλματος στη κάθε διάσταση είναι γνωστό τότε έχουμε

$$\begin{aligned} \Delta V &= (\partial V/\partial x)dx + (\partial V/\partial y)dy + (\partial V/\partial z)dz = \\ &= (yz)dx + (xz)dy + (xy)dz = (2 \cdot 4) \cdot (0,1) + (3 \cdot 4) \cdot (0,1) + (3 \cdot 2) \cdot (0,1) = +2,6 \end{aligned}$$

$$V = 24 - 2,6 = 21,4 \text{ cm}^3$$

Το ίδιο αποτέλεσμα παίρνουμε αν διορθώσουμε το συστηματικό σφάλμα του χάρακα για κάθε μέτρηση ξεχωριστά πριν εκτελέσουμε τον πολλαπλασιασμό (βαθμονόμηση του οργάνου)

$$V = xyz = 2,9 \cdot 1,9 \cdot 3,9 = 21,4$$

$$\begin{aligned} (\beta) \quad (\Delta V)^2 &= [(\partial V/\partial x)_{y,z,\dots}]^2 (\Delta x)^2 + [(\partial V/\partial y)_{x,z,\dots}]^2 (\Delta y)^2 + [(\partial V/\partial z)_{x,y,\dots}]^2 (\Delta z)^2 \\ &= (2 \cdot 4)^2 \cdot (0,1)^2 + (3 \cdot 4)^2 \cdot (0,1)^2 + (3 \cdot 2)^2 \cdot (0,1)^2 = 2, \end{aligned}$$

$$\text{δηλ. } \Delta V = \pm 1,56 \quad V = 24 \pm 2 \text{ cm}^3$$

2. Ποια είναι η αβεβαιότητα στην πίεση 0,5 moles ενός ιδανικού αερίου το οποίο βρίσκεται σε δοχείο όγκου 3 lit και θερμοκρασία 27°C., όταν το σφάλμα του όγκου είναι ± 30 ml και της θερμοκρασίας $\pm 1^\circ\text{C}$.

Από την καταστατική εξίσωση των αερίων βρίσκουμε ότι

$$P = nRT/V = (0,5 \cdot 0,082 \cdot 300)/3 \text{ atm} = 4,10 \text{ atm}$$

Επειδή το πρόσημο του σφάλματος δεν είναι γνωστό χρησιμοποιούμε την εξ.

$$\begin{aligned} (\Delta P)^2 &= [(\partial P/\partial V)_{y,z,\dots}]^2 (\Delta V)^2 + [(\partial P/\partial T)_{x,z,\dots}]^2 (\Delta T)^2 \\ &= (-nRT/V^2)^2 (\Delta V)^2 + (nR/V)^2 (\Delta T)^2 \\ &= (P/V)^2 (\Delta V)^2 + (P/T)^2 (\Delta T)^2 \\ &= (4,1/3)^2 (0,030)^2 + (4,1/300)^2 (1)^2 = 1,9 \times 10^{-3} \text{ atm}^2 \end{aligned}$$

και επομένως $\Delta P = \pm 0,04 \text{ atm}$

ΑΒΕΒΑΙΟΤΗΤΕΣ ΣΕ ΠΟΣΟΤΗΤΕΣ ΠΟΥ ΠΡΟΚΥΠΤΟΥΝ ΑΠΟ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ

5.6 Η μέθοδος των οριακών κλίσεων

Πολύ συχνά συμβαίνει ενδιάμεσα ή τελικά αποτελέσματα να προκύπτουν από την κλίση ή την τομή με τους άξονες μιας ευθείας γραμμής ενός διαγράμματος y ως προς x . Σε τέτοιες περιπτώσεις πρέπει να προσδιορίσουμε την αβεβαιότητα στην κλίση ή στην τομή της καμπύλης. Σε κάθε σημείο λοιπόν σχεδιάζουμε ένα ορθογώνιο το οποίο έχει πλάτος $2\Delta x$ και ύψος $2\Delta y$ όπου Δx και Δy είναι τα όρια αβεβαιότητας όπως υπολογίστηκαν προηγουμένως. Χαράζουμε δύο ευθείες οι οποίες τέμνουν όλα τα ορθογώνια που σχεδιάστηκαν (σχήμα 5) οι οποίες αναπαριστούν την μικρότερη και την μεγαλύτερη κλίση. Η κλίση υπολογίζεται ως ο μέσος όρος των δύο κλίσεων δηλ. $\lambda = (\lambda_{\max} + \lambda_{\min})/2$, και η τιμή που αναφέρεται είναι $\lambda \pm |\lambda_{\max} - \lambda_{\min}|/2$. Η μέθοδος αυτή μπορεί να εφαρμοστεί σε περιπτώσεις που έχουμε χειρόγραφα διαγράμματα όπου εκτός από την κλίση και την τομή του διαγράμματος προκύπτουν και τα σφάλματα.

5.7 Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων

Η μέθοδος των ελαχίστων τετραγώνων στηρίζεται στην αρχή ότι η καλύτερη δυνατή ευθεία που μπορούμε να χαράξουμε είναι εκείνη για την οποία το άθροισμα των τετραγώνων των αποστάσεων των σημείων από αυτήν είναι ελάχιστο. Αν το σημείο P_i παριστάνει ένα ζεύγος πειραματικών τιμών, τότε η απόστασή του από την καλύτερη δυνατή ευθεία είναι $u_i = y_i - a_0 + a_1 x_i$. Οι σταθερές a_0 και a_1 επιλέγονται έτσι ώστε το άθροισμα των τετραγώνων των αποστάσεων να είναι ελάχιστο. Οι συνθήκες ελαχιστοποίησης είναι:

$$\partial(\sum u_i^2) / \partial a_0 = 0 \quad \text{και} \quad \partial(\sum u_i^2) / \partial a_1 = 0 \quad \text{ή} \quad \sum (y_i - a_0 - a_1 x_i) = 0 \quad \text{και} \\ \sum (y_i - a_0 - a_1 x_i) x_i = 0$$

Από τις δύο αυτές εξισώσεις βρίσκουμε:

$$a_0 = [\sum y_i \sum x_i^2 - \sum x_i \sum x_i y_i] / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2] \quad \text{και}$$

$$a_1 = [n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum x_i y_i] / [n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2]$$

Οι αποστάσεις των σημείων από αυτή την ευθεία είναι οι ελάχιστες δυνατές. Το μέτρο της καλής προσαρμογής των σημείων μεταξύ δύο μεταβλητών δίνεται από τον συντελεστή r :

$$r = [n \sum x_i y_i - \sum x_i \sum x_i y_i] / [(n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2)(n \sum y_i^2 - (\sum y_i)^2)]^{1/2}$$

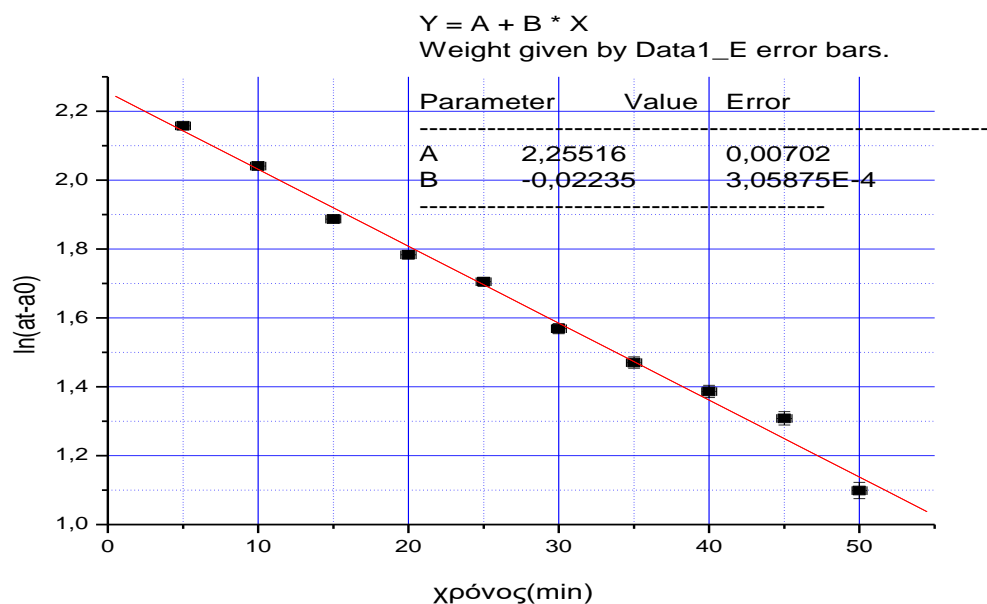
Η προσαρμογή είναι τόσο καλύτερη όσο πιο κοντά στην μονάδα βρίσκεται η τιμή του r . Για τιμές $0,95 < |r| < 0,99$ έχουμε ικανοποιητική γραμμικότητα. Για τιμές $|r| > 0,99$ η γραμμικότητα είναι πολύ καλή.

β) Αν η ευθεία είναι τής μορφής $\psi = a_1 x$ τότε ελαχιστοποιούμε το άθροισμα $\sum (\psi_i - a_1 x)$ οπότε καταλήγουμε ότι :

$$a_1 = \sum x_i y_i / \sum x_i^2$$

11.7.2 Μέθοδος ελαχίστων τετράγωνων με στατιστικά βάρη κάθε μέτρησης

Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται κυρίως στα διαγράμματα του παρόντος εργαστηρίου και γίνεται συνήθως μέσα από το πρόγραμμα Origin ή Qtiplot. Αποτυπώνουμε τα πειραματικά σημεία των δυο μεταβλητών στο λογισμικό πρόγραμμα σε διαφορετικές στήλες ως ανεξάρτητη και εξαρτημένη μεταβλητή (X και Y). Αποτυπώνουμε επίσης σε διαφορετικές στήλες και τα σφάλματα τους. (ΔX ΔY). Επιλέγουμε να δημιουργήσουμε διάγραμμα διασποράς με τέσσερις στήλες και προσαρμόζουμε τις τιμές σε ευθεία θέτοντας την επιλογή *set error as weight* ή *instrumental error* δηλαδή να ληφθεί υπ όψιν το σφάλμα κάθε τιμής ως στατιστικό βάρος, δηλαδή η ευθεία να προσεγγίσει περισσότερο τις τιμές με μικρότερο σφάλμα.



Σχήμα 11.7.1 Γραμμική προσαρμογή των αποτελεσμάτων κινητικής πρώτης τάξης μιας αντίδρασης με τη βοήθεια του Origin. Η σταθερά του νόμου της ταχύτητας προκύπτει από την κλίση $k = -0,0224 \pm 0,0003 \text{ min}^{-1}$

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Ασφάλεια εργαστηρίου

[http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/30B3659087FD1EF7C2257E0D004A32B7/\\$file/TEE_Chemistry_lab_guide.pdf](http://www.mlsi.gov.cy/mlsi/dli/dliup.nsf/30B3659087FD1EF7C2257E0D004A32B7/$file/TEE_Chemistry_lab_guide.pdf)

2. Προστατευτικά μέτρα για εκπομπή Laser

<http://www.medimaging.gr/diagimaging/pdf/LASER/LASER%20DOSIMETRY%20&%20SAFETY%20PROTOCOL%20Maria%20Lyra%201998.pdf>

Εργαστηριακό Βιβλίο

3. Howard M. Kanare *Writing the Laboratory Notebook* (American Chemical Society Publication) 1st Edition (1985)

4. Garland C, Nibler J Shoemaker D. *Experiments in Physical Chemistry* (McGraw Hill NY 1996)

Διάδοση σφάλματος

5. Bevington P *Data reduction and error analysis to physical science* (3η έκδοση McGraw Hill NY 2003)

6. Young *Statistical treatment of experimental data* (McGraw Hill NY 1996)

7. Taylor J *An introduction to error analysis* (2η έκδοση, University science books, California 1997)

8. Herman J. C. Berendsen *A Student's Guide to Data and Error Analysis* (Rijksuniversiteit Groningen, The Netherlands) 2011

ΤΑΣΗ ΑΤΜΩΝ ΕΝΟΣ ΚΑΘΑΡΟΥ ΥΓΡΟΥ

A1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όταν ένα καθαρό υγρό τοποθετηθεί σε ένα δοχείο που έχει προηγουμένως εκκενωθεί, μόρια του υγρού εγκαταλείπουν την υγρή φάση και μεταβαίνουν στην αέρια. Αυτό συνεχίζεται μέχρι η πίεση στο δοχείο φθάσει σε μια συγκεκριμένη τιμή -όπου αποκαθίσταται *ισορροπία* μεταξύ των μορίων που μεταβαίνουν από την υγρή στην αέρια φάση και αντιστρόφως- η οποία εξαρτάται από τη φύση του υγρού και τη θερμοκρασία του και ονομάζεται *τάση ατμών* του καθαρού υγρού στη θερμοκρασία αυτή. Οι ατμοί ονομάζονται και κορεσμένοι. Στην κατάσταση *ισορροπίας* η τάση ατμών είναι ανεξάρτητη τόσο από την ποσότητα του υγρού όσο και των ατμών που βρίσκονται στο δοχείο. Η τάση των ατμών αυξάνεται με την θερμοκρασία και φθάνει σε μια οριακή τιμή στο κρίσιμο σημείο στο οποίο το σύστημα των δύο φάσεων (υγρής και αέριας) μεταβάλλεται σε *ένα ομογενές ρευστό μιας φάσης*.

Εάν η πίεση πάνω από το υγρό διατηρείται σε μια σταθερή τιμή (π.χ. εισάγοντας αέρα μέσω στρόφιγγας στη φιάλη) τότε το υγρό μπορεί να θερμανθεί έως ότου η τάση των ατμών του να εξισωθεί με την εξωτερική πίεση. Στο σημείο αυτό, η εξάτμιση πραγματοποιείται μέσω φυσαλίδων που δημιουργούνται τόσο στο εσωτερικό του υγρού όσο και στην επιφάνεια του. Το σημείο αυτό αποτελεί το *σημείο βρασμού* του υγρού στη συγκεκριμένη πίεση. Είναι προφανές ότι η θερμοκρασία του σημείου βρασμού είναι συνάρτηση της εξωτερικής πίεσης, και μάλιστα η μεταβολή του σημείου βρασμού με την εξωτερική πίεση ταυτίζεται με τη μεταβολή της τάσης των ατμών με τη θερμοκρασία.

Στο παρόν πείραμα θα μετρηθεί η μεταβολή της τάσης των ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας και στη συνέχεια θα προσδιοριστεί η γραμμομοριακή θερμότητα εξάτμισης, το σημείο βρασμού και η εντροπία της μετάβασης από την υγρή στην αέρια φάση του απιονισμένου νερού.

A1.2 ΘΕΩΡΙΑ

A1.2.1 Εξίσωση *Clausius-Clapeyron*

Η θερμική ενέργεια η οποία πρέπει να απορροφηθεί από ένα γραμμομόριο υγρού, ώστε να εξατμιστεί σε σταθερή θερμοκρασία καλείται *γραμμομοριακή θερμότητα εξάτμισης* ΔH_m . Σε μια δεδομένη θερμοκρασία T (θ σε βαθμούς Κελσίου) υπάρχει μια τάση ατμών P , στην οποία η υγρή και η αέρια φάση βρίσκονται σε ισορροπία (σχ. A1.2.1). Οι κανόνες της θερμοδυναμικής [10] μας δείχνουν ότι υπάρχει μια σχέση μεταξύ της P και της T για καταστάσεις ισορροπίας η οποία είναι:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} \quad 1.$$

όπου dP και dT αναφέρονται στις απειροστές μεταβολές της πίεσης και της θερμοκρασίας όταν οι δύο φάσεις του συστήματος (ενός συστατικού) είναι παρούσες και βρίσκονται σε κατάσταση ισορροπίας. Οι μεταβλητές ΔS και ΔV αναφέρονται στις μεταβολές της εντροπίας S και του όγκου V αντίστοιχα, που παρατηρούνται όταν η μία φάση μεταβάλλεται στην άλλη *κάτω από συνθήκες σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης* $\Delta S = S_g - S_l$, $\Delta V = V_g - V_l$ όπου g και l δείκτες για την αέρια και την υγρή κατάσταση. Αφού οι δύο φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs για την διαδικασία αυτή είναι $\Delta G = 0$, και επομένως:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = 0$$

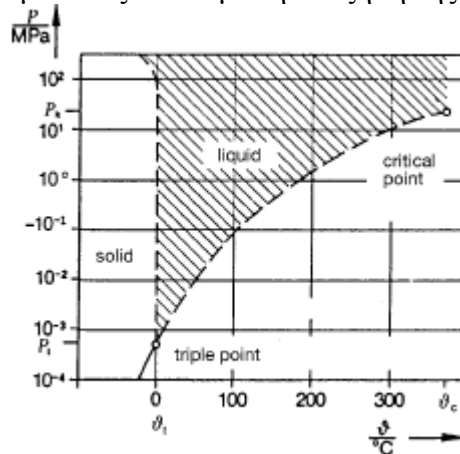
Συνεπώς μπορούμε να γράψουμε:

$$\Delta S = \Delta H/T \quad 2.$$

Από τις εξ. 1 και 2 καταλήγουμε στην εξίσωση των *Clausius-Clapeyron*:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(V_g - V_l)} \quad 3.$$

Η εξίσωση αυτή είναι μια ακριβής έκφραση (δηλαδή μη προσεγγιστική) που ισχύει σε όλες της μορφές ισορροπίας μεταξύ φάσεων και δεν περιορίζεται μόνο στην ισορροπία υγρής-αέριας φάσης που παρουσιάστηκε εδώ. Εφ' όσον η θερμότητα εξάτμισης ΔH_v είναι θετική ποσότητα, και η μεταβολή του όγκου είναι επίσης θετική (διότι $V_{υγρού} < V_{ατμών}$), η εξ. 3 μας δείχνει ότι η τάση των ατμών αυξάνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα A1.2.1: Καμπύλη τάσης ατμών νερού, από το τριπλό σημείο $P_t=6,1$ mbar, $\theta_t=0,01^\circ\text{C}$ έως το κρίσιμο σημείο $P_c=221,2$ bar, $\theta_c=374,2^\circ\text{C}$.

Για την περίπτωση της ισορροπίας μεταξύ υγρής και αέριας φάσης, και για τάσεις ατμών μικρότερες από μια ατμόσφαιρα (1 atm), μπορούμε να υποθέσουμε ότι ο γραμμομοριακός όγκος του υγρού $V_{υγρ.}$ είναι πολύ μικρότερος από αυτών του αερίου $V_{ατμ.}$ και επομένως γράφουμε κατά προσέγγιση $\Delta V \approx V_{ατμ.}$. Με την προσέγγιση αυτή η εξ. 3 γίνεται:

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H_v}{TV_{ατμ.}} \quad 4.$$

Επειδή $d(\ln P) = dP/P$ και $d(1/T) = -1/T^2$, η εξ. 4 μετασχηματίζεται στην εξής μορφή:

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R} \frac{RT}{PV_{ατμ.}} = -\frac{\Delta H_v}{Rz} \quad 5.$$

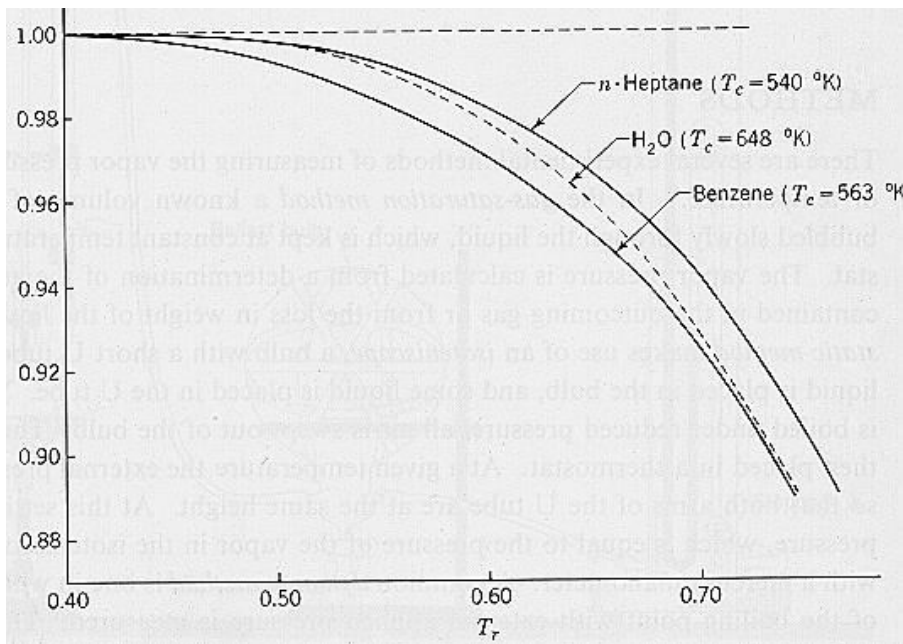
όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων και z ο παράγοντας συμπίεστικότητας που ορίζεται από την εξίσωση:

$$z = \frac{PV_{ατμ.}}{RT} \quad 6.$$

A1.2.2 Εξάρτηση του συντελεστή συμπίεστικότητας κορεσμένων ατμών από την θερμοκρασία.

Εάν η συμπεριφορά του ατμού είναι ιδανική ($z = 1$) και εάν η ΔH_v είναι ανεξάρτητη από την θερμοκρασία, τότε η γραφική παράσταση του $\ln P$ συναρτήσει του αντίστροφου της θερμοκρασίας $1/T$ δίνει ευθεία γραμμή, η κλίση της οποίας προσδιορίζει τη θερμότητα εξάτμισης. Στη περίπτωση όπου δεν έχουμε ιδανική συμπεριφορά (δηλ. $z \neq 1$), είναι πολύ δύσκολο να γίνουν μετρήσεις των P , T , V για αέρια κοντά στο σημείο βρασμού (υγροποίησης), αλλά υπάρχουν στοιχεία για το νερό και ορισμένα υγρά. Στο σχήμα A1-2 παρουσιάζεται η μεταβολή του παράγοντα συμπίεστικότητας ως προς τη θερμοκρασία για κορεσμένους ατμούς νερού, επτανίου και βενζολίου. Στη γραφική παράσταση για τον άξονα των θερμοκρασιών χρησιμοποιείται η *ανηγμένη θερμοκρασία* $T_r = T/T_c$, όπου T_c είναι η

κρίσιμη θερμοκρασία. Το αποτέλεσμα αυτού του μετασχηματισμού είναι να κάνει τις καμπύλες μεταβολών του z να μοιάζουν μεταξύ τους για τα περισσότερα υγρά μια συνέπεια του νόμου των αντίστοιχων καταστάσεων. Γενικά παρατηρούμε αφ' ενός ότι ο z ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας, ενώ αφ' ετέρου οι ατμοί του νερού παρουσιάζουν ιδανική συμπεριφορά ακόμη και στους 100°C όπου $z \approx 0,986$.



Σχήμα Α1.2.2.1: Ο συντελεστής συμπίεσότητας κεκορεσμένων ατμών σε συνάρτηση της ανηγμένης θερμοκρασίας T_r για νερό, βενζόλιο και επτάνιο. Η εξίσωση που προκύπτει από τους πίνακες της βιβλιογραφίας [3] για το νερό είναι $y=0.42498+2.13349x-2.01927x^2$, όπου x είναι η ανηγμένη θερμοκρασία

Α1.2.3 Εξάρτηση της γραμμομοριακής θερμότητας εξάτμισης από την θερμοκρασία. Νόμος Kircchoff

Η μεταβολή της θερμότητας εξάτμισης δίδεται από την εξίσωση:

$$\Delta H(T_2) = \Delta H(T_1) + \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p \Delta T + \int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{\partial \Delta H}{\partial P} \right)_T dP \quad 7.$$

Ο τελευταίος όρος είναι μηδέν για ιδανικά αέρια, ενώ για τα περισσότερα αέρια πολύ μικρός. Η εξίσωση 7 επομένως μπορεί να γραφτεί ως εξής:

$$\Delta H(T_2) \cong \Delta H(T_1) + \overline{\Delta C_p} (T_2 - T_1) \quad 8.$$

όπου $\overline{\Delta C_p}$ είναι η μέση τιμή της θερμοχωρητικότητας, [για νερό μεταξύ $25-100^{\circ}\text{C}$, $\overline{\Delta C_p} = -10 \text{ cal.}(\text{deg.mole})^{-1}$]. Βλέπουμε λοιπόν ότι για να είναι η θερμότητα εξάτμισης ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία, πρέπει η τιμή της $\overline{\Delta C_p}$ να είναι πολύ κοντά στο μηδέν, κάτι που δεν ισχύει πάντα. Γενικώς παρατηρείται ότι η ΔH_v μειώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας.

Α1.2.4 Θερμιδομετρική και φασματοσκοπική εντροπία

Η μεταβολή της εντροπίας ΔS που συμβαίνει σε μια ουσία όταν θερμαίνεται με σταθερή πίεση από μια θερμοκρασία T_1 στη T_2 είναι:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT = \int_{\ln T_1}^{\ln T_2} c_p d \ln T$$

Όταν συμπεριλαμβάνεται και μετατροπή φάσης στο διάστημα αυτό τότε:

$$\Delta S = \int_{T_1}^{T_2} \frac{c_p}{T} dT + \sum_i \left(\frac{\Delta H}{T_{tr}} \right)_i$$

όπου η i δηλώνει τη μετατροπή φάσης. Εάν επιλέξουμε σαν το κάτω όριο της θερμοκρασίας 0K τότε από τον τρίτο νόμο της θερμοδυναμικής $\Delta S = S_2 - S_1$ αλλά το $S_1 = 0$ εφ' όσον ο κρύσταλλος έχει μια μόνο διαμόρφωση. Η τιμή αυτή της εντροπίας του τρίτου νόμου ονομάζεται *θερμιδομετρική*, διότι προκύπτει από πειραματικές μετρήσεις θερμοχωρητικότητας c_p και κατόπιν με ολοκλήρωση της σχέσης.

Φασματοσκοπική εντροπία. Η φασματοσκοπική εντροπία προκύπτει από τη συνάρτηση κατανομής Q :

$$S = \sum_i S_i \quad \text{όπου } S_i = k \ln Q_i + kT \left(\frac{\partial \ln Q_i}{\partial T} \right)$$

Το άθροισμα i εδώ συμβολίζει τους διαφορετικούς τρόπους που κατανέμεται η ενέργεια μεταφορικούς περιστροφικούς και δονητικούς. Η διαφορά μεταξύ της φασματοσκοπικής τιμής της εντροπίας -που είναι πάντα υψηλότερη- και της θερμοδυναμικής ονομάζεται εναπομένονσα η υπολειμματική εντροπία. ($S_{\text{resid}} = S_{\text{spec}} - S_{\text{cal}}$). Εφ' όσον δεν υπάρχει κάποια περιπλοκή αναμένουμε η τιμές αυτές να συμπίπτουν. Αποκλίσεις όμως που μπορεί να προκύψουν από μια μεταβολή φάσης που συμβαίνει σε χαμηλή θερμοκρασία, ή λανθασμένη εκτίμηση των τρόπων εκφυλισμού του κρυστάλλου ή κάποια αταξία που παραμένει στον κρύσταλλο κάνουν την τιμή της υπολειπόμενης εντροπίας να αποκλίνει από το μηδέν.

Θερμοδυναμική εντροπία: Για το νερό δίδονται τα εξής στοιχεία από τους πίνακες $S_{\text{υγρ}} = 66.69 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ (1 bar, 298.15 K) θερμοδυναμική τιμή που παίρνουμε κάνοντας την -εσφαλμένη- υπόθεση ότι ο τρίτος νόμος της θερμοδυναμικής ισχύει για τον πάγο. Η θερμοχωρητικότητα του νερού $C_{p(\text{υγρ})}$ θεωρείται ανεξάρτητη της θερμοκρασίας για το εύρος θερμοκρασιών 298-355K και ίση προς $75.36 \text{ J K}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ σύμφωνα με τις προσεγγίσεις που έγιναν προηγουμένως ότι οι ατμοί του νερού ακολουθούν συμπεριφορά ιδανικού αερίου και ότι η πίεση δεν επηρεάζει σημαντικά την θερμοχωρητικότητα.

Στατιστική εντροπία: Τα πειραματικά δεδομένα τα οποία απαιτούνται για τον υπολογισμό της στατιστικής τιμής της εντροπίας είναι οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες περιστροφής ($\Theta_r = hcB/k$) και δόνησης ($\Theta_v = hv/k = hc\bar{\nu}/k$ όπου $B = h/8\pi^2 Ic$ και $\bar{\nu}$ είναι οι συχνότητες σε μονάδες κυματάρθμων cm^{-1} και c η ταχύτητα του φωτός σε cm/s^{-1}). Εφόσον το μόριο του νερού είναι μη γραμμικό οι τρεις κύριες ροπές αδράνειας είναι διαφορετικές μεταξύ τους. Οι τρεις περιστροφικές θερμοκρασίες είναι $\Theta_A = 40.1\text{K}$, $\Theta_B = 20.9\text{K}$, $\Theta_C = 13.4\text{K}$. Υπάρχουν επίσης τρεις μη εκφυλισμένοι κανονικοί τρόποι δόνησης (μια κάμψη, μια συμμετρική τάση και μια ασύμμετρη τάση) και οι δονητικές θερμοκρασίες είναι $\Theta_{v1} = 2290\text{K}$, $\Theta_{v2} = 5160\text{K}$, $\Theta_{v3} = 5360\text{K}$. Η τιμή της εντροπίας ενός μη γραμμικού μορίου ιδανικού αερίου σύμφωνα με τη στατιστική μηχανική είναι το άθροισμα της μεταφορικής συνεισφοράς (όρος *Sackur-Tetrode*), της περιστροφικής συνεισφοράς για τους τρεις βαθμούς ελευθερίας και της δονητικής συνεισφοράς για 3N-6 βαθμούς ελευθερίας όπου N είναι ο αριθμός των ατόμων στο μόριο. Οι τρεις συνεισφορές αυτές δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$S_{\text{trans}} = R[1.5 \ln M + 2.5 \ln T - \ln P - 1.15171] \quad 9.$$

όπου M η μοριακή μάζα σε g και η πίεση σε bar.

$$S_{\text{rot}} = R \left[1.5 + \ln \frac{\pi^{0.5} T^{1.5}}{\sigma(\Theta_A \Theta_B \Theta_C)} \right] \quad 10.$$

όπου σ είναι ο αριθμός συμμετρίας (2 για το νερό)

$$S_{vib} = R \left\{ \sum_i \left[\frac{\Theta_{vib}}{T} \frac{1}{(e^{\Theta_{vib}/T} - 1)} - \ln(1 - e^{-\Theta_{vib}/T}) \right] \right\} \quad 11.$$

A1.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Η πειραματική διάταξη που απαιτείται για το πείραμα παρουσιάζεται στο σχήμα A13.13 και περιλαμβάνει τα ακόλουθα όργανα:

1. Μονάδα υψηλής τάσης ατμών.
2. Αλοιφή θερμικά αγωγίμη.
3. Απιονισμένο νερό.
4. Συσκευή θέρμανσης.
5. Πιπέττα.
6. Σφικτήρας βιδωτός πάγκου.
7. Σφικτήρας πολλών χρήσεων.

A1.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η μονάδα υψηλής τάσης ατμών γεμίζεται με απιονισμένο νερό, με τη βοήθεια μιας πιπέττας με προσοχή ώστε να μην εισχωρήσουν φυσαλίδες αέρα στη γραμμή που οδηγεί στη βαλβίδα του μανομέτρου. Η συσκευή βιδώνεται προσεκτικά. Η μονάδα προσδένεται με ένα σφικτήρα και τοποθετείται επάνω στη συσκευή θερμάνσεως. Το θερμόμετρο τοποθετείται στην κατάλληλη υποδοχή, και η επαφή με τα μεταλλικά τοιχώματα σταθεροποιείται με χρήση θερμικά αγωγίμης αλοιφής. Η συσκευή θερμαίνεται έως ότου η πίεση φθάσει στην τιμή 20 bar. Η πίεση και η θερμοκρασία καταγράφεται όση ώρα η συσκευή θερμαίνεται και όση ώρα ψύχεται. Οι βίδες ασφαλείας ελέγχονται κατά την διάρκεια της θέρμανσης και ψύξης και σφίγγονται εάν είναι απαραίτητο. Το πείραμα επαναλαμβάνεται.



Σχήμα A1.3.1.1: Πειραματική συσκευή για τη μέτρηση της τάσης ατμών συναρτήσει της θερμοκρασίας.

A1.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Αφαιρέστε την αρχική ένδειξη του μανομέτρου από τις τιμές της πίεσης. Σχεδιάστε κατόπιν τη γραφική παράσταση $\ln P$ ως προς $1/T$.

2. Από την εξίσωση (5) και τη γραφική παράσταση της ερώτησης (1), υπολογίστε την ΔH_v . (η τιμή του z προσδιορίζεται από την καμπύλη z με το T_r) καθώς και την αναμενόμενη τιμή που προκύπτει. Εκφράστε το αποτέλεσμα σας σε cal/mole.

3. Υπολογίστε το σημείο βρασμού του νερού από την γραφική παράσταση της ερώτησης 1. Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Το πειραματικό εύρος των αποτελεσμάτων σας συμπεριλαμβάνει την αναμενόμενη τιμή της βιβλιογραφίας; Σχολιάστε. Πώς μπορούμε να υπολογίσουμε το σημείο ζέσης σε σχέση με τη βαρομετρική πίεση του πειράματος;

4. Συγκρίνετε μεταξύ τους τα αποτελέσματα των δύο πειραματικών διαδικασιών που ακολουθήσατε. Υπάρχουν αποκλίσεις; Μπορείτε να προτείνετε μια ερμηνεία για τις αποκλίσεις αυτές; Συγκρίνετε επίσης τις τιμές που προκύπτουν υποθέτοντας ιδανική συμπεριφορά των ατμών λαμβάνοντας την αναμενόμενη τιμή του z . Μπορείτε να αιτιολογήσετε;

5. Από τη γραφική παράσταση του z με το T_r προσδιορίστε τη μεταβολή της $\Delta H_v/z$ για τις θερμοκρασίες που μελετήσατε, και εξετάστε εάν η $\Delta H_v/z$ αυξάνεται ή ελαττώνεται με τη θερμοκρασία. Χρησιμοποιείτε το λογισμικό φύλλο για να πάρετε τη μέση τιμή του z .

6. Η προσέγγιση που δίνεται με την εξίσωση 8 ισχύει για το εύρος θερμοκρασιών που μελετήσατε; Εμφανίζει η γραφική παράσταση $\ln P$ με το $1/T$ “καμπυλότητα”; Έχει η καμπυλότητα το σωστό πρόσημο, δηλ. αποκλίνει η καμπύλη προς τη σωστή κατεύθυνση από την ευθεία και γιατί;

7. Υπολογίστε τη ποσοτική αβεβαιότητα στη τιμή της ΔH_v , με τη βοήθεια του λογιστικού προγράμματος αφού αποτυπώσετε τα σφάλματα στα διαγράμματα. Σχολιάστε τη σχέση μεταξύ της αβεβαιότητας αυτής και της μεταβολής του κλάσματος $\Delta H_v/z$ με τη θερμοκρασία.

8. Συζητήστε τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος. Πόσο επηρεάζουν τα αποτελέσματά σας;

9. Ποια είναι η μεταβολή της εντροπίας για την εξάτμιση του νερού στο κανονικό σημείο ζέσης. Ισχύει ο κανόνας Trouton ; Αιτιολογήστε.

10. Σημασία και εφαρμογές του πειράματος.

11. Χαρακτηρίστε τις μεθόδους προσδιορισμού της τάσης ατμών. Γιατί η μέθοδος του ισοτασεοσκοπίου δεν είναι κατάλληλη για το νερό;

12. Γιατί η φασματοσκοπική τιμή της εντροπίας είναι πάντα μεγαλύτερη από την θερμοδυναμική; Υπολογίστε την τιμή της εντροπίας του πάγου στους 0 K. Συγκρίνετε την απόλυτη τιμή της πρότυπης εντροπίας που προκύπτει από την εφαρμογή των εξισώσεων και από μετρήσεις θερμοχωρητικότητας. Συμβουλευτείτε τη βιβλιογραφία [9]. Πώς εξηγήθηκε η τιμή που βρέθηκε;

13. Από τις τιμές της βιβλιογραφικής αναφοράς [7] κάντε το αντίστοιχο διάγραμμα και υπολογίστε την τιμή που προκύπτει για τα μεγέθη που αναζητούμε. Σχολιάστε τα αποτελέσματά σας. Γιατί υπάρχουν αποκλίσεις;

14. Υπολογίστε τη διαφορά στη γραμμομοριακή εντροπία μεταξύ νερού -5°C και πάγου -5°C καθώς και στο περιβάλλον αν $\Delta c_p = 37.3 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ $\Delta H_{273} = 6.01 \text{ KJ mol}^{-1}$ $c_{\text{πάγου}} = 2.09 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$, $c_{\text{νερού}} = 4.18 \text{ J g}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

15. Ποιο πρόβλημα προσπαθεί να αντιμετωπίσει ο συγγραφέας της [8] και τι προτείνει. Συσχετίστε το συμπέρασμα της δημοσίευσης αυτής με την παρατήρηση της ερώτησης 13.

16. Ποιοι βαθμοί ελευθερίας χρειάζονται για τον προσδιορισμό ενός συστατικού σε δυο φάσεις σύμφωνα με τον νόμο των φάσεων Gibbs. Εξηγήστε με βάση την κινητική θεωρία των αερίων και τις διαμοριακές δυνάμεις γιατί όταν αυξάνεται η θερμοκρασία η τάση ατμών αυξάνεται, καθώς και τα φαινόμενα της εξάτμισης και του βρασμού.

17. Βρείτε από τη βιβλιογραφία πως συσχετίζεται η ενθαλπία εξάτμισης με την αύξηση της θερμοκρασίας και φτιάξτε ένα διάγραμμα $\Delta H/z$. Ποια είναι η ενθαλπία εξάτμισης στο κρίσιμο σημείο;

A1.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Garland D , Nibler J , Shoemaker D *Experimental physical chemistry* (7 ed ,Mc Gr H, NY σελ 199-207)
2. Keenan J *Steam tables Thermodynamic properties of water* (1978 Canada)
3. Halpern *Experimental physical chemistry* (2 ed, Prentice Hall 1997 σελ 205-213)
4. Daniels F *Experimental physical chemistry* (2.ed 1956 Mc Gr H NY σελ 39-44)
5. Matthews *Experimental physical chemistry* (Chalendron ,NY 1985, σελ 33-37)
6. Burnes J. *Chem. Educ.* **73**,10 σελ 967-970 , Hecks J. *Chem. Educ* **89** 8,1992 σελ 681-683
- 7.a) D.Lide (ed) *Handbook of chemistry and physics* (82 ed C RC Press Boca Raton Fl 2001-02) b) Dean (ed) *Lange's Handbook of chemistry* (15ed, Mc Graw Hill, NY, 1999)
8. Waldestrom J. *Chem. Educ.* **59**,1,1982, σελ 30-34
9. Giauque Stout *JACS* 58,1144-1150(1936), Pauling General Chemistry(3ed, 1988Dover publications, NY σελ 433), Maureen J. *Chem.Educ.* **60** 1, 1983 σελ 65-66)

ΤΟ ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ JOULE-THOMSON

A2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το φαινόμενο Joule-Thomson αποτελεί μια ποσοτική ένδειξη της απόκλισης ενός πραγματικού αερίου από την ιδανική συμπεριφορά. Στο παρόν πείραμα μια σχετικά απλή μέθοδος χρησιμοποιείται για την μελέτη και τον προσδιορισμό του συντελεστή Joule-Thomson για τα αέρια άζωτο (N₂) και διοξείδιο του άνθρακα (CO₂). Τα αποτελέσματα αντιπαραβάλλονται με θεωρητικές τιμές που προκύπτουν από καταστατικές εξισώσεις και εξαγονται συμπεράσματα για την φύση των διαφορικών δυνάμεων μεταξύ των δυο αερίων

A2.2ΘΕΩΡΙΑ

A2.2.1 Ιδανική συμπεριφορά

Ιδανικό αέριο μπορεί να θεωρηθεί εκείνο για το οποίο, σε όλες τις θερμοκρασίες και για συγκεκριμένες ποσότητες, ισχύουν τα ακόλουθα:

1. Ο νόμος του Boyle: $PV=f(T)$

2. Η εσωτερική του ενέργεια είναι ανεξάρτητη του όγκου του.

Ως συνέπεια της συνθήκης (2) η ενέργεια E (η εσωτερική ενέργεια που συμβολίζεται και με U) είναι ανεξάρτητη και από την πίεση. Απουσία εξωτερικών πεδίων η E είναι αποκλειστικά και μόνο συνάρτηση της θερμοκρασίας:

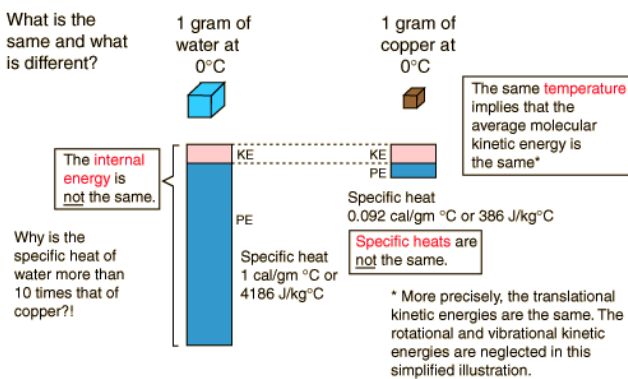
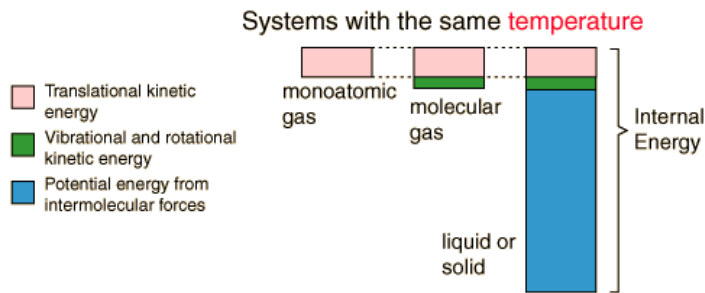
$$E=g(T)$$

Είναι προφανές ότι και η ενθαλπία ενός ιδανικού αερίου είναι επίσης συνάρτηση της θερμοκρασίας διότι:

$$H=E+PV=h(T)$$

Επομένως για μια συγκεκριμένη ποσότητα του αερίου μπορούμε να γράψουμε:

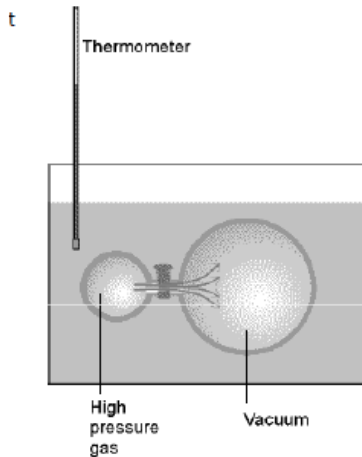
$$(\partial E/\partial V)_T=(\partial E/\partial P)_T=(\partial H/\partial V)_T=(\partial H/\partial P)_T=0 \tag{1}$$



Διαγραμμα A2.1.1.1 Εσωτερική ενεργεια ενός αεριου ενός υγρού και ενός στερεού

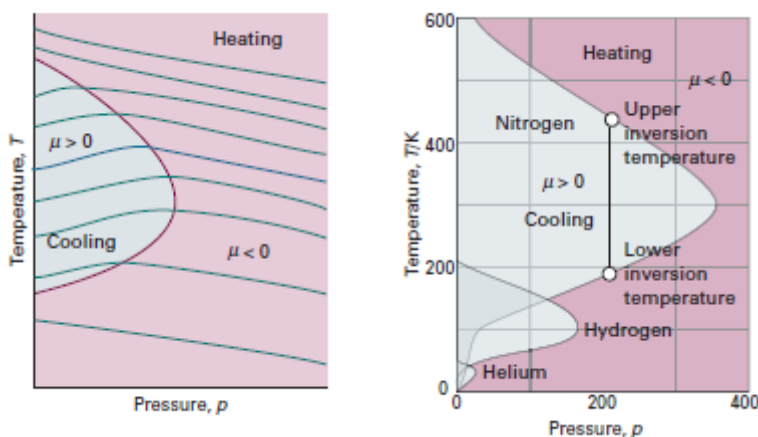
A2.1.2 Πείραμα Joule

Το γεγονός της μη εξάρτησης της εσωτερικής ενέργειας από τον όγκο ενός αερίου είχε προταθεί από τα πρώτα πειράματα των Gay-Lussac και Joule. Το πείραμά τους ήταν το εξής: μια ποσότητα αερίου που βρισκόταν σε κάποια αρχική θερμοκρασία (T_1), αφέθηκε να εκτονωθεί ελεύθερα μέσα σε ένα δοχείο που είχε εκκενωθεί αμέσως πριν. Το αρχικό κενό του δοχείου εξασφάλιζε ότι δεν παραγόταν έργο κατά την ελεύθερη εκτόνωση, ενώ τα αδιαβατικά τοιχώματα δεν επέτρεπαν την ανταλλαγή θερμότητας με το περιβάλλον (δηλ. $\Delta E=0$). Στο πείραμα αυτό (γνωστό σαν *πείραμα του Joule*) παρατηρήθηκε ότι η τελική θερμοκρασία του αερίου ήταν η ίδια με την αρχική ($T_2=T_1$), αποτέλεσμα που ως γνωστόν δεν ισχύει για πραγματικά αέρια! Το λανθασμένο αποτέλεσμα οφειλόταν στη συγκριτικά πολύ μεγαλύτερη θερμοχωρητικότητα του δοχείου εκτόνωσης από αυτήν του αερίου.



Σχήμα A2.1.2.1 : Εκτόνωση αερίου στο φαινόμενο Joule.

Αργότερα οι Joule και Thomson βελτίωσαν την πειραματική συσκευή και επιβεβαίωσαν ότι κατά την ελεύθερη εκτόνωση πραγματικών αερίων παρατηρούνται μικρές μεταβολές στη θερμοκρασία τους. Στο βελτιωμένο πείραμα τους, οι Joule και Thomson χρησιμοποίησαν συνεχή ροή αερίου μέσω πορώδους μεμβράνης κάτω από αδιαβατικές συνθήκες. *Επειδή η ροή του αερίου ήταν συνεχής, τα τοιχώματα της συσκευής έρχονταν σε θερμική ισορροπία με το αέριο που έρεε, η διαφορά μεταξύ της θερμοχωρητικότητας του αερίου και των τοιχωμάτων επηρέαζε κατά το ελάχιστο δυνατόν το αποτέλεσμα.*

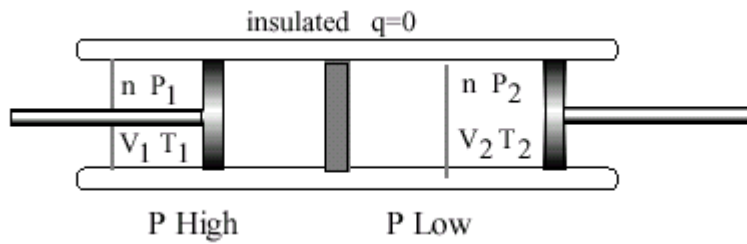


Σχήμα A2.1.2.2 Καμπύλη αναστροφής για αέρια Άζωτο Υδρογόνο Ήλιο.

A2.1.3 Μεταβολή της ενθαλπίας κατά την αδιαβατική εκτόνωση πραγματικού αερίου

Θεωρούμε ένα αέριο που ρέει αργά από αριστερά στα δεξιά μέσω ενός πορώδους διαφράγματος (σχ.A2-2) που αντιστοιχεί με το αποτέλεσμα της δράσης ενός φανταστικού εμβόλου σε δυο στάδια συμπίεσης και εκτόνωσης. Στα αριστερά του διαφράγματος η θερμοκρασία και η πίεση του αερίου είναι T_1 και P_1 και αντιστοιχεί σε χρονική στιγμή πριν

την εκτόνωση ενώ στα δεξιά του T_2 και P_2 μετά την εκτόνωση. Υποθέτουμε επιπλέον ότι έχουμε 1 mole αερίου με όγκο V_1 και ενέργεια E_1 στα αριστερά και V_2 και E_2 στα δεξιά. Κατά την φάση της συμπίεσης το σύστημα προσλαμβάνει έργο από το περιβάλλον $w_1 = +P_1 V_1$ ενώ κατά την εκτόνωση αποδίδει έργο στο περιβάλλον $w_2 = -P_2 V_2$.



Σχήμα A2.1.3.1 : Εκτόνωση αερίου στο φαινόμενο Joule-Thomson .

Το συνολικό έργο που αποδίδει το αέριο στο περιβάλλον κατά την ροή του είναι:

$$w = w_1 + w_2 = +P_1 V_1 - P_2 V_2$$

Επειδή υποθέσαμε ότι η διαδικασία είναι αδιαβατική, η μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας είναι:

$$\Delta E = E_2 - E_1 = Q - W = -W$$

Συνδυάζοντας τις δύο εξισώσεις βρίσκουμε ότι:

$$E_1 + P_1 V_1 = E_2 + P_2 V_2$$

$$H_1 = H_2 \quad 2.$$

που σημαίνει ότι η διαδικασία είναι *ισοενθαλπική* (συμβαίνει υπό σταθερή ενθαλπία).

Η μεταβολή της ενθαλπίας για μια διαδικασία που προκαλείται από απειροστές μεταβολές στην πίεση και την θερμοκρασία δίδεται από την εξίσωση:

$$dH = (\partial H / \partial P)_T dP + (\partial H / \partial T)_P dT \quad 3.$$

Επειδή στο συγκεκριμένο πείραμα η μεταβολή dH είναι μηδέν τούτο σημαίνει ότι οι μεταβολές dT και dP είναι εξαρτημένες. Την εξάρτηση αυτή την εκφράζουμε μέσω του *συντελεστή Joule-Thomson* μ_{JT} ως εξής:

$$\left(\frac{dT}{dP} \right)_H = - \frac{\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T}{\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P} = \mu_{JT} \quad 4.$$

Ο συντελεστής μ_{JT} που ορίζεται από αυτή την εξίσωση είναι γνωστός σαν *συντελεστής Joule-Thomson* και αντιπροσωπεύει το όριο του πειραματικού λόγου μεταβολής της θερμοκρασίας ως προς την πίεση, καθώς η διαφορά πίεσης τείνει στο μηδέν:

$$\mu_{JT} = \lim_{\Delta P \rightarrow 0} \left(\frac{\Delta T}{\Delta P} \right)_H \quad 5.$$

Πειραματικά βρέθηκε ότι η θερμοκρασία ΔT παρουσιάζει γραμμική μεταβολή συναρτήσει της πίεσης ΔP για μεγάλο εύρος τιμών πίεσης, και η παρατήρηση αυτή συμφωνεί με τη θεωρία που παρουσιάζεται στη συνέχεια.

Ο παρονομαστής της εξίσωσης 4 αντιστοιχεί στη γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του αερίου σε σταθερή πίεση C_P , ενώ ο αριθμητής στη περίπτωση των ιδανικών αερίων είναι μηδέν

(εξ. 1). Επομένως, για ένα ιδανικό αέριο, ο συντελεστής Joule -Thomson είναι μηδέν, και καμία διαφορά θερμοκρασίας δεν αναμένεται μεταξύ των δύο πλευρών του πορώδους διαφράγματος. Για τα πραγματικά αέρια όμως, ο συντελεστής Joule-Thomson είναι μια ένδειξη του μεγέθους της ποσότητας $(\partial H/\partial P)_T$ (την οποία μέσω θερμοδυναμικών νόμων μπορούμε να την συσχετίσουμε με την ποσότητα $(\partial E/\partial V)_T$ του πειράματος του Joule). Εάν χρησιμοποιήσουμε τη θερμοδυναμική εξίσωση:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P}\right)_T = -T\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P + V \quad 6.$$

μπορούμε να δείξουμε ότι για ένα ιδανικό αέριο ισχύει:

$$PV = \text{σταθερά} * T \quad 7.$$

όπου T η απόλυτη θερμοκρασία. Ο συντελεστής $(\partial H/\partial P)_T$ είναι επομένως μια ένδειξη της απόκλισης από την ιδανική συμπεριφορά του αερίου που προβλέπει η εξ. 7. Συνδυάζοντας τις εξ. 4 και 6 βρίσκουμε:

$$\mu_{JT} = \frac{T(\partial V/\partial T)_P - V}{C_p} \quad 8.$$

A2.1.4 Θεωρητικός υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson θεωρώντας ότι τα αέρια υπακούουν στην εξίσωση van der Waals.

Προκειμένου να προβλέψουμε το μέγεθος και τη συμπεριφορά του συντελεστή Joule-Thomson για ένα πραγματικό αέριο, μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την καταστατική εξίσωση των αερίων van der Waals. Για 1 γραμμομόριο η εξίσωση αυτή έχει την μορφή 9 όπου \bar{V} είναι ο γραμμομοριακός όγκος:

$$\left(P + \frac{a}{\bar{V}^2}\right)(\bar{V} - b) = RT \quad 9.$$

Μετασχηματίζοντας την εξίσωση (αφού αγνοήσουμε κατά προσέγγιση τον δευτεροβάθμιο όρο ab/V^2 , και αντικαθιστώντας τον όρο P/RT με $1/V$) βρίσκουμε:

$$P\bar{V} = RT - \frac{aP}{RT} + bP$$

και επομένως:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{R}{P} + \frac{a}{RT^2}$$

Συνδυάζοντας τις δύο αυτές εξισώσεις βρίσκουμε ότι:

$$\left(\frac{\partial \bar{V}}{\partial T}\right)_P = \frac{\bar{V} - b}{T} + \frac{2a}{RT^2} \quad 10.$$

και αντικατάσταση στην εξ. 8 μας οδηγεί στην εξίσωση:

$$\mu_{wdw} = \frac{(2a/RT) - b}{C_p} \quad 11.$$

Η εξίσωση 11 δεν περιέχει τις μεταβλητές P και V άμεσα, ενώ η C_p μπορεί να χαρακτηριστεί ουσιαστικά ανεξάρτητη των δύο αυτών μεταβλητών. Η εξάρτηση της θερμοχωρητικότητας από

την θερμοκρασία είναι σχετικά μικρή και κατά συνέπεια ο συντελεστής μ_{JT} θεωρείται ότι παραμένει σταθερός για τις τιμές του ΔT που αντιστοιχούν σε $\Delta P \approx 1 \text{ atm}$ (οι μεταβολές στη θερμοκρασία που παρατηρούνται για τα αέρια του παρόντος πειράματος είναι περίπου 1°). Επομένως, αναμένεται ο συντελεστής μ_{JT} να είναι ανεξάρτητος της μεταβολής της πίεσης ΔP , για ένα μεγάλο εύρος τιμών, όπως και προαναφέρθηκε.

Για τα περισσότερα αέρια κάτω από κανονικές συνθήκες, η μη ιδανική συμπεριφορά του αερίου καθορίζεται από τις ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων του αερίου οι οποίες υπερισχύουν των απωστικών δυνάμεων ($2a/RT > b$). Κατά συνέπεια, ο συντελεστής Joule-Thomson είναι θετικός, δηλαδή το αέριο ψύχεται κατά την εκτόνωση. Σε υψηλές θερμοκρασίες όμως, η ανισότητα αντιστρέφεται και το αέριο κατά την εκτόνωση θερμαίνεται. Η θερμοκρασία στην οποία ο συντελεστής Joule-Thomson αλλάζει πρόσημο ονομάζεται *θερμοκρασία αναστροφής* T_I . Για τα αέρια van der Waals :

$$T_I = \frac{2a}{Rb} \quad 12.$$

Η θερμοκρασία αναστροφής φτάνει συνήθως τους εκατοντάδες βαθμούς πάνω από τη θερμοκρασία δωματίου. Για τις περιπτώσεις του υδρογόνου και του ηλίου όμως, η T_I είναι χαμηλότερη από την θερμοκρασία δωματίου, γεγονός που οφείλεται στις πολύ ασθενείς ελκτικές δυνάμεις μεταξύ των μορίων τους.

A2.1.5 Θεωρητικός υπολογισμός συντελεστή Joule-Thomson με χρήση των μοντέλων Redlich-Kwong και Beattie-Bridgeman.

Άλλες ημιεμπειρικές καταστατικές εξισώσεις μπορούν επίσης να χρησιμοποιηθούν ώστε να προβλέψουν θεωρητικά τον συντελεστή μ_{JT} όπως η δυο σταθερών a b Redlich-Kwong (RK) :

$$P = \frac{RT}{\bar{V} - b} - \left[\frac{a}{\bar{V}(\bar{V} + B)T^{1/2}} \right]$$

13.

ή η πιο ακριβής εξίσωση αερίων Beattie-Bridgeman όπου για 1 mole αερίου έχουμε:

$$P = \frac{RT(1 - \varepsilon)}{\bar{V}^2} (\bar{V} + B) - \frac{A}{\bar{V}^2} \quad 14.$$

όπου $A = A_0(1 - a/\bar{V})$, $B = B_0(1 - b/\bar{V})$ και $\varepsilon = c/(\bar{V} T^3)$, και τα A_0 , B_0 , a , b , c είναι χαρακτηριστικές σταθερές των αερίων. Στην περίπτωση αυτή, ο συντελεστής Joule-Thomson δίδεται από την εξίσωση:

$$\mu_{BB} = \frac{1}{C_p} \left\{ -B_0 + \frac{2A_0}{RT} + \frac{4c}{T^3} + \left[\frac{2B_0b}{RT} - \frac{3A_0a}{(RT)^2} + \frac{5B_0c}{RT^4} \right] P \right\} \quad 15.$$

Χαρακτηριστικές σταθερές για van der Waals και Beattie-Bridgeman αέρια παρουσιάζονται στον πίνακα A2-2.

	He	H ₂	N ₂	CO ₂
van der Waals: ⁶				
<i>a</i>	0.0341	0.244	1.39	3.59
<i>b</i>	0.0237	0.0266	0.0391	0.0427
Beattie-Bridgeman: ³				
<i>A</i> ₀	0.0216	0.1975	1.3445	5.0065
<i>a</i>	0.05984	-0.00506	0.02617	0.07132
<i>B</i> ₀	0.01400	0.02096	0.05046	0.10476
<i>b</i>	0.0	-0.04359	-0.00691	0.07235
10 ⁻⁴ <i>c</i>	0.0040	0.0504	4.20	66.00

^a Units assumed are *V* in liters/mol, *p* in atmospheres, *T* in Kelvin degrees. (*R* = 0.08206 liter-atm deg⁻¹.)

Πίνακας A2.1.5.1: Τιμές σταθερών *a* και *b* που δίνουν διάφορες καταστατικές εξισώσεις. (για 1 mole)

A2.1.6. Ο συντελεστής Joule-Thomson υπολογιζόμενος από την εξίσωση virial

Η γενικότερη όμως από τις καταστατικές εξισώσεις είναι η εξίσωση virial η οποία εκφράζει την απόκλιση από την ιδανικότητα σαν μια δυναμοσειρά της πυκνότητας και του γραμμομοριακού όγκου, συνδέοντας άμεσα και θεωρητικά τις διαμοριακές δυνάμεις με τη συνάρτηση δυναμικού μεταξύ δυο μορίων:

$$\frac{p\bar{V}}{RT} = 1 + \frac{B_{2(T)}}{\bar{V}} + \frac{B_{3(T)}}{\bar{V}^2} + \dots$$

16

$B_{2(T)}$, $B_{3(T)}$ είναι ο δεύτερος και τρίτος συντελεστής virial αντίστοιχα οι οποίοι εξαρτώνται μόνο από τη θερμοκρασία και εκφράζουν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δύο και τριών μορίων. Σε χαμηλές πιέσεις -κάτω των 10 bar-ο όρος $B_{3(T)}$ μπορεί να αγνοηθεί και έτσι η συμπεριφορά του αερίου περιγράφεται χρησιμοποιώντας μόνο τον $B_{2(T)}$. Επιλύοντας την εξίσωση αυτή όπως την εξίσωση van der Waals προκύπτει η ανάλογη με την 8 σχέση:

$$\mu_{JT} = \frac{T \left(\frac{\partial B_2}{\partial T} \right)_p - B_2}{c_p}$$

17.

Από τη στατιστική μηχανική γνωρίζουμε για τον $B_{2(T)}$ ότι :

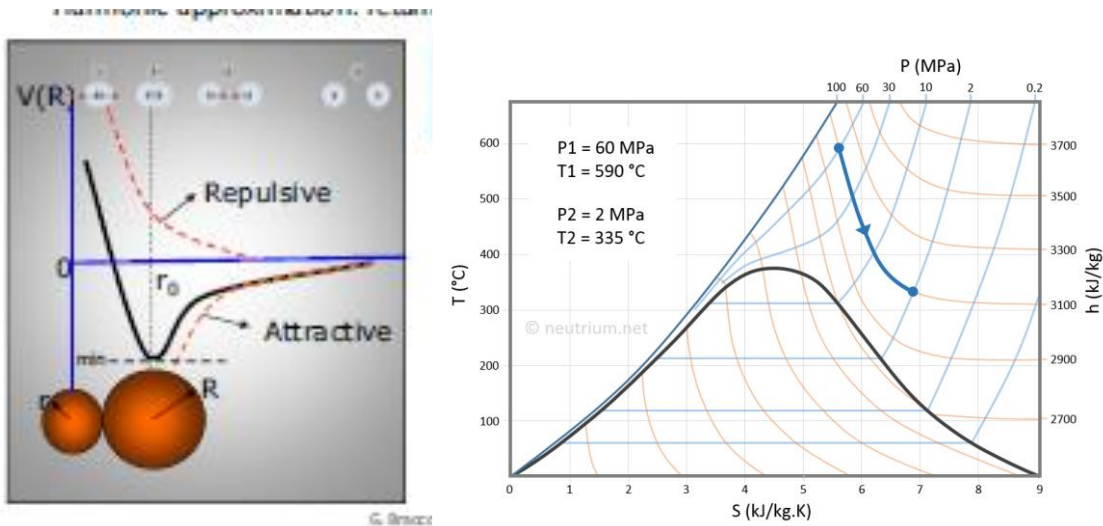
$$B_{2T} = N \int_0^{\infty} [1 - e^{-U(r)/kT}] 2\pi r^2 dr$$

18.

όπου *N* είναι ο αριθμός Avogadro, *k* η σταθερά Boltzmann, $U(r)$ η δυναμική ενέργεια μεταξύ δύο μορίων ως συνάρτηση της διαμοριακής απόστασης *r*, αν θεωρήσουμε ότι τα μόρια έχουν σφαιρική συμμετρία. Μια συνηθισμένη επιλογή για αυτή τη συνάρτηση είναι το δυναμικό Lennard-Jones 6-12 το οποίο έχει τη μορφή:

$$U_{(r)} = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad 19.$$

Όπου ε είναι το βάθος του πηγαδιού που αντιστοιχεί στο ελάχιστο του δυναμικού ενώ σ η απόσταση που αντιστοιχεί σε $U(r)=0$. Ο πρώτος όρος λαμβάνει υπ όψιν τις απωστικές δυνάμεις όταν τα μόρια έρχονται πολύ κοντά, ενώ ο δεύτερος τις ελκτικές (δυνάμεις London). Κάποια μαθηματικά προγράμματα όπως το Mathcad ή η Mathematica μπορούν να ολοκληρώσουν την εξίσωση 17 εφόσον τα όρια του ολοκληρώματος είναι ορισμένα.



Σχήμα A2.1.6.1 α) Διαμοριακές δυνάμεις μεταξύ δυο μορίων σύμφωνα με το δυναμικό Lennard-Jones. β) Διάγραμμα μεταβολής εντροπίας (άξονας x) ενθαλπίας και θερμοκρασίας (άξονες y όπου οι καμπύλες αντιστοιχούν σε ισοενθαλπικές μεταβολές.

A2.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Η πειραματική διάταξη που θα χρησιμοποιηθεί στο πείραμα παρουσιάζεται στο σχ. A.2.3.1.1 και περιλαμβάνει τα ακόλουθα όργανα:

1. Συσκευή Joule-Thomson
2. Κύλινδρος CO_2 .
3. Μειωτήρας για το CO_2 .
4. Κύλινδρος N_2 .
5. Μειωτήρας για το N_2 .
6. Στήριγμα για τους κυλίνδρους.
7. Λαστιχένιος σωλήνας αερίων.
8. Ψηφιακή συσκευή για μετρήσεις θερμοκρασίας.
9. Ανιχνευτής θερμοκρασίας, τύπου εμβύθισης.

A2.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η συσκευή του σχήματος A.2.3.1.1 αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα στο μέσον του οποίου βρίσκεται ένα πορώδες διάφραγμα. Στο ανοικτό άκρο του σωλήνα τοποθετείται ένα θερμοζεύγος Pt 100 που συνδέεται με ψηφιακό μετρητή θερμοκρασίας. Το θερμοζεύγος αυτό αποτελείται από τέσσερα σύρματα λευκοχρύσου μεταβλητής αγωγιμότητας. Ο μειωτήρας του κυλίνδρου βιδώνεται και ελέγχονται οι κύριες βαλβίδες. Οι σιδηροφιάλες πρέπει να είναι ασφαλισμένες στη θέση τους. Συνδέεται η γραμμή του αερίου μεταξύ του μειωτήρα και της συσκευής Joule-Thomson.

Ο ανιχνευτής θερμοκρασίας που βρίσκεται στην πλευρά της πίεσεως συνδέεται στη θέση 1 ενώ ο ανιχνευτής θερμοκρασίας που βρίσκεται στην ασυμπιεστή πλευρά στην θέση 2 της συσκευής μετρήσεως θερμοκρασιών. Η συσκευή έχει ικανότητα να μετρά διαφορές θερμοκρασιών μεταξύ των δυο διαμερισμάτων με ακρίβεια 0.01 °C.

Ο χώρος του πειράματος και η πειραματική συσκευή πρέπει να βρίσκονται σε θερμική ισορροπία στην αρχή των μετρήσεων. (Η πειραματική συσκευή δεν πρέπει να προσβάλλεται κατευθείαν από το ηλιακό φως ή άλλες πηγές θέρμανσης ή ψύξης). Το αέριο εκτονώνεται από τον χώρο T_1 στο χώρο T_2 στην αρχή έως 0.9 bar και κατόπιν η πίεση μειώνεται σταδιακά. Καταγράφεται η διαφορά πίεσης μεταξύ των δύο χώρων και η διαφορά θερμοκρασίας αφού έχει επέλθει εξισορρόπηση (ένα λεπτό περίπου μετά την εφαρμογή της πίεσης). Οι μετρήσεις γίνονται και για τα δυο αέρια, και καταγράφεται η ατμοσφαιρική πίεση και η θερμοκρασία περιβάλλοντος.



Σχήμα A2.3.1.1 :Πειραματική συσκευή

A2.4. ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Κατασκευάστε τη γραφική παράσταση της ΔT συναρτήσεως της ΔP για τα αέρια που μελετήσατε και προσαρμόστε την καλύτερη ευθεία στα σημεία. Υπολογίστε τους συντελεστές Joule Thomson από τη κλίση της ευθείας και την αβεβαιότητα της τιμής μέσω του υπολογιστικού προγράμματος. Οι ευθείες που πήρατε διέρχονται από την αρχή των αξόνων;

2. Υπολογίστε τις θεωρητικές τιμές των μ_{vdw} , μ_{BB} από τις σταθερές του πίνακα 1 και συγκρίνετε με τα πειραματικά αποτελέσματα.. Δίδονται $C_{P(N_2)}=0.286 \text{ lit.atm/deg}$, και $C_{P(CO_2)}=0.362 \text{ lit.atm/deg}$. Δώστε συγκριτικό πίνακα των θεωρητικών και πειραματικών τιμών για όλες τις καταστατικές εξισώσεις. Συγκρίνετε τις πειραματικές σας τιμές με τις τιμές της βιβλιογραφίας [4]. Συγκρίνετε τις τιμές της βιβλιογραφίας με τις θεωρητικές τιμες που υπολογίσατε. Σχολιάστε τις αποκλίσεις που παρατηρούνται και προτείνετε κάποια αιτιολογία. Μπορείτε να εξάγετε κάποιο γενικό συμπέρασμα για την χρήση των εξισώσεων αυτών;

3. Δείξτε την εξίσωση 6. Δώστε την εξίσωση van der Waals, Beattie-Bridgeman και Redlich-Kwong με τη μορφή της virial υποδεικνύοντας τον δεύτερο συντελεστή για κάθε εξίσωση. Δείξτε την εξίσωση του συντελεστή Joule-Thomson για αέρια τύπου van der Waals (μ_{vdw}), και για αέρια τύπου Beattie-Bridgeman (μ_{BB}).

4. Περιγράψτε το πείραμα Joule και δώστε τις διαφορές των δυο πειραμάτων μεταξύ τους. Για το πείραμα “Joule” έχουμε το συντελεστή η όπου:

$$\eta = -\left(\frac{\partial T}{\partial V}\right)_E = \frac{\left(\frac{\partial E}{\partial V}\right)_T}{\left(\frac{\partial E}{\partial T}\right)_V} = \frac{T\left(\frac{\partial P}{\partial T}\right)_V - P}{C_v}$$

Από την καταστατική εξίσωση των αερίων van der Waals βρίσκουμε ότι για 1 mole $\eta = a/(V^2 C_v)$, ενώ η μεταβολή της θερμοκρασίας όταν τα δύο δοχεία του πειράματος έχουν τον ίδιο όγκο είναι $\Delta T = -a/(2VC_v)$, όπου V είναι ο αρχικός μοριακός όγκος του αερίου και C_v η θερμοχωρητικότητα του αερίου σε συνθήκες σταθερού όγκου. (α) Υπολογίστε τη ΔT για το CO_2 .

(β) Εάν τα δύο μέρη του δοχείου του πειράματος είχαν όγκο 10 lit το καθένα, και ήταν φτιαγμένα από χαλκό, σφαιρικού σχήματος και πάχους 1mm υπολογίστε τη διαφορά θερμοκρασίας που θα παρατηρούσαμε σε ένα πείραμα Joule, εάν αρχικά είχαμε 10 lit CO_2 , σε πίεση 1atm.

5. Αναφέρετε σύγχρονες εφαρμογές του φαινομένου Joule-Thomson.

6. Οι αρνητικές τιμές που πήρατε έχουν φυσική σημασία; Διερευνήστε.

7. Υπολογίστε την θερμοκρασία αναστροφής των αερίων από την εξίσωση 12.

8. Ποια είναι η φυσική σημασία της πτώσης της θερμοκρασίας κατά την αδιαβατική εκτόνωση ενός πραγματικού αερίου. Σχολιάστε τη διαφορά των πειραματικών τιμών μεταξύ των συντελεστών μεταξύ των δυο αερίων και αιτιολογήστε.

9. Δείξτε ότι ο μ_{JT} σύμφωνα με την καταστατική εξίσωση η Redlich-Kwong(RK) :

$$\mu_{JT} = \frac{1}{C_p} \left[\frac{5a}{2RT^{3/2}} - b \right]$$

και κατόπιν υπολογίστε τον συντελεστή Joule-Thomson για τα δυο αέρια εάν a και b εμπειρικές παράμετροι που για το N_2 είναι 15.38 και 0.02677 και για το CO_2 63,78 και 0,02969.

10. Δείξτε την εξίσωση 16. Εάν για τον δεύτερο virial συντελεστή ισχύει ο κατωτέρω πίνακας υπολογίστε τον συντελεστή Joule-Thomson του CO_2 και N_2 για τη θερμοκρασία του πειράματος προσαρμόζοντας τα δεδομένα σε μια δευτεροβάθμια καμπύλη.

CO_2		N_2	
T/K	B2(T)cm ³ mol ⁻¹	T/K	B2(T)cm ³ mol ⁻¹
280	-143	200	-34
290	-132.5	223.2	-26.4
298.15	-124.5	225	-24
300	-122.7	250	-15
310	-113.9	273.15	-10.4
320	-105.8	300	-4
		323,2	-0,4

11. Διερευνήστε πως μεταβάλλεται η εντροπία α) κατά την ισοενθαλπική συμπίεση και β) κατά την ισοενθαλπική εκτόνωση (του πειράματος Joule Thomson) με τη βοήθεια της εξίσωσης 20 και του διαγράμματος.

12. Εξηγείστε ποια είναι η φυσική σημασία των συντελεστών a b της εξίσωσης van der Waals. Ποιες είναι οι μονάδες τους.

13. Εξηγείστε τι σημαίνει απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά και πως συσχετίζεται με την δυνατότητα συμπύκνωσης κάθε αερίου;

14. Σχολιαστε τα residual για κάθε αέριο και εξηγήστε εάν πρέπει να απορριφθούν κάποια σημεία.

A2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Garland Nibler Shoemaker *Experiments in Physical Chemistry* (Mc Graw Hill NY 7η έκδοση, NY 2003 σελ 96-104)
2. Matthews *Experimental physical chemistry* (Oxford 1985 σελ 16-20)
3. Halpern A. *Experimental Physical chemistry* (Sec ed Prentice Hall, N Jersey 1998 σελ 189-99)
4. Hecht J. *Chem. Educ.* 530-533 Halpern A. *J. Chem. Educ.* **63** 11 σελ 1001-1002
5. a) D. Lide (ed) *Handbook of chemistry and physics* (82 ed CRC Press Boca Raton FL 2001-02) b) Dean (ed) *Lange's Handbook of chemistry* (15ed, McGrawHill, NY, 1999) c) Perry Chilton *Chemical engineers handbook* (5ed Mc Graw Hill NY 1973)
6. J. P. Joule and W. Thomson (Lord Kelvin), *Phil. Trans.* **143**, 357 (1853); **144**, 321 (1854).

ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑ ΑΕΡΙΩΝ

A3.1.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός της ισόχωρης και ισοβαρούς γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας του αέρα που θεωρείται μίγμα διατομικών αερίων \bar{C}_p και \bar{C}_v καθώς και του λόγου των δυο γραμμομοριακών θερμοχωρητικοτήτων γ από τη μέτρηση της ταχύτητας του ήχου.

A3.2 ΘΕΩΡΙΑ

Η μοριακή ή γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα \bar{C} ενός αερίου δίδεται από το λόγο της μεταβολής της θερμότητας dQ προς τη μεταβολή της θερμοκρασίας dT ανά γραμμομόριο αερίου(mole):

$$\bar{C} = \frac{1}{n} \frac{dQ}{dT} \quad 1.$$

όπου n είναι ο αριθμός των γραμμομορίων του αερίου. Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της θερμοδυναμικής:

$$dQ = dE + PdV \quad 2.$$

όπου E είναι η εσωτερική ενέργεια, V ο όγκος και P η πίεση του αερίου. Από τις εξισώσεις 1 και 2 προκύπτει για ισόχωρη θερμοχωρητικότητα $V=\text{const}$ $dV=0$ ότι:

$$\bar{C}_v = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_v = \frac{1}{n} \frac{dE}{dT} \quad 3.$$

ενώ για την ισοβαρή θερμοχωρητικότητα $p=\text{const}$ $dp=0$:

$$\bar{C}_p = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial Q}{\partial T} \right)_p = \frac{1}{n} \left(\frac{dE}{dT} + P \frac{dV}{dT} \right) \quad 4.$$

όπου C_v και C_p είναι οι γραμμομοριακές θερμοχωρητικότητες του αερίου σε σταθερό όγκο και σταθερή πίεση αντίστοιχα. Στην περίπτωση των ιδανικών αερίων από την καταστατική εξίσωση έχουμε:

$$PV = nRT \quad 5.$$

βρίσκουμε ότι $P(dV/dT)=nR$, και συνδυάζοντας τις εξ. 3 και 4 καταλήγουμε στην σχέση

$$C_p - C_v = R \quad 6.$$

όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

A3.2.1 Εσωτερική ενέργεια και βαθμοί ελευθερίας

Ο αριθμός των βαθμών ελευθερίας f (degrees of freedom) ενός μορίου είναι ο αριθμός των ανεξάρτητων συντεταγμένων που απαιτούνται για τον προσδιορισμό της γεωμετρίας (δηλαδή του σχήματος) του μορίου και της θέσης του στο χώρο. Ένας τρόπος για την επίτευξη του σκοπού αυτού είναι η χρήση των τριών καρτεσιανών συντεταγμένων για κάθε άτομο. Με τον τρόπο αυτό ένα μόριο που περιέχει N άτομα θα έχει $3N$ βαθμούς ελευθερίας.

Ένας άλλος πιο βολικός τρόπος είναι η κατάταξη των βαθμών ελευθερίας σε τρεις κατηγορίες ως εξής:

1.Μεταφορικοί βαθμοί ελευθερίας: Τρεις ανεξάρτητες συντεταγμένες απαιτούνται για να προσδιοριστεί η θέση του κέντρου μάζας του μορίου.

2. *Περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας*: Για τα μόρια που αποτελούνται από δύο ή περισσότερα άτομα απαιτείται επιπλέον ο προσδιορισμός του προσανατολισμού τους στο χώρο. Για *μη-γραμμικά μόρια* ο προσανατολισμός τους προσδιορίζεται από την περιστροφή του μορίου γύρω από τους *τρεις άξονες της ροπής αδράνειας* (δηλ. *τρεις* περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας). Για *διατομικά και γραμμικά* πολυατομικά μόρια, ο ένας από τους άξονας ροπής αδράνειας είναι ο άξονας του μορίου. Ο προσανατολισμός του μορίου ως προς τον άξονα αυτό παραμένει αμετάβλητος (η ροπή αδράνειας ισούται με το μηδέν), επομένως *μόνο δύο άξονες περιστροφής απαιτούνται για τον προσδιορισμό του προσανατολισμού του μορίου* (δηλ. *δύο* περιστροφικοί βαθμοί ελευθερίας).

3. *Δονητικοί βαθμοί ελευθερίας*: Επειδή τα μόρια δονούνται διαρκώς, η πλήρης περιγραφή της θέσης τους απαιτεί τον προσδιορισμό της απομάκρυνσης των ατόμων από τη θέση ισορροπίας. Επειδή ο συνολικός αριθμός των βαθμών ελευθερίας πρέπει να είναι $3N$, τούτο σημαίνει ότι οι δονητικοί βαθμοί ελευθερίας είναι $3N-5$ για *γραμμικά μόρια* και $3N-6$ για *μη-γραμμικά μόρια*.

A3.2.2 Θεώρημα της ισοκατανομής της ενέργειας

Το θεώρημα της *ισοκατανομής της ενέργειας* (*equipartition of energy*) προκύπτει από την κλασική στατιστική μηχανική. Σύμφωνα αυτό, *κάθε όρος του οποίου το τετράγωνο εμφανίζεται στην μικροσκοπική εξίσωση της ενέργειας, συνεισφέρει $1/2kT$ στη συνολική ενέργεια*, όπου k η σταθερά Boltzmann. Επειδή η μεταφορική ενέργεια δίδεται από την εξίσωση $E_T = 1/2m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$, όπου $v_{x,y,z}$ είναι οι τρεις συνιστώσες της ταχύτητας κατά μήκος των τριών καρτεσιανών συντεταγμένων, η συνεισφορά κάθε μορίου στην ενέργεια του αερίου είναι:

$$\begin{aligned} E_T &= 1/2kT + 1/2kT + 1/2kT = 3 \cdot (1/2kT) \\ &= (\text{μεταφορικός βαθμός ελευθερίας}) \cdot (1/2kT). \\ &= f_T (1/2RT) \quad (\text{ανά mole αερίου}) \end{aligned} \quad 7.$$

Χρησιμοποιήσαμε την σχέση $R = k \cdot N$, όπου N ο αριθμός Avogadro, και με f_T συμβολίσαμε τον μεταφορικό βαθμό ελευθερίας. Κατ' ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι η περιστροφική (E_R) ενέργεια του αερίου δίδεται από τη σχέση:

$$E_R = f_R (1/2RT) \quad 8.$$

Στην περίπτωση της *μεταφορικής* κίνησης η εφαρμογή του θεωρήματος της ισοκατανομής της ενέργειας (αν και στηρίζεται στην κλασική μηχανική) είναι σε συμφωνία με την κβαντομηχανική. Έτσι ότι όταν η θερμοκρασία γίνει μηδέν, η ενέργεια των μορίων μηδενίζεται. Η κλασική θεώρηση της *περιστροφικής* ενέργειας των μορίων για τις συνηθισμένες θερμοκρασίες δωματίου βρίσκεται επίσης σε συμφωνία με την κβαντομηχανική. (Εξαιρέσεις παρατηρούνται στην περίπτωση του υδρογόνου σε θερμοκρασίες κάτω από $100K$ όπου η περιστροφική ενέργεια του υδρογόνου είναι σημαντικά μικρότερη από την πρόβλεψη του θεωρήματος της ισοκατανομής).

Η *δονητική* ενέργεια των μορίων είναι όμως ισχυρά κβαντισμένη και εξαρτάται έντονα από τη θερμοκρασία.. Η κλασική προσέγγιση αποτυγχάνει αφού ακόμα και στη θερμοκρασία του απόλυτου μηδενός ($0K$) τα μόρια εξακολουθούν να δονούνται με τη συχνότητα της θεμελιώδους κατάστασής τους.

Η πλήρης περιγραφή της *δονητικής* ενέργειας απαιτεί μεθόδους κβαντικής στατιστικής μηχανικής. Για το συγκεκριμένο πείραμα μπορούμε να διακρίνουμε δύο ακραίες περιπτώσεις : μια όπου το αέριο βρίσκεται κάτω από κανονικές συνθήκες και μια όπου η θερμοκρασία είναι *πάρα πολύ υψηλή* (βλ πίνακα A3.2.2.1). Στις δύο αυτές περιπτώσεις η δονητική ενέργεια ανά mole αερίου έχει την μορφή:

$$E_V = \begin{cases} \text{σταθερή} & T \leq 20^\circ \text{C} \\ f_V RT, & T \gg 20^\circ \text{C} \end{cases} \quad 9.$$

Για ενδιάμεσες θερμοκρασίες, η δονητική συνεισφορά στην συνολική ενέργεια εξαρτάται από το συγκεκριμένο τρόπο (mode) της δόνησης. Οι τρόποι δόνησης που περιλαμβάνουν γενικά τάσεις δεσμών (bond stretching) είναι υψηλότερης συχνότητας από τους τρόπους κάμψης (bending modes). Με υψηλότερες συχνότητες χαρακτηρίζονται επίσης οι δονήσεις που αφορούν άτομα με μικρό ατομικό βάρος, ενώ όσο ισχυρότερος είναι κάποιος χημικός δεσμός, τόσο υψηλότερη είναι η συχνότητα της δόνησής του. Οι κανόνες της στατιστικής μηχανικής προβλέπουν ότι στις χαμηλότερες θερμοκρασίες τη μέγιστη συνεισφορά στη δονητική ενέργεια του αερίου την συνεισφέρουν οι κανονικοί τρόποι δόνησης¹ με τις χαμηλότερες συχνότητες. Η εξίσωση της θεμελιώδους συχνότητας του αρμονικού ταλαντωτή:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}}$$

(όπου ν είναι η συχνότητα του δεσμού, K η σταθερά του δεσμού, m η ανηγμένη μάζα του μορίου) δικαιολογεί τα προηγούμενα συμπεράσματα.

Στην περίπτωση των περισσότερων διατομικών αερίων όπου ο μοναδικός βαθμός δονητικής ελευθερίας είναι η τάση του δεσμού, η δονητική συνεισφορά είναι πάρα πολύ μικρή έως αμελητέα. Το άζωτο πχ έχει την κλασσική τιμή μόνο στους 4000K. Πολυατομικά μόρια έχουν όμως στη θερμοκρασία δωματίου σημαντική δονητική συνεισφορά στη θερμοχωρητικότητα ιδίως αν συμπεριλαμβάνουν βαριά άτομα.

Η συνολική ενέργεια του αερίου δεν είναι παρά το άθροισμα των τριών μορφών ενέργειας:

$$E = E_T + E_R + E_V \quad 10.$$

Η εξίσωση 10 της συνολικής ενέργειας αγνοεί τη συνεισφορά της ηλεκτρονικής ενέργειας των μορίων. Για τα περισσότερα όμως μόρια, σε χαμηλές θερμοκρασίες (θερμοκρασίες δωματίου), η ηλεκτρονική συνεισφορά στη συνολική ενέργεια είναι ελάχιστη.

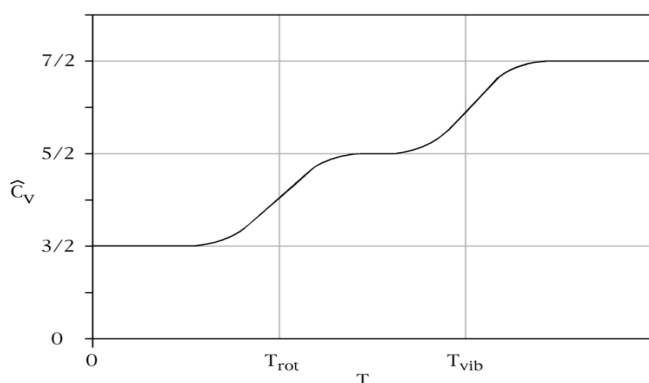
Η \bar{C}_V εξαρτάται μόνο από τη μεταβολή της εσωτερικής ενέργειας του αερίου και επομένως συνδυάζοντας τις εξισώσεις 3 και 10, και για χαμηλές θερμοκρασίες ισχύει:

$$\begin{aligned} \bar{C}_V &= \frac{1}{n} \frac{d}{dT} (E_T + E_R + E_V) \\ &= \frac{1}{n} \frac{d}{dT} \left(n f_T \frac{1}{2} RT + n f_R \frac{1}{2} RT + \text{σταθερά} \right) \\ &= \frac{R}{2} (f_T + f_R) \end{aligned} \quad 11.$$

ενώ για πολύ υψηλές θερμοκρασίες:

$$\bar{C}_V = \frac{R}{2} (f_T + f_R + 2f_V) \quad 12.$$

¹Κανονικοί τρόποι δόνησης (normal modes of vibration) είναι εκείνοι για τους οποίους όλα τα άτομα του μορίου φτάνουν στην μέγιστη και ελάχιστη απομάκρυνση από την θέση της ισορροπίας τους ταυτόχρονα.



Substance	θ_{rot} (K)	θ_{vib} (K)
H_2	85.4	6140
O_2	2.1	2239
N_2	2.9	3352
HCl	4.2	440
CO	2.8	3080
NO	2.4	2690
Cl_2	0.36	810

Σχήμα A3.2.2.1: Η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα c_v ενός διατομικού μορίου -στην περίπτωση μας του H_2 -ως συνάρτηση της θερμοκρασίας.

Πίνακας A3.2.2.1: Χαρακτηριστικές θερμοκρασίες περιστροφής και δόνησης διατομικών μορίων.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΑΔΙΑΒΑΤΙΚΟΥ ΣΥΝΤΕΛΕΣΤΗ $\gamma=c_p/c_v$ ΜΕΣΩ ΤΗΣ ΤΑΧΥΤΗΤΑΣ ΤΟΥ ΗΧΟΥ

A3.2.3 ΘΕΩΡΙΑ

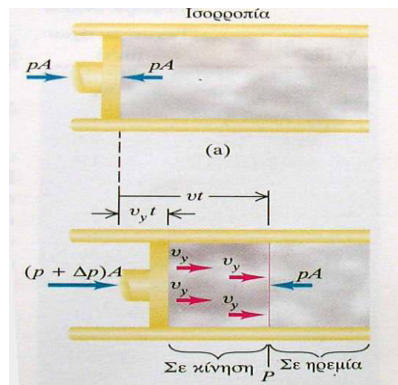
Σύμφωνα με τη φυσική θεώρηση ο ήχος αποτελεί ένα *διάμηκες* κύμα πίεσης το οποίο διαδίδεται σε ένα μέσο στερεό υγρό ή αέριο. Ο ήχος που παράγεται από μια μηχανικά δονούμενη πηγή αποτελεί κύμα πίεσης το οποίο περιλαμβάνει εναλλακτικά *πυκνώματα* και *αραιώματα* του αερίου διαδίδεται με κάποια ταχύτητα σε κάποιο ορισμένο διάστημα. Για παράδειγμα όταν κάποιος μιλά η ταλάντωση των φωνητικών χορδών του δημιουργεί ένα κύμα το οποίο διαδίδεται στον αέρα. Οι δονήσεις αυτές γίνονται αισθητές από την μεμβράνη του τύμπανου του αυτιού ενός άλλου προσώπου. Η ταχύτητα των ηχητικών κυμάτων είναι πολύ μικρότερη από την ταχύτητα των φωτεινών κυμάτων για παράδειγμα. Έτσι όταν βρεθούμε στον αγωνιστικό χώρο ενός σταδίου πρώτα βλέπουμε τον καπνό απ το πιστόλι του αφέτη και κατόπιν ακούμε τον ήχο. Το ανθρώπινο αυτί συλλαμβάνει συχνότητες από 20-20000Hz..

A3.2.3.1 Απόδειξη της εξίσωσης 13

Ας θεωρήσουμε ένα ρευστό πυκνότητας ρ σε σωλήνα διατομής A . Σε κατάσταση ισορροπίας το αέριο έχει ομοιόμορφη πίεση p . Τη στιγμή $t=0$ αρχίζουμε να κινούμε το έμβολο από αριστερά προς τα δεξιά με μια σταθερή ταχύτητα u_y (σχήμα A3.2.3.1). Τα γειτονικά μόρια του αερίου προς το έμβολο αρχίζουν να κινούνται και επομένως αρχίζει μια διάδοση κύματος προς τα δεξιά, και επομένως διαδοχικά τμήματα του ρευστού κινούνται και να συμπιέζονται σε διαδοχικούς χρόνους. Μετά από χρόνο t η διαταραχή φθάνει σένα σημείο. Τα τμήματα του αερίου αριστερά του σημείου αυτού κινούνται ενώ δεξιά είναι ακίνητα. Το όριο μεταξύ κινούμενων και ακίνητων μερών του αερίου ταξιδεύει προς η διεύθυνση της διάδοσης με ταχύτητα c που είναι η ταχύτητα με την οποία διαδίδεται το κύμα. Σε χρόνο t το έμβολο έχει κινηθεί σε απόσταση $u_y t$ ενώ το όριο της διάδοσης ct . Η ορμή αυτής της μάζας του κυλίνδρου που αρχικά ήταν ακίνητη ενώ άρχισε να κινείται είναι $(\rho ctA)u_y$. Ο αρχικός όγκος του αερίου ελαττώθηκε κατά $Au_y t$. Μέτρο ελαστικότητας B είναι ο συντελεστής αναλογίας που δείχνει την ομοιόμορφη συμπίεση ενός υλικού και ισούται προς το λόγο της *διατμητικής τάσης* (δύναμη προς επιφάνεια) που ασκείται σ'ένα σώμα προς την *παραμόρφωση* που υφίσταται. Στην περίπτωση ενός αερίου η διατμητική τάση ισούται με την πίεση. Έτσι το μέτρο της ελαστικότητας του όγκου ισούται προς την μεταβολή της

πίεσης προς την κλασματική μεταβολή του όγκου ($\Delta V/V$). Ο λόγος αυτός ισούται προς v_y/c . Έτσι $B = \Delta p c / v_y \Rightarrow \Delta p = B v_y / c$.

Η πίεση στο κινούμενο ρευστό είναι $p + \Delta p$ και η δύναμη που εφαρμόζεται από το έμβολο είναι $(p + \Delta p)A$. Η συνολική δύναμη στο κινούμενο ρευστό είναι $\Delta p A$ ενώ η ώθηση είναι $\Delta p A = B v_y / c A t$. Εφ' όσον τη στιγμή 0 το αέριο είναι ακίνητο η μεταβολή της ορμής ταυτίζεται προς την ορμή τη στιγμή t . $B v_y / c A t = \rho c t A v_y$ έτσι $c = \sqrt{B / \rho}$



Σχήμα Α3.2.3.1 Διάδοση ηχητικού κύματος μέσω αερίου.

Για απειροστή μεταβολή πίεσης και όγκου $B = -V dp/dV$. Πρέπει λοιπόν να γνωρίζουμε πώς μεταβάλλεται η πίεση p σε σχέση με τον όγκο V σ' ένα ιδανικό αέριο. Η θερμική αγωγιμότητα των αερίων είναι πολύ μικρή και η συχνότητα των μορίων μεγάλη, έτσι θεωρούμε ότι η διαδικασία γίνεται σχεδόν αδιαβατικά και χρησιμοποιούμε το αδιαβατικό μέτρο ελαστικότητας του όγκου B_s αφού $pV^\gamma = \text{σταθερό}$. Παραγωγίζοντας ως προς V παίρνουμε

$$dp/dV V^\gamma + \gamma p V^{\gamma-1} = 0$$

Διαιρώντας δια $V^{\gamma-1}$ παίρνουμε $B_s = -V dp/dV = \gamma p$

$$c = \sqrt{\gamma p / \rho} = \sqrt{\gamma R T / M}$$

Για ιδανικό αέριο έχουμε όπου M είναι το Μοριακό βάρος του αερίου:

$$\gamma = \frac{M c^2}{R T} \quad 13.$$

Α3.2.3.2 Εναλλακτική απόδειξη της εξίσωσης 13

Η εξίσωση ενός διαμήκους κύματος το οποίο διαδίδεται στον άξονα x εντός ομογενούς μέσου πυκνότητας ρ είναι:

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = c^2 \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad 14.$$

όπου y η απομάκρυνση του σωματιδίου από την θέση ισορροπίας. Η παραμόρφωση στο AB που προκαλείται από τη μεταβολή της πίεσης θα είναι $\mathcal{G} y / \mathcal{G} x$:

$$\frac{\partial y}{\partial x} = \frac{\Delta V}{V} = -\frac{\Delta \rho}{\rho} \quad 15.$$

ΔV , $\Delta \rho$ είναι αντίστοιχα οι μεταβολές του όγκου και της πυκνότητας που προκλήθηκαν λόγω της διάδοσης του ηχητικού κύματος (μεταβολή της πίεσης Δp στην ατμοσφαιρική πίεση). Από το νόμο του Hook προκύπτει ότι :

$$-\Delta p = B_s \frac{\partial y}{\partial x} \quad 16.$$

B_s είναι το μέτρο της ελαστικότητας του όγκου. Η δύναμη που δρα στο επίπεδο αυτό AB είναι $-(\partial \Delta p / \partial x) \delta x$. Σύμφωνα με τον δεύτερο νόμο της κίνησης του Νεύτωνα η δύναμη αυτή ισούται επίσης με $(\rho \delta x) \partial^2 y / \partial t^2$. Έτσι παίρνουμε:

$$\frac{\partial \Delta p}{\partial x} = -\rho \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad 17.$$

$$\frac{\partial^2 y}{\partial t^2} = \frac{B_s}{\rho} \frac{\partial^2 y}{\partial x^2} \quad 18.$$

Από τη σύγκριση των εξισώσεων 14 και 17 προκύπτει ότι $\rho c^2 = B_s$ και η εξίσωση 15 γίνεται $\Delta p = \rho c^2 (\Delta \rho / \rho) = c^2 \Delta \rho$ ή

$$c^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_s$$

Εφ' όσον $\rho = M / \bar{V}$ ο γραμμομοριακός όγκος έχουμε:

$$c^2 = \frac{\bar{V}}{\rho} \left(\frac{\partial p}{\partial V} \right)_s = -\frac{\bar{V}^2}{M} \left(\frac{\partial p}{\partial \bar{V}} \right)_s \quad 19.$$

Εάν η διάδοση αυτή θεωρηθεί ως αντιστρεπτή αδιαβατική διαδικασία τότε προκύπτει ότι για ένα ιδανικό αέριο :

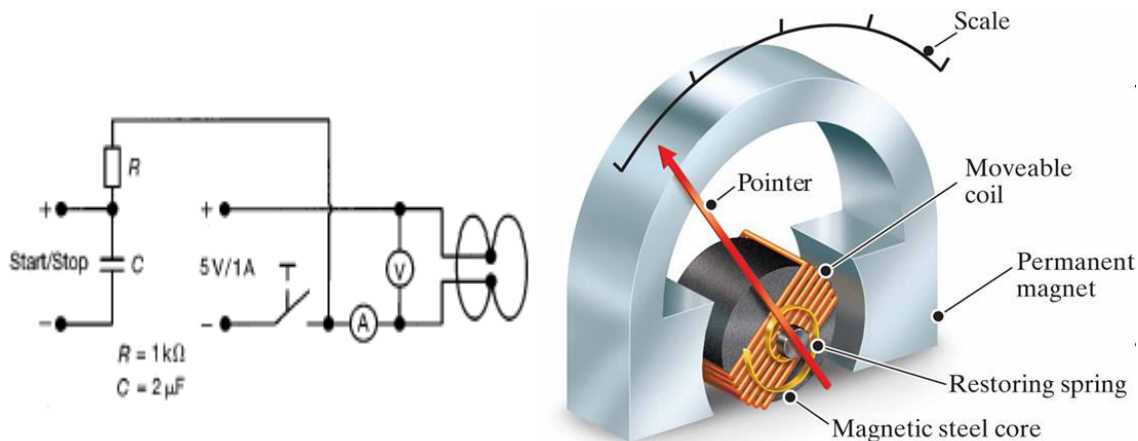
$$c^2 = \gamma \frac{p}{\rho} = \gamma \frac{RT}{M}$$

Εάν θεωρήσουμε τον αέρα αέριο van der Waals τότε :

$$c^2 = \gamma \frac{p}{\rho} \left(1 - \frac{a}{p\bar{V}^2} + \frac{\beta}{\bar{V}} \right) = \gamma \frac{RT}{M} \left(1 + \frac{2a}{p\bar{V}^2} + \frac{2b}{\bar{V}} \right) \quad 20.$$

A3.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Η πειραματική διάταξη των σχημάτων A3.3.1.2 και A3-4 αποτελείται από μια φιάλη αερίου χωρητικότητας 5.551 η οποία θερμαίνεται από δύο σύρματα Νικελίου-Χρωμίου, 0,1 mm διαμέτρου και περίπου 15 cm μήκους, τα οποία συνδέονται παράλληλα. Η 5 Volt έξοδος του τροφοδοτικού χρησιμοποιείται σαν η πηγή ενέργειας. Η φιάλη συνδέεται μέσω μιας τριπλής στρόφιγγας με δύο σύριγγες και ένα μανόμετρο. Η διέλευση του ρεύματος πρέπει να είναι πολύ σύντομη ($\Delta t \ll 0,5$ sec). Οι τιμές του ρεύματος I (σε A) και τάσης U (σε Volt) μετρούνται ξεχωριστά.



Σχήμα A3.3.1.1: Σύνδεση του χρονοδιακόπτη. Παρατηρείστε τη θέση του βολτομέτρου και του αμπερομέτρου .b) Αρχή λειτουργίας αναλογικού πολυμέτρου.

Όργανα μέτρησης ρεύματος

Τα περισσότερα αναλογικά όργανα μέτρησης τάσης και έντασης του ρεύματος χρησιμοποιούν ένα σύστημα d Arsonval. Ένας πεταλοειδής μόνιμος μαγνήτης περιέχει μεταξύ των πόλων του ένα πηνίο που μπορεί να περιστρέφεται. Όταν λοιπόν το πηνίο διαρρέεται από ρεύμα εξασκείται πάνω του μια ροπή η οποία εξαρτάται από τον αριθμό των σπειρών ,την επιφάνειά τους, την ένταση του μαγνητικού πεδίου, καθώς και την ένταση του ηλεκτρικού ρεύματος. Η ροπή αυτή προκαλεί απόκλιση σε μια λεπτή βελόνα -ένα δείκτη στερεωμένο κάθετα πάνω στο πηνίο η οποία είναι ανάλογη της έντασης του ρεύματος που διαρρέει το πηνίο και καταγράφεται πάνω στην κλίμακα του οργάνου. Το αμπερόμετρο περιέχει ακόμα μια αντίσταση παράλληλη προς το βασικό μηχανισμό για να αυξηθεί η έκταση των μετρήσεων που καλύπτει. Το βολτόμετρο περιέχει τον ίδιο μηχανισμό με μια μεγαλύτερη αντίσταση στη σειρά. Για να μετρήσουμε τάση τοποθετούμε το βολτόμετρο παράλληλα προς το κύκλωμα ενώ για να μετρήσουμε ένταση του ρεύματος τοποθετούμε το αμπερόμετρο στη σειρά διακόπτοντας το κύκλωμα και αρχίζοντας από τις μεγαλύτερες κλίμακες.

Ένα ψηφιακό πολύμετρο περιλαμβάνει ολοκληρωμένα κυκλώματα για την μέτρηση τάσης έντασης και αντίστασης, ένα μετατροπέα του αναλογικού σήματος σε ψηφιακό (ADC analog to digital converter) δηλαδή σε αριθμό ανάλογο προς την τιμή της τάσης εισόδου ο οποίος αναγράφεται στην οθόνη υγρών κρυστάλλων. Στην είσοδο υπάρχει ένας διαιρετής τάσης ώστε να ταξινομηθεί η τάση εισόδου σε περιοχή κατάλληλη για την ανάγνωση του μετατροπέα. Για την μέτρηση της έντασης του ρεύματος μετρείται η τάση που προκύπτει έπειτα από τη διέλευση ρεύματος σε πρότυπες αντιστάσεις του οργάνου. Τα ψηφιακά όργανα έχουν πλεονεκτήματα έναντι των αναλογικών όσον αφορά την ακρίβεια της κλίμακας, την ταχύτητα λήψης ένδειξης , το ότι δεν απαιτείται μηδενισμός, ενώ δεν συμπεριλαμβάνουν κινούμενα μέρη τα οποία κινδυνεύουν να βραχυκυκλωθούν.

A3.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

A.3.3.2.1 Μέτρηση της ισοβαρούς θερμοχωρητικότητας C_p

Πλένουμε τις σύριγγες με αιθανόλη και τις αφήνουμε να στεγνώσουν στον αέρα. Η σύριγγα των 50 ml χρησιμοποιείται για να ανιχνευθεί η μεταβολή του όγκου που προκαλείται από τη θέρμανση του αερίου. Με τη βοήθεια της οριζόντιας σύριγγας των 100 ml τοποθετείται κατακόρυφα ως εξής: Από την αρχική θέση επικοινωνίας όλων (τριπλή βάνα ανοικτή) μετακινούμε την οριζόντια σύριγγα ώσπου να επιτύχουμε ανύψωση της κατακόρυφης σύριγγας περίπου έως την ένδειξη των 20 ml. Στο σημείο αυτό η κατακόρυφη σύριγγα απομονώνεται γυρίζοντας τη βάνα προς τα δεξιά. Ελέγχουμε αν η περιστροφή γίνεται ελεύθερα περιστρέφοντας το έλασμα. Η περιστροφή του εμβόλου με την βοήθεια της μεταλλικής πλάκας που είναι κολλημένη στο κάτω μέρος του μειώνει την τριβή

μεταξύ του εμβόλου και της σύριγγας. Ανοίγουμε το μετρητή σε σύντομο χρονικό διάστημα και μετρούμε την διαφορά του όγκου που προκαλείται από την διαστολή του αέρα της φιάλης ενώ το έμβολο της σύριγγας συνεχίζει να περιστρέφεται ελεύθερα. Μετά από κάθε λήψη τιμής επαναφέρουμε το έμβολο στην αρχική του θέση αφαιρώντας αέρα από το σύστημα με τη βοήθεια και της οριζόντιας σύριγγας. Ζυγίζουμε το έμβολο προκειμένου να προσδιορίσουμε την ελάττωση στη πίεση της φιάλης που προκαλεί το βάρος του. Επαναλαμβάνουμε το πείραμα.

Η συνολική ενέργεια που μεταφέρεται στο αέριο υπό μορφή θερμότητας ΔQ είναι:

$$\Delta Q = UI \Delta t \quad 21.$$

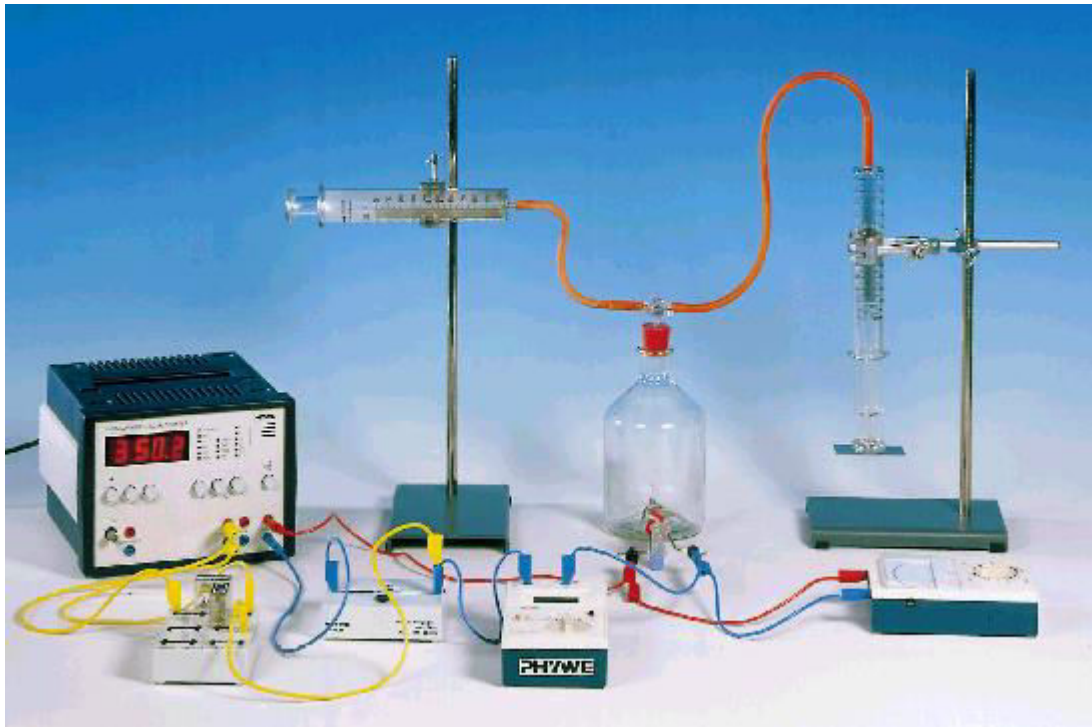
Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά ΔT προκαλεί αύξηση στον όγκο του αερίου κατά ΔV στη σταθερή πίεση P . Υποθέτοντας ιδανική συμπεριφορά του αέρα από την εξ. 5 βρίσκουμε ότι:

$$\left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{nR}{P} = \frac{V}{T} \Rightarrow \Delta T = T \frac{\Delta V}{V} \quad 22.$$

Από το συνδυασμό των εξ. 1, 13 και 14 βρίσκουμε:

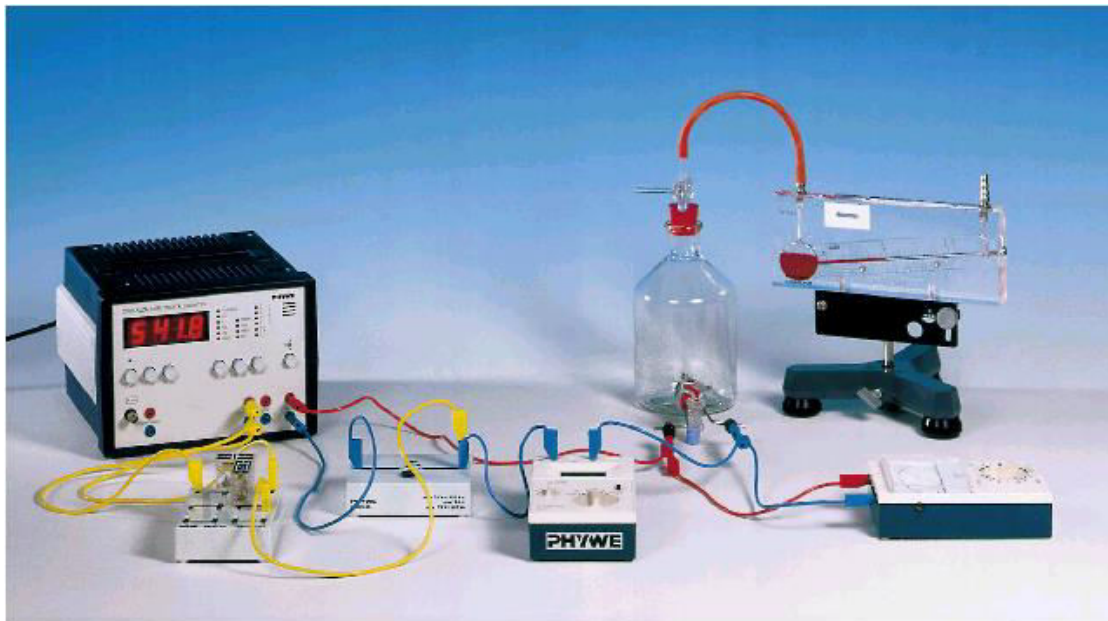
$$\bar{C}_p = \frac{UIV \Delta t}{nT \Delta V} \quad 23.$$

Αποκλίσεις της πίεσης P από την ατμοσφαιρική $P_o=1013$ mbar και της θερμοκρασίας T από την $T_o=273.2$ K πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη διορθώνοντας τον μοριακό όγκο V_m . Η συνολική πίεση είναι $P = \text{ατμοσφαιρική πίεση} - \text{πίεση από το βάρος της σύριγγας}$.



Σχήμα Α3.3.1.2: Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της μοριακής θερμοχωρητικότητας σε σταθερή πίεση.

Α3.3.2.2 Μέτρηση ισόχωρης θερμοχωρητικότητας



Σχήμα A3.3.2.2.1: Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της μοριακής θερμοχωρητικότητας σε σταθερό όγκο.

Συνδέουμε το μανόμετρο ακριβείας με το δοχείο όπου βρίσκεται το αέριο. Το μανόμετρο ελέγχεται ώστε να είναι σε οριζόντια θέση. Ανοίγουμε την στρόφιγγα του πυθμένα ώστε να εξισορροπηθούν οι πιέσεις και η αρχική ένδειξη του μανομέτρου να είναι μηδέν. Κλείνουμε την στρόφιγγα. Με την βοήθεια του χρονοδιακόπτη κλείνουμε το κύκλωμα και θερμαίνουμε το αέριο με σύντομες διελεύσεις ρεύματος στην κλίμακα 0-2 mbar. Διαβάζουμε την ένδειξη του μανομέτρου αμέσως μετά την θέρμανση. Πριν από κάθε μέτρηση φροντίζουμε να είναι διαβρεγμένος καλά ο σωλήνας του μανομέτρου. Οι μετρήσεις της τάσης και της έντασης γίνονται στο τέλος συνδέοντας το βολτόμετρο και το αμπερόμετρο. Καταγράφουμε την ατμοσφαιρική πίεση από το βαρόμετρο καθώς επίσης και τη θερμοκρασία του χώρου. Επαναλαμβάνουμε την μέτρηση.

Η αύξηση της θερμοκρασίας κατά ΔT προκαλεί αύξηση της πίεσης κατά ΔP όταν ο όγκος V είναι σταθερός:

$$\Delta T \approx \left(\frac{\partial T}{\partial P} \right)_V \Delta P + \left(\frac{\partial T}{\partial V} \right)_P \Delta V \quad 24.$$

και υποθέτοντας ιδανική συμπεριφορά οι εξ. 5 και 16 δίδουν:

$$\Delta T = \frac{T}{PV} (P\Delta V + V\Delta P) \quad 25.$$

Από τις εξισώσεις 3, 13 και 17 βρίσκουμε:

$$\bar{C}_V = R \left(\frac{UI\Delta t - P\Delta V}{P\Delta V + V\Delta P} \right) \quad 26.$$

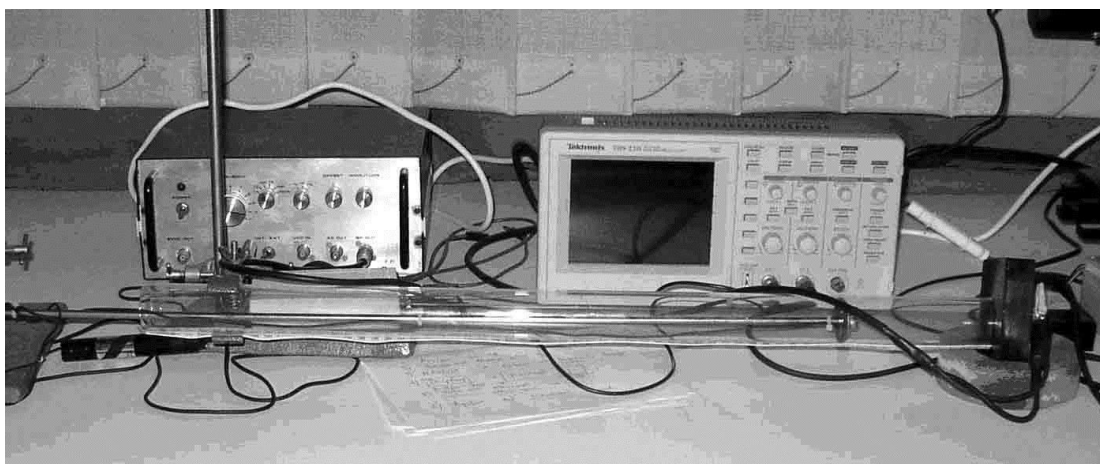
Η μεταβολή του όγκου οφείλεται στην ελάχιστη μετατόπιση του υγρού του μανόμετρου από το αέριο. Για το μανόμετρο του πειράματος η μετατόπιση του όγκου δίδεται από την σχέση:

$$\Delta V = a \Delta P$$

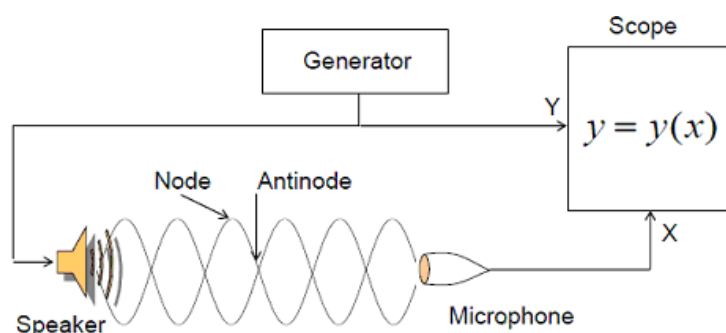
όπου $a=0.855 \text{ cm}^3/\text{mbar}$ και αντικαθιστώντας στην εξ. 18 έχουμε:

$$\bar{C}_V = \frac{R(UI\Delta t - aP\Delta P)}{(aP + V)\Delta P} = \frac{RUI\Delta t}{(aP + V)\Delta P} - \frac{aPR}{(aP + V)} \quad 27.$$

A3.3.3.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ



Φωτογραφία A3.3.3.3.1 Πειραματική διάταξη. Διακρίνεται ο σωλήνας Kundt (έμβολο-μικρόφωνο αριστερά, σταθερό μεγάφωνο δεξιά) ενισχυτής σήματος, παλμογεννήτρια, παλμογράφος



Σχήμα A3.3.3.3.2 Σχηματική απεικόνιση της πειραματικής διάταξης. Έχουν σχεδιαστεί τα στάσιμα κύματα εντός του σωλήνα με τους δεσμούς και τις κοιλίες μετατοπίσης

Η μέθοδος στηρίζεται σε μία τροποποιημένη διάταξη του σωλήνα του Kundt. Ένας σωλήνας έχει τη δυνατότητα να μεταβάλλει το μήκος του με τη βοήθεια ενός εμβόλου. Στον κλειστό σωλήνα δημιουργούνται στάσιμα διαμήκη κύματα. Μια παλμογεννήτρια δίνει ένα ορισμένο παλμό στο μεγάφωνο του σωλήνα. Για τον αέρα επιλέγεται μια συχνότητα 1000-2000Hz. Ένα μικρόφωνο τοποθετημένο στο έμβολο και κινούμενο μαζί του καταγράφει τον ήχο και το σήμα μέσω ενός ενισχυτή οδηγείται στον παλμογράφο.

A3.3.3.3.1 Περιγραφή των ηλεκτρονικών οργάνων

Παλμογεννήτρια Η γεννήτρια παράγει μια χρονικά εξαρτώμενη τάση, μεταβάλλομενης περιόδου και η συχνότητα, η οποία μπορεί να είναι ημιτονοειδής, τριγωνική ή τετραγωνική, μεταβλητού πλάτους και συχνότητας.

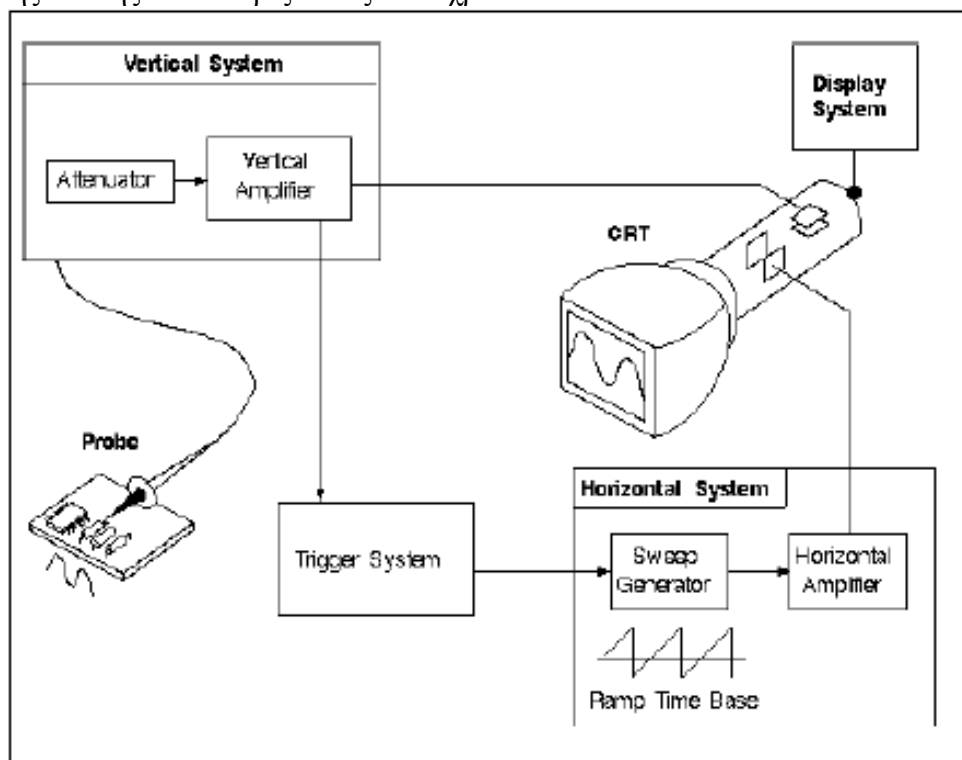
Παλμογράφος

Ο παλμογράφος μπορεί να μετρήσει τάση, χρόνο και διαφορά φάσης μεταξύ δύο τάσεων καθώς και να παρέχει οπτική απεικόνιση κυματομορφών. Με την προσθήκη ενός μεταλλάκτη (*transducer*) -ο οποίος μετατρέπει ένα φυσικό ερέθισμα δηλαδή ηχητικό σήμα, μηχανική τάση, πίεση, φως ή θερμότητα, σε ηλεκτρικό ρεύμα- ένας παλμογράφος χρησιμοποιείται ευρύτατα σε πολλούς τομείς της έρευνας και της τεχνολογίας. Το «κινητό» μέρος στον παλμογράφο είναι η δέσμη των ηλεκτρονίων, που έχει αμελητέα «αδράνεια» και γι' αυτό είναι σε θέση να απεικονίζει γρήγορες μεταβολές της τάσης σε αντίθεση με

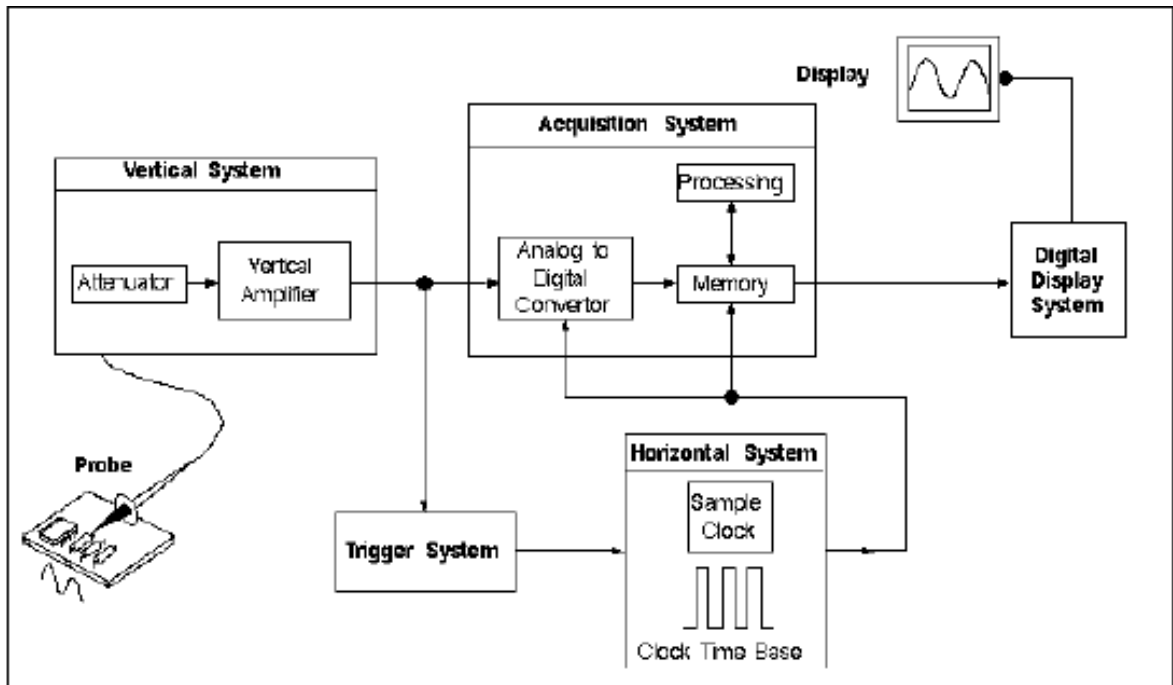
συνήθη όργανα μέτρησης που τα μηχανικά τους μέρη έχουν μεγάλη αδράνεια και ως εκ τούτου δεν μπορούν να παρακολουθήσουν γρήγορες μεταβολές στην τάση του ρεύματος οπότε δεν μετρούν στιγμιαίες τιμές τάσης αλλά μέσες ή ενεργές τιμές,

Αρχή λειτουργίας αναλογικού καθοδικού παλμογράφου

Το κυριότερο εξάρτημα του αναλογικού παλμογράφου είναι ο καθοδικός σωλήνας. Αποτελείται από ένα γυάλινο σωλήνα, ο οποίος στο ένα άκρο του έχει μία κάθοδο, ενώ κατά το άλλο άκρο του διευρύνεται και καταλήγει σε μία σχεδόν επίπεδη φωσφορίζουσα επιφάνεια, την οθόνη. Η παραγωγή των ηλεκτρονίων οφείλεται στη θερμιοδική εκπομπή της καθόδου, που θερμαίνεται από το νήμα. Τα ηλεκτρόνια αυτά έλκονται από την άνοδο που έχει σχήμα κυλίνδρου ή δίσκου με μια μικρή τρύπα στη μέση, και βρίσκεται σε δυναμικό θετικό κατά μερικές χιλιάδες Volt ως προς την κάθοδο. Αμέσως μετά την κάθοδο υπάρχει ένα μεταλλικό πλέγμα, σε μεταβλητό αρνητικό δυναμικό ως προς την κάθοδο, που αφ' ενός συγκεντρώνει τα ηλεκτρόνια προς το κέντρο της ανόδου και αφ' ετέρου, με κατάλληλη ρύθμιση του αρνητικού δυναμικού, ελέγχει την ένταση της ηλεκτρονικής δέσμης. Η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στην εσωτερική επίπεδη επιφάνεια του καθοδικού σωλήνα η οποία είναι επικαλυμμένη με στρώμα φωσφόρου. Όταν ο φώσφορος διεγερθεί από την πρόσπτωση των ηλεκτρονίων της δέσμης παράγει ένα πρασινογάλαζο φθορισμό ο οποίος εμφανίζεται σαν φωτεινή κηλίδα στην οθόνη. Ο κάθετος άξονας αντιστοιχεί στο μέγεθος της τάσης ενώ ο οριζόντιος στον χρόνο.



Σχημα Α3b-3 Σχηματική απεικόνιση καθοδικού παλμογράφου. Διακρίνεται το θερμαινόμενο νήμα εκπομπής η άνοδος P, Q η άνοδος επιτάχυνσης R, άνοδος εστίασης S, κάθοδος και τα πλακίδια απόκλισης οριζόντια και κάθετα.



Σχημα Α3b-3 Σχηματική απεικόνιση καθοδικού παλμογράφου

Ο ψηφιακός παλμογράφος παίρνει δείγμα από την εισερχόμενη τάση ανά σταθερά χρονικά διαστήματα και μετατρέπει το αναλογικό σήμα σε ψηφιακό μέσω επεξεργασίας του σήματος εισόδου και αποθήκευσης του ADC (Analog to digital Converter). Το σήμα αποθηκεύεται στη μνήμη του οργανου και μέσω επεξεργασίας του σήματος οδηγεί στην αποτύπωση της κυματομορφής στην οθόνη.

Οι ψηφιακοί παλμογράφοι έχουν ορισμένα πλεονεκτήματα σε σχέση με τους αναλογικούς, δυνατότητα επεξεργασίας και αποθήκευσης του προβαλλόμενου σήματος, δυνατότητα αυτομάτων μετρήσεων και μετασχηματισμών, καλύτερη απομόνωση του σήματος και επίσης πραγματοποίησης μαθηματικών μετασχηματισμών.

Στη μέθοδο μέτρησης με βάση το χρόνο η δέσμη μετακινείται οριζόντια κατά μήκος της επιφάνειας κατά μια επιλεγμένη ταχύτητα (ταχύτητα σάρωσης). Η κάθετη μετατόπιση της δέσμης που προκαλείται από ένα μεταβαλλόμενο σήμα εισόδου μετράται όσο διαρκεί η σάρωση αυτή. Έτσι παράγεται ένα ορατό ίχνος της κυματομορφής. Εάν το σήμα είναι περιοδικό ή επαναλαμβανόμενο η κυματομορφή που βλέπουμε αντιστοιχεί στη συχνότητα του κύματος επειδή η σάρωση ξεκινά όταν η είσοδος του σήματος φτάσει σε μια ορισμένη τιμή. Ρυθμίσεις της ταχύτητας σάρωσης, της κάθετης ευαισθησίας και του επίπεδου σκανδαλισμού είναι απαραίτητες για να φθάσουμε στο επιθυμητό επίπεδο σήματος.

Κατά τον τρόπο μέτρησης xy αν έχουμε παλμογράφο διπλής δέσμης αντί για οριζόντια ταχύτητα σάρωσης, έχουμε ένα χρονικά ανεξάρτητο σχήμα. Επειδή η συχνότητες των δυο κυμάτων είναι ίδιες Εφ όσον έχουμε ίδια φάση μεταξύ των δύο σημάτων εισόδου και εφ όσον και τα δύο κανάλια έχουν εννοείται την ίδια ευαισθησία παίρνουμε μια ευθεία γραμμή σε γωνία 45° . Ο τρόπος αυτός χρησιμοποιείται όταν θέλουμε να βρούμε τη σχέση φάσης που έχουν δύο περιοδικά σήματα.

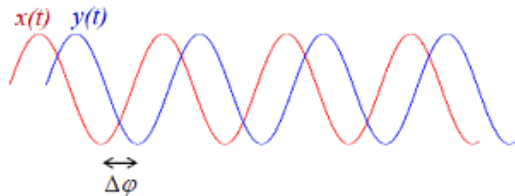
A3.3.3.2. Πειραματικό μέρος

Ανοίγουμε τον παλμογράφο. Στη θέση measure καταγράφεται ή συχνότητα του σήματος στο κανάλι 1 (f). Κατόπιν με την επιλογή display ενώ λαμβάνονται και τα δυο σήματα μαζί τίθεται το σήμα από την παλμογεννήτρια (πομπός) στον άξονα x ενώ το σήμα από το μικρόφωνο του εμβόλου(δέκτης) στο y. Η σύνθεση των κυμάτων καταγράφεται στην οθόνη σε σχήμα Lissajous ίδιου πλάτους. Το έμβολο μετακινείται αργά

μέχρι να δούμε μια ευθεία γραμμή. Όταν το σχήμα μεταβληθεί από μια κλίση 45° δεξιά έως 45° αριστερά τότε το έμβολο έχει μετακινηθεί κατά μισό μήκος κύματος. Καταγράφουμε την απόσταση στην οποία παρατηρήσαμε την θέση ταύτισης μέσω μιας κλίμακας στερεωμένης στο σωλήνα. Καταγράφεται η συχνότητα f της πηγής απευθείας f . Καταγράφουμε την πίεση και θερμοκρασία του εργαστηρίου.






Μαθηματική έκφραση των σχημάτων Lissajous

Έστω ότι έχουμε δυο κύματα $y(t)=Y_0\sin(ft)$ και $x(t)=X_0\sin(ft-\Delta\phi)$ όπου $\Delta\phi$ είναι η διαφορά φάσης μεταξύ των δυο κυμάτων $y(t)$ και $x(t)$. Θεωρώντας ότι $X_0= Y_0$

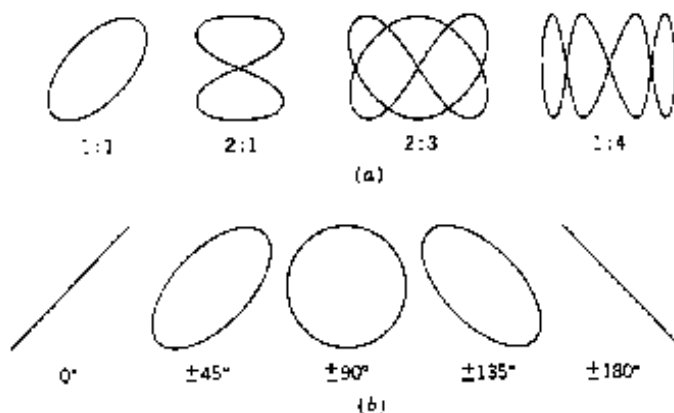


Εάν η $\Delta\phi = 0$ τότε $y(t)=Y_0\sin(ft)$ και $x(t)=X_0\sin(ft-\Delta\phi)= X_0\sin(ft)$ έτσι

$y(t) = Y_0 \sin(ft)$ $x(t) = X_0 \sin(ft - \Delta\phi)$ Assuming $X_0=Y_0$		$y(x)$
If $\Delta\phi = 0$	$y(t) = \sin(ft)$ $x(t) = \sin(ft)$	$y(x)=x$
If $\Delta\phi = \pi/2$ (a quarter of period)	$y(t) = \sin(ft)$ $x(t) = \sin(ft - \pi/2) = \cos(ft)$	$y(x)$
$y^2(t) + x^2(t) = \sin^2(ft) + \cos^2(ft) = 1$	\Rightarrow	$y^2(t) + x^2(t) = 1$
$y(t) = Y_0 \sin(ft)$ $x(t) = X_0 \sin(ft - \Delta\phi)$ Assuming $X_0=Y_0$		$y(x)$
If $\Delta\phi = \pi$ (a half of period)	$y(t) = \sin(ft)$ $x(t) = \sin(ft - \pi) = -\sin(ft)$	$y(x)=-x$
If $\Delta\phi = 3\pi/2$ (three quarters of period)	$y(t) = \sin(ft)$ $x(t) = \sin(ft - 3\pi/2) = -\cos(ft)$	$y(x)$
$y^2(t) + x^2(t) = \sin^2(ft) + \cos^2(ft) = 1$	\Rightarrow	$y^2(t) + x^2(t) = 1$
$y(t) = Y_0 \sin(ft)$ $x(t) = X_0 \sin(ft - \Delta\phi)$ Assuming $X_0=Y_0$		$y(x)$
If $\Delta\phi = 2\pi$ (full period)	$y(t) = \sin(ft)$ $x(t) = \sin(ft)$	$y(x)=x$
Full period corresponds to λ		

Διαφορά φάσης	0	$\lambda/4$	$\lambda/2$	$3\lambda/4$	λ
Σχήμα στον παλμογράφο					

Σχήμα A3b-2a: Σύνοψη διαφορών φάσης και ενδείξεων στον παλμογράφο Εάν $X_0 \neq Y_0$ τότε ο κύκλος μεταβάλλεται σε έλλειψη.



Σχήμα A3b-2 b: Γενική περίπτωση σχημάτων Lissajous σε διάφορες σχέσεις και διαφορές φάσεων.

A3.4. 1 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Σχεδιάστε τις γραφικές παραστάσεις των ΔP και ΔV συναρτήσεων του χρόνου Δt του πειράματος και προσαρμόστε τις καλύτερες ευθείες στα δεδομένα. Δώστε και το συμπληρωματικό διάγραμμα καταλοίπων (residuals). Από τις κλίσεις των ευθειών και με τη βοήθεια των εξ. 15 και 19 προσδιορίστε τις θερμοχωρητικότητες \bar{C}_V και \bar{C}_P , και συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τις αναμενόμενες τιμές των εξ. 11 και 12 και με τις αποδεκτές τιμές.
2. Προσδιορίστε την αβεβαιότητα στο τελικό σας αποτέλεσμα με βοήθεια του λογισμικού και συζητήστε τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος. Ποιο σφάλμα είναι το πιο καθοριστικό και γιατί;
3. Εάν η υπόθεση της ιδανικής συμπεριφοράς του αέρα δεν ισχύει η καταστατική εξίσωση των αερίων van der Waals (βλέπε πείραμα Joule-Thomson) απαιτείται για την περιγραφή του συστήματος. Δείξτε τότε τις νέες μορφές των εξ. 15 και 19. Υποθέτοντας ότι ο αέρας είναι κατ' εξοχήν N_2 , ποιες είναι τιμές που δίδουν τα πειραματικά δεδομένα για van der Waals συμπεριφορά;
4. Σημασία και εφαρμογές του πειράματος.
5. Προβλέψτε τον αριθμό των δονητικών και περιστροφικών βαθμών ελευθερίας για τα μόρια Ar , HCl , C_2H_2 , CO_2 , CS_2 , C_2H_4 , C_2H_6
6. Αναφέρατε εναλλακτικές πειραματικές διατάξεις. Όπου είναι εφικτό σχολιάστε τις.
7. Η δονητική θερμοχωρητικότητα δίδεται από τη σχέση 20:

$$c_v = Nk_B \left(\frac{\theta_v}{T} \right)^2 \frac{e^{\theta_v/T}}{(e^{\theta_v/T} - 1)^2}$$

όπου $\theta_{vib} = \frac{h\nu_e}{k_B T} = \frac{hc\nu_e}{k_B T}$ είναι η χαρακτηριστική δονητική θερμοκρασία ($k_B T = h\nu$) σε κυματάρηθους. Ποιο είναι το όριο της c_v για υψηλές και ποιο για χαμηλές θερμοκρασίες.

Ποια είναι η συνεισφορά της στο N_2 , O_2 , I_2 στη θερμοκρασία δωματίου (300K) αν οι χαρακτηριστικές θερμοκρασίες δόνησης είναι 3392,01K 2273,64K 308,65 K αντίστοιχα.

8. Βρείτε από τη βιβλιογραφία το διάγραμμα της γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα του H_2 σε σχέση με την θερμοκρασία. Ερμηνεύσατε το μη αναμενόμενο μέγιστο που παρατηρείται στην περιστροφική συνεισφορά. *Βοήθημα:* έχει να κάνει με την στατιστική πυρηνών.

9. Υπολογίστε τη συνεισφορά της υγρασίας στη θερμοχωρητικότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Η απόλυτη υγρασία προκύπτει αν μετατρέψουμε την τιμή της σχετικής υγρασίας που μας δίνει το υγρασιόμετρο σε απόλυτη και ανάγουμε την περιεκτικότητα του ατμοσφαιρικού αέρα. Είναι σημαντική η διόρθωση αυτή;

A3.4.2 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

10. Δώστε τα αποτελέσματά σας με την μορφή πίνακα και υπολογίστε το $\lambda/2$ χωρίς να λάβετε υπ όψιν σας την απόσταση από την αρχή-γιατί; Από την μέση τιμή του $\lambda/2$ και την συχνότητα f υπολογίστε την ταχύτητα του ήχου στον αέρα. Υπολογίστε το σφάλμα των μετρήσεών σας όπου σα σφάλμα να λάβετε την τυπική απόκλιση των μετρήσεων σας.

B. Εναλλακτικά δώστε ένα διάγραμμα όπου στον άξονα y να φαίνεται το μήκος που παρατηρήθηκε ο δεσμός ενώ στον άξονα x ο αριθμός του δεσμού. Υπολογίστε την ταχύτητα του ήχου και το γ και κατόπιν συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με τον λόγο γ όπως προβλέπεται από το θεώρημα ισοκατανομής της ενέργειας.

2. Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τα θεωρητικά αναμενόμενα για υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες. Λαμβάνοντας υπ όψιν την θερμοκρασία του πειράματος και το πειραματικό σας σφάλμα οι περιστροφικοί και δονητικοί βαθμοί ελευθερίας πρέπει να ληφθούν υπ όψιν; Εξηγείστε.

3. Ποια είναι τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος. Αντιπαραβάλλετε το πηλίκο C_p/C_v από την προηγούμενη διαδικασία (A3) με το γ . Ποιος υπολογισμός είναι πιο ακριβής για το γ και γιατί;

4. Εάν στους $0^\circ C$ $c(\text{αιθυλενίου})=317\text{m/s}$, ποια είναι η τιμή του γ ; Εάν έχουμε ιδανική συμπεριφορά ποια είναι η τιμή της C_v στη θερμοκρασία αυτή; Εξαρτάται η ταχύτητα του ήχου από τη πίεση;

A3.5. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Garland D, Nibler J, Shoemaker D *Experimental physical chemistry* (7 ed, McGraw Hill ,NY2003 σελ 104-112)
2. Halpern *Experimental physical chemistry* (Second edition, Prentice Hall 1997 σελ 71-89)
3. *J Chem .Educ* 1986 **63**,3 σελ 252 -253
4. *Handbook of chemistry and physics Lange Handbook of chemistry*
5. Skoog *Αρχές της ενόργανης ανάλυσης* (Κωσταράκης Αθήνα 2002)
6. Serway *Physics* τόμοι I και III σελ 302 και 30 τρίτη έκδοση (Saunders college 1990)
7. White J *Physical chemistry laboratory experiments* (Prentice Hall, N. Jersey 1975 σελ. 168-173)

ΑΝΥΨΩΣΗ ΤΟΥ ΣΗΜΕΙΟΥ ΖΕΣΕΩΣ

Α4.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Όταν κάποιο συστατικό διαλυθεί σε κάποιο συγκεκριμένο διαλύτη, τότε το σημείο βρασμού του διαλύτη σχεδόν πάντα ανυψώνεται. Το φαινόμενο αυτό αποτελεί μια από τις *αθροιστικές ιδιότητες (colligative properties)* του συστατικού το μέτρο της οποίας εξαρτάται σχεδόν αποκλειστικά από τον αριθμό των moles του συστατικού σε σχέση με τον διαλύτη. Άλλες αθροιστικές ιδιότητες είναι: η μείωση της τάσης των ατμών, η ταπείνωση του σημείου τήξεως, και η οσμωτική πίεση. Στο παρόν πείραμα προσδιορίζεται το μοριακό βάρος μιας ουσίας μετρώντας την ανύψωση που προκαλεί στο σημείο ζέσεως του διαλύτη της.

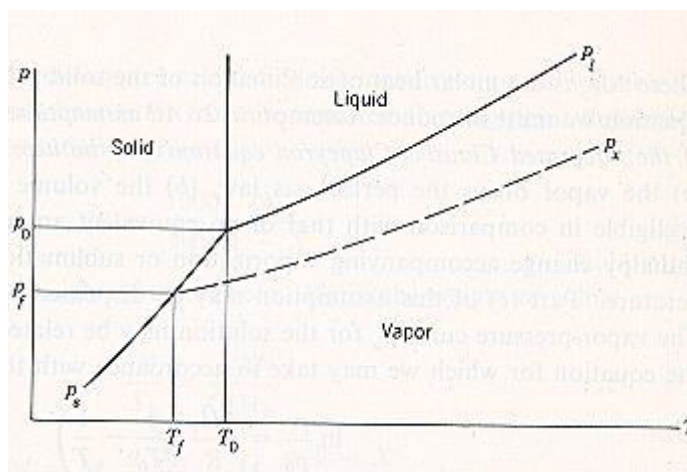
Α4.2 ΘΕΩΡΙΑ

Α4.2.1 Μη-ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Στο σχήμα Α4-1 παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσης της πίεσης P_1 συναρτήσει της θερμοκρασίας T_1 για ένα καθαρό διαλύτη. Όταν όμως διαλύσουμε κάποια ουσία στον διαλύτη, τότε η τάση των ατμών του ελαττώνεται σύμφωνα με τον νόμο του Raoult

$$P_{X_A} = X_A P_l \quad 1.$$

όπου X_A είναι το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη. Η μεταβολή της P_X παρουσιάζεται στο σχήμα 1 με την διακεκομμένη γραμμή και είναι προφανές ότι για μια συγκεκριμένη πίεση P , το σημείο βρασμού (δηλ. το σημείο τομής της ευθείας P =σταθερή με την P_X), ανυψώνεται.



Σχήμα Α4.2.1: Διάγραμμα φάσεως

Όπως είδαμε στο πείραμα της τάσης ατμών ενός καθαρού υγρού (σελ. 17), εάν υποθέσουμε ότι: (α) ο γραμμομοριακός όγκος των ατμών ($V_{ατμ}$) είναι πολύ μεγαλύτερος από αυτόν του υγρού ($V_{υγρ}$), και (β) οι ατμοί του υγρού συμπεριφέρονται ιδανικά, τότε η εξ. των Clausius-Clapeyron παίρνει την μορφή (σελ 17, εξ 5)

$$\frac{d(\ln P)}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H_v}{R} \quad 2.$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση 2 βρίσκουμε:

$$\ln \frac{P_l}{P_0} = \frac{\Delta H_v(l)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_l} \right) \quad 3.$$

όπου ΔH_v είναι η γραμμομοριακή θερμότητα εξάτμισης, T_0 είναι η θερμοκρασία ζέσεως του καθαρού διαλύτη κάτω από πίεση P_0 . Κατ' ανάλογο τρόπο για το διάλυμα ισχύει:

$$\ln \frac{P_{X_A}}{P_0} = \frac{\Delta H_v(X_A)}{R} \left(\frac{1}{T_0} - \frac{1}{T_{X_A}} \right) \quad 4.$$

Αφαιρώντας τις εξισώσεις 3 και 4, και υποθέτοντας ότι η θερμότητα της εξάτμισης για το διάλυμα και τον καθαρό διαλύτη είναι η ίδια καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\ln \frac{P_{X_A}}{P_l} = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_{X_A} - T_l}{T_l T_{X_A}} \right) \quad 5.$$

Θεωρούμε τώρα τον όρο:

$$\ln \frac{P_{X_A}}{P_l} = \ln(X_A) = \ln(1 - X_B) \approx -X_B, \approx X_B \ll 1 \quad 6.$$

όπου X_B είναι το γραμμομοριακό κλάσμα της διαλυμένης ουσίας. Εάν τώρα υποθέσουμε ότι η ανύψωση του σημείου ζέσεως είναι σχετικά πολύ μικρότερη από το σημείο βρασμού του καθαρού διαλύτη τότε:

$$|\Delta T| = |T_l - T_{X_A}| \ll |T_l| \Rightarrow T_{X_A} T_l \approx T_l T_l \quad 7.$$

Από τις εξισώσεις 5, 6 και 7 βρίσκουμε ότι:

$$\Delta T \approx \frac{RT_l^2}{\Delta H_v} X_B \quad 8.$$

Από τον ορισμό του γραμμομοριακού κλάσματος της διαλυμένης ουσίας έχουμε:

$$X_B = \frac{\text{moles(B)}}{\text{moles(B)} + \text{moles(A)}} \approx \frac{\text{moles(B)}}{\text{moles(A)}} = \frac{\frac{\text{gr(B)}}{M_B}}{\frac{\text{gr(A)}}{M_A}} \Rightarrow \quad 9.$$

$$X_B \approx \frac{g}{G} \frac{M_A}{M_B}$$

όπου g , M_B είναι η μάζα και το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας αντίστοιχα, και G , M_A η μάζα και το μοριακό βάρος του διαλύτη αντίστοιχα. Αντικαθιστώντας το αποτέλεσμα της εξίσωσης 9 στην εξίσωση 8 βρίσκουμε ότι:

$$M_B = \frac{g M_A R T_l^2}{G \Delta H_v \Delta T} \quad 10.$$

Επειδή η φύση της διαλυμένης ουσίας ουσιαστικά δεν παίζει κανένα ρόλο στις προσθετικές ιδιότητες, και το μέτρο των μεταβολών είναι συνάρτηση της ποσότητας

της διαλυμένης ουσίας, οι μεταβολές εκφράζονται σαν συνάρτηση της *molality* (m) (γραμμομοριακότητα κατά βάρος) που ορίζεται ως εξής:

$$m = \frac{\text{moles}(B)}{1000 \text{ gr } \text{διαλυτη}} \quad 11.$$

Αποδεικνύεται ότι :

$$M_B = \frac{g}{G} \frac{1000}{m} \quad 12.$$

και η εξίσωση 10 λαμβάνει τη μορφή:

$$\Delta T = m K_b \quad 13.$$

όπου K_b ονομάζεται η *ζεοσκοπική ή ζεσεοσκοπική σταθερά* και ορίζεται από την εξίσωση

$$K_b = \frac{M_A R T_l^2}{1000 \Delta H_v} \quad 14.$$

A4.2.2 Ηλεκτρολυτικά διαλύματα

Μια βασική προϋπόθεση της εξίσωσης 10 την οποία δεν αναφέραμε (αλλά δεχτήκαμε *a priori εκ των προτερων*) είναι ότι η διαλυμένη ουσία δεν διίσταται μέσα στο διάλυμα. Στη περίπτωση υδατικού διαλύματος της ουρίας η υπόθεση αυτή είναι βάσιμη, αλλά στην περίπτωση ενός υδατικού διαλύματος NaCl, δηλ. ενός ηλεκτρολύτη, η υπόθεση πλέον δεν ισχύει και διακρίνουμε δύο περιπτώσεις: **(α)** τους ασθενείς ηλεκτρολύτες και **(β)** του ισχυρούς ηλεκτρολύτες.

A4.2.2.1 Ασθενείς ηλεκτρολύτες

Εφόσον τα μόρια μιας ουσίας με βαθμό διασπάσης α^1 διίστανται σε z ιόντα, η ουσιαστική *molality* (m') της διαλυμένης ουσίας καθορίζεται από το συνολικό αριθμό των ιόντων :

$$m' = m[1+(z-1)\alpha] \quad 15.$$

Εάν υποθέσουμε ότι οι συγκεντρώσεις των ιόντων είναι επαρκώς χαμηλές ώστε το διάλυμα να εξακολουθεί να συμπεριφέρεται ιδανικά, τότε η μεταβολή στο σημείο ζέσεως δίδεται πάλι από την εξίσωση. 13 όπου χρησιμοποιούμε την ουσιαστική *molality* m' :

$$\Delta T = m' K_b = m [1+(z-1)\alpha] K_b \quad 16.$$

A4.2.2 .2: Ισχυροί ηλεκτρολύτες

Οι ισχυροί ηλεκτρολύτες είναι αυτοί για τους οποίους ο βαθμός διασπάσεως είναι ίσος με τη μονάδα ($\alpha=1$), δηλαδή όλη η διαλυμένη ουσία έχει διασπαστεί σε ιόντα. Η αυξημένη περιεκτικότητα του διαλύματος σε ιόντα οδηγεί σε αποκλίσεις από την ιδανική συμπεριφορά του διαλύματος. Στη περίπτωση αυτή, το διάλυμα χαρακτηρίζεται από την ενεργότητα του a_0 που σχετίζεται με το γραμμομοριακό κλάσμα του διαλύτη μέσω του συντελεστή ενεργότητας γ_0 :

$$a_0 = \gamma_0 X_A \quad 17.$$

Επομένως για ένα μη-ιδανικό διάλυμα ο νόμος του Raoult λαμβάνει την μορφή

¹ Βαθμό διάστασης ορίζουμε το ποσοστό της διαλυμένης ουσία που διίσταται .

$$P_{X_A} = a_0 P_l \quad 18.$$

και η εξίσωση 5 τώρα γίνεται:

$$\ln a_0 = \frac{\Delta H_v}{R} \left(\frac{T_{X_A} - T_l}{T_l T_{X_A}} \right) \cong \frac{\Delta H_v \Delta T}{RT_l^2} \quad 19.$$

Αλλά:

$$\begin{aligned} \ln a_0 &= \ln \gamma_0 X_A = \ln \gamma_0 + \ln X_A \Rightarrow \\ g &\equiv \frac{\ln a_0}{\ln X_A} = 1 + \frac{\ln \gamma_0}{\ln X_A} \end{aligned} \quad 20.$$

όπου g ονομάζεται ο *συντελεστής ώσμωσης του διαλύτη*. Συνδυάζοντας τις εξισώσεις 19 και 20, και υποθέτοντας και πάλι ότι το διάλυμα είναι *σχετικά αραιό*, αποδεικνύεται ότι:

$$\Delta T = zgmK_b \quad 21.$$

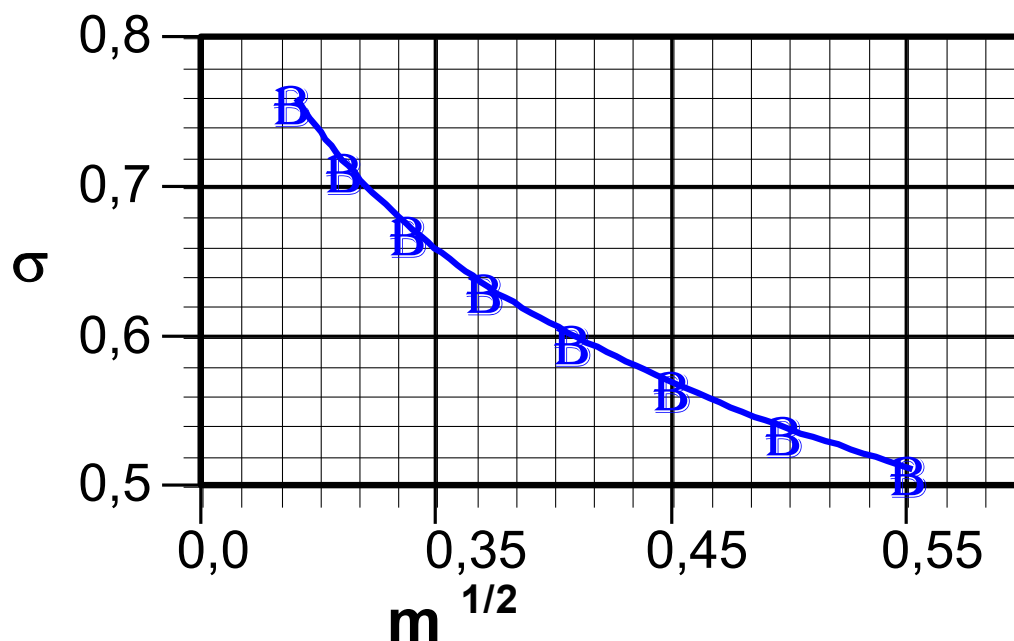
z , m και K_b ορίζονται όπως προηγουμένως. Οι τιμές του συντελεστή ώσμωσης προβλέπονται από την θεωρία των Debye-Hückel η οποία για αραιά διαλύματα προβλέπει ότι:

$$g \approx 1 - 0,38 \sigma m^{1/2} \quad 22.$$

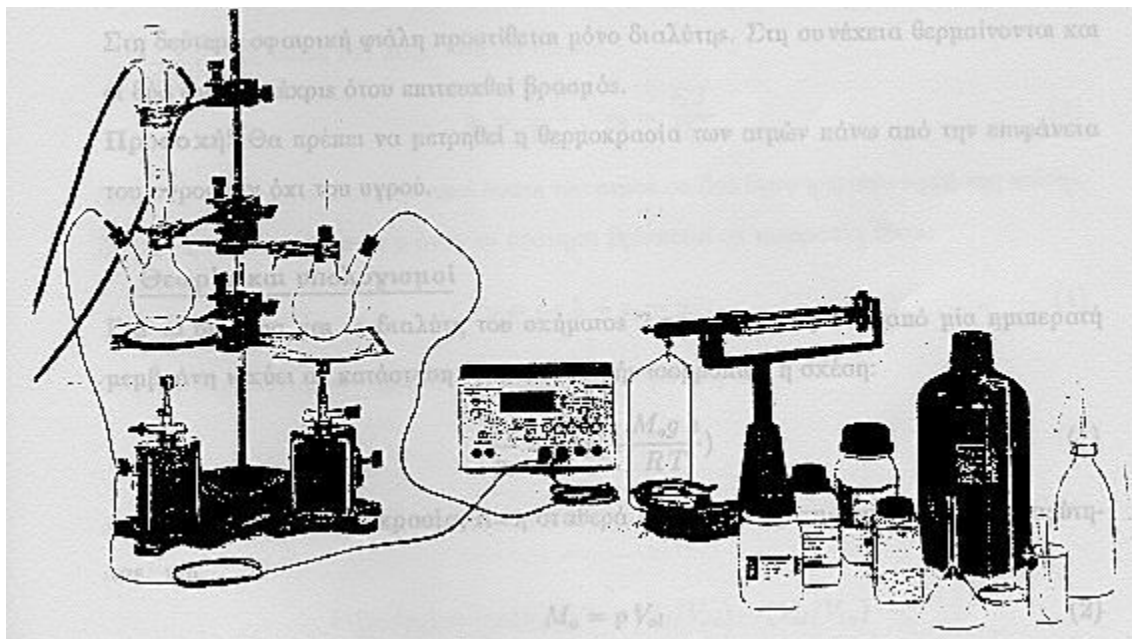
σ είναι ένας συντελεστής που εξαρτάται από την *ιοντική ισχύ (ionic strength, I)* του διαλύματος. Ο ορισμός της ιοντικής ισχύος είναι:

$$I = \frac{1}{2} \sum_i m_i q_i^2$$

όπου m_i και q_i η molality και το φορτίο κάθε ιόντος στο διάλυμα. Για ηλεκτρολύτες απλού σθένους ($q_i = 1$) όπως το NaCl, $I \approx m$, και η τιμή του σ διαβάζεται από τη γραφική παράσταση του σχ. A4-2.



Σχήμα A4.2.2.2.1: Μεταβολή του σ με την molality για $q_i=1$



Σχήμα A4.3.1: Πειραματική διάταξη

A4.3.1 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Η συσκευή συναρμολογείται όπως φαίνεται στο σχήμα A4.3.1. Και οι δύο σφαιρικές φιάλες πρέπει να περιέχουν την ίδια ποσότητα υγρού. Στη σφαιρική φιάλη με τον ψυκτήρα 1 προστίθενται 50 ml από τα διαλύματα που θα παρασκευαστούν. Στη δεύτερη σφαιρική φιάλη προστίθεται μόνο διαλύτης. Στη συνέχεια θερμαίνονται και οι δύο φιάλες μέχρις ότου επιτευχθεί βρασμός

A4.3.1.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Παρασκευάζονται δέκα διαλύματα ουρίας και NaCl σε μάζα διαλύτη περίπου 100 g ως εξής:

Διάλυμα	Σχέση μάζας Διαλ.ουσίας/ Διαλύτη	Μάζα			
		0,050	0,040	0,030	0,02
Ουρίας	0,060	0,050	0,040	0,030	0,02
NaCl	0,058	0,048	0,038	0,029	0,19

Προσθέτουμε 50ml νερού στη φιάλη1 και 50 ml νερού στην φιάλη 2. Θερμαίνουμε έως βρασμού και τις δύο φιάλες τοποθετώντας τον διακόπτη θέρμανσης στο 8 και τις βρύσες στην ένδειξη που σημειώνεται. Το θερμοζεύγος βαθμονομείται με το κουμπί offset ώστε όταν και οι δύο φιάλες να φθάσουν στην κατάσταση βρασμού η διαφορά θερμοκρασίας να είναι 0°C. Η βαθμονόμηση αυτή είναι αναγκαία λόγω της ασυμμετρίας που υπάρχει μεταξύ των δύο ακροδεκτών του θερμοζεύγους. Προσοχή, το θερμοζεύγος πρέπει να βρίσκεται πάνω από την επιφάνεια του υγρού ώστε να μετράει την θερμοκρασία των ατμών και όχι του υγρού.

Προσθέτουμε 50 ml από κάθε διάλυμα που παρασκευάσαμε στον ψυκτήρα 1 και καταγράφουμε τη διαφορά θερμοκρασίας από τη φιάλη 2 (καθαρός διαλύτης) καθώς και τις τιμές των θερμοκρασιών των φιαλών σε °C. Αρχίζουμε τις μετρήσεις από το αραιότερο διάλυμα προς το πυκνότερο. Μεταξύ δύο διαλυμάτων ξεπλένουμε τη

φιάλη και τον ψυκτήρα 1 σχολαστικά. Μετρούμε επίσης την ατμοσφαιρική πίεση και τη θερμοκρασία του εργαστηρίου κατά τη διάρκεια εκτέλεσης του πειράματος.

A4.3.3.ΕΝΑΛΛΑΚΤΙΚΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ .

Η συσκευή που φαίνεται στο σχήμα A4.3.3.1 αποτελείται από δυο γυάλινα δοχεία το ένα μέσα στο άλλο. Το εξωτερικό δοχείο προσαρμόζεται με εσμύρισμα στη σφαιρική φιάλη των 250 ml της βάσης. Ένα σωληνάκι το οποίο αρχίζει από τα τοιχώματα του εσωτερικού δοχείου και καταλήγει στη βάση επιτρέπει στον ατμό να εισέρχεται στο δοχείο. Η οριζόντια έξοδος του στο τοίχωμα δεν πρέπει να βρίσκεται πάνω από το επίπεδο του το δακτυλίου που σφραγίζει αεροστεγώς το δοχείο. Όλη η συσκευή συναρμολογείται με το εσμύρισμα με τη φιάλη της βάσης στην οποία προστίθενται 500 ml νερού και κάποιες πέτρες βρασμού. Το πλευρικό μέρος συνδέεται με ένα ελαστικό σωλήνα σιλικόνης σε ποτήρι ζέσης 250ml. Με τη βοήθεια μιας πρέσας παρασκευάζονται χάπια από την προς εξέταση ουσία .Η ένωση κονιοποιείται αρχικά με τη βοήθεια πορσελάνινου γουδιού. Η πρέσα τοποθετείται κάθετα και εισέρχεται ο μικρός ατσάλινος κύλινδρος στη βάση. Τοποθετούμε την προζυγισμένη ουσία με τη βοήθεια ενός μικρού χωνιού. Ο μεγαλύτερος κύλινδρος εισέρχεται στη μέγγενη. Ασκείται πίεση με τη μέγγενη. Αποσύροντας τον μεγαλύτερο κύλινδρο βγάζουμε το χάπι της ένωσης. Ζυγίζουμε την μάζα με όσο πιο μεγάλη ακρίβεια μπορούμε. Παρασκευάζουμε πέντε τέτοια χάπια ,κάθε ένα περίπου 0.7g ουρίας και άλατος.



Σχήμα A4.3.3.1:Συσκευή Cotrell

Ζυγίζουμε την φιάλη πριν το πείραμα κενή και στεγνή. Προσθέτουμε 40ml απιονισμένου νερού στην εσωτερική φιάλη Συναρμολογούμε τη συσκευή και θερμαίνουμε με τον μανδύα ελέγχοντας την θερμοκρασία. Η θερμοκρασία του εσωτερικού δοχείου φαίνεται στο ψηφιακό θερμόμετρο σε $^{\circ}\text{C}$.Όταν φθάσουμε στο σημείο βρασμού χαμηλώνουμε τη θέρμανση για πολύ λίγο και ο βρασμός σταματά. Ο διαλύτης που συμπυκνώνεται στο εξωτερικό μέρος επιστρέφει στη σφαιρική φιάλη. Κατόπιν αυξάνουμε πάλι τη θερμοκρασία. Όταν ο βρασμός ξαναρχίσει κλείνουμε το ρυθμιστικό ροής προς το ποτήρι ζέσης. Ο ελαφρά υπέρθερμος ατμός περνά στο

εσωτερικό δοχείο μέσα από το νερό. Θέτουμε την ένδειξη του ψηφιακού θερμομέτρου στη διαφορά θερμοκρασίας με ακρίβεια 0.01°C και περιμένουμε ώσπου η ένδειξη να σταθεροποιηθεί. Πατώντας εκ νέου την ένδειξη ΔT η σχετική θερμοκρασία μπορεί να μηδενιστεί κι η συσκευή μας δείχνει κατ'ευθείαν τη διαφορά. Ξεβιδώνουμε προσεκτικά το αεροστεγές πάμα και ανοίγουμε το εσωτερικό δοχείο. προσθέτουμε το πρώτο χάπι και κλείνουμε αμέσως. Επαναλαμβάνουμε με το επόμενο μέρος της ουσίας. Μετά από πέντε συγκεντρώσεις ανοίγουμε τη βαλβίδα διαφυγής και κλείνουμε τη θέρμανση. Απομακρύνουμε το εσωτερικό δοχείο και στεγνώνουμε τα εξωτερικά τοιχώματα του αφαιρούμε την εξωτερική επιφάνεια και τον ακροδέκτη. Ζυγίζουμε πάλι το εσωτερικό δοχείο. Η μάζα του νερού είναι ίση με τη διαφορά του βάρους μεταξύ του γεμάτου και άδειου δοχείου αν αφαιρέσουμε το άθροισμα των μαζών της στερεής ουσίας που προστέθηκε.

A4.3.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1.Υπολογίστε την ζεσεοσκοπική σταθερά τού νερού ως διαλύτη λαμβάνοντας υπ' όψιν την επίδραση τής βαρομετρικής πίεσης στο κανονικό σημείο ζέσης τού νερού.

2.Από την γραφική παράσταση ΔT με το πηλίκο των μαζών της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη προσδιορίστε το μοριακό βάρος της εκάστοτε διαλυμένης ουσίας από τις κλίσεις των ευθειών.(Υποθέστε ότι ο συντελεστής όσμωσης για την περίπτωση του άλατος είναι αρχικά 1).

3.Υπολογίστε τον συντελεστή όσμωσης από την εξίσωση 22 και το διάγραμμα τού σχήματος 2. της σελ 36.Επειτα κάνετε την γραφική παράσταση ΔT ως προς zgm και προσδιορίστε την K_b .

4.Υπολογίστε την ποσοτική αβεβαιότητα στην τιμή του μοριακού βάρους που προσδιορίσατε στην ερώτηση (2) με τη μέθοδο των οριακών κλίσεων, και συγκρίνετε τις πειραματικές τιμές με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

5.Συζητείστε τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος..

6.Δείξτε την εξ. 12, 15 και 21

7.Ποια είναι η εξάρτηση της ζεσεοσκοπικής σταθεράς K_b από την θερμοκρασία; Δώστε την εξίσωση και σχολιάστε το αποτέλεσμα, δηλ. ποιο το πρόσημο της μεταβολής dK_b/ dT ;

ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ MAXWELL-BOLTZMANN

A5.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα σωματίδια ενός αερίου μοντέλου που παριστάνονται από γυάλινες σφαίρες, επιταχύνονται από ένα δονούμενο επίπεδο, η συχνότητα δόνησης του οποίου αντιπροσωπεύει την θερμοκρασία. Η κατανομή των ταχυτήτων που δημιουργείται, προσδιορίζεται από ένα σύστημα διαφραγμάτων ενός θαλάμου καταγραφής. Τα πειραματικά αποτελέσματα προσαρμόζονται στη θεωρητική καμπύλη της κατανομής ταχυτήτων για τα άτομα του Αργού

A5.2 ΘΕΩΡΙΑ

Η *στατιστική μηχανική* είναι ο κλάδος των φυσικών επιστημών που σκοπό έχει να γεφυρώσει το χάσμα μεταξύ του *μικροσκοπικού κόσμου* των ατόμων, μορίων, ηλεκτρονίων και φωτονίων και του *μακρόκοσμου* της θερμοδυναμικής και των ιδιοτήτων της ύλης. Ξεκινώντας από τις ποσοτικές ιδιότητες των μορίων καθώς και τον τρόπο με τον οποίο αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, η στατιστική μηχανική μπορεί να προβλέψει τις μακροσκοπικές ιδιότητες και τη συμπεριφορά του συστήματος, σε συνάρτηση των μορίων και των εξωτερικών συνθηκών του συστήματος (π.χ. πίεσης, όγκου, θερμοκρασίας). Το ενδιαφέρον της εστιάζεται επίσης και στο αντίστροφο πρόβλημα, δηλαδή πώς από τις μακροσκοπικές ιδιότητες της ύλης μπορούμε να φτάσουμε σε συμπεράσματα σχετικά με την μοριακή δομή. Η σημασία του προβλήματος μπορεί να κατανοηθεί αν κάποιος σκεφθεί το τεράστιο πλήθος των μορίων που υπάρχουν στις μακροσκοπικές παρατηρήσεις.

Η στατιστική μηχανική αποτελεί ένα συνδυασμό της μηχανικής θεωρίας και της θεωρίας των πιθανοτήτων (στατιστικής). Τα θεμέλια της επιστήμης αυτής τέθηκαν από τις παράλληλες εργασίες των J. Clerk Maxwell στο Cambridge και Ludwig Boltzmann στη Βιέννη. Η μεγάλη αναθεώρηση και η καθιέρωση του τομέα έγινε από τον Willard Gibbs στο Yale το 1902.

A5.2.1 ΘΕΩΡΙΑ ΤΩΝ ΠΙΘΑΝΟΤΗΤΩΝ

Στη θεωρία των πιθανοτήτων *ιδιότητα* ονομάζεται οτιδήποτε σχετικό με κάποιο σύστημα το οποίο μπορεί να μετρηθεί. Η *συλλογή* (ensemble) είναι ένα σύνολο αντικειμένων (συνήθως συστημάτων) τα μέλη της οποίας έχουν κάποιες ενδιαφέρουσες ιδιότητες. Οι τιμές που λαμβάνει κάποια ιδιότητα μπορεί να είναι διακριτές ή συνεχείς. *Διακριτές* μεταβλητές (τιμές ιδιοτήτων) έχουμε στη περίπτωση που το σύνολο των επιτρεπτών τιμών της ιδιότητας είναι *πεπερασμένος* αριθμός. *Συνεχείς* μεταβλητές έχουμε στη περίπτωση όπου η τιμή μιας ιδιότητας $A(x)$ μπορεί να λάβει οποιαδήποτε τιμή στο διάστημα $x=a$ και $x=b$.

A5.2.1.1 Διακριτές μεταβλητές

Η *πιθανότητα* μιας ιδιότητας A είναι ο *λόγος* του αριθμού των μελών της συλλογής που έχουν αυτήν την ιδιότητα N_A ως προς το συνολικό αριθμό των μελών N :

$$P_A = \frac{N_A}{N} \quad 1.$$

Ο ορισμός της πιθανότητας περιορίζει και το πεδίο τιμών της που είναι $0 \leq P_A \leq 1$. Όταν επιπλέον ισχύει η σχέση:

$$\sum_{i=1}^N P_i = 1 \quad 2.$$

τότε λέμε ότι πιθανότητα είναι *κανονικοποιημένη*.

Η *κοινή* ή *δεσμευμένη* πιθανότητα δύο ή περισσότερων ιδιοτήτων $P_{\alpha,\beta,\dots}$ είναι η πιθανότητα ενός μέλους της συλλογής να έχει την *τιμή* α της μιας ιδιότητας και την *τιμή* β της άλλης:

$$P_{\alpha,\beta,\dots} = \frac{N(\alpha \text{ και } \beta \text{ και } \dots)}{N} \quad 3.$$

Όταν δύο ιδιότητες A και B μιας συλλογής είναι *ανεξάρτητες* τότε η τιμή της μιας δεν επηρεάζεται από την τιμή της άλλης. Στη περίπτωση αυτή ισχύει:

$$P_{\alpha,\beta,\dots,\nu} = P_{\alpha} * P_{\beta} * \dots * P_{\nu} \quad 4.$$

Ο μέσος όρος της τιμής μιας ιδιότητας A, που λαμβάνει τιμές $A_{1,2,3,\dots,N}$ ορίζεται ως εξής:

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \sum_{i=1}^N P_i A_i \quad 5.$$

και η τυπική απόκλιση S :

$$S = \sqrt{\langle (\delta A)^2 \rangle} \quad 6.$$

όπου:

$$\delta A_i = A_i - \langle A \rangle \quad 7.$$

Αποδεικνύεται ότι :

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad 8.$$

Η πιο πιθανή τιμή μιας ιδιότητας είναι η τιμή με την *μέγιστη πιθανότητα*.

A5.2.1.2 Συνεχείς μεταβλητές

Η πιθανότητα της τιμής μιας ιδιότητας A για ένα διάστημα x και x+dx, είναι ο λόγος του αριθμού των μελών της συλλογής των οποίων οι τιμές της ιδιότητας βρίσκονται στο διάστημα x και x+dx, ως προς το συνολικό αριθμό των μελών.

Εάν ορίσουμε σαν *συνάρτηση κατανομής* f(x) τη σταθερά αναλογίας που πληρεί τη σχέση

$$\text{πιθανότητα της τιμής στο διάστημα } x \text{ και } x+dx \equiv dP \equiv \underline{f(x)dx} \quad 9.$$

τότε η πιθανότητα P μιας συνεχούς μεταβλητής δίδεται από τη σχέση:

$$P = \int_{\alpha}^{\beta} f(x) dx \quad \text{για } \alpha \leq x \leq \beta \quad 10.$$

και η συνθήκη της κανονικοποίησης είναι:

$$\int_{-\infty}^{\infty} f(x) dx = 1 \quad 11.$$

Η *κοινή* πιθανότητα δύο ή περισσότερων ιδιοτήτων $P_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}(x,y,z,\dots)$ ορίζεται από την εξίσωση:

$$dP_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}(x,y,z,\dots) = f_{\alpha,\beta,\gamma,\dots}(x,y,z,\dots) dx dy dz \dots \quad 12.$$

και είναι η πιθανότητα ενός μέλους της συλλογής να έχει την τιμή α της ιδιότητας A(x) στο διάστημα x και x+dx, την τιμή β της ιδιότητας B(y) στο διάστημα y και y+dy, την τιμή γ της ιδιότητας Γ(z) στο διάστημα z και z+dz κ.τ.λ. Οι κοινές πιθανότητες ανάγονται ολοκληρώνοντας τις μη επιθυμητές μεταβλητές σε όλο το πεδίο τιμών τους

$$dP_{\alpha,\beta}(x,y) = \int_{-\infty}^{\infty} f_{\alpha,\beta,\gamma}(x,y,z) dz \quad 13.$$

Όταν δύο ιδιότητες A και B μιας συλλογής είναι ανεξάρτητες τότε η τιμή της μιας δεν επηρεάζεται από την τιμή της άλλης. Στη περίπτωση αυτή ισχύει:

$$f_{\alpha,\beta,\gamma}(x,y,z) = f_{\alpha}(x) f_{\beta}(y) f_{\gamma}(z) \quad 14.$$

Ο μέσος όρος μιας ιδιότητας A, που λαμβάνει τιμές A(x) ορίζεται ως εξής:

$$\langle A \rangle = \bar{A} = \int_{\alpha}^{\beta} A(x) f(x) dx \quad 15.$$

και η τυπική απόκλιση S είναι:

$$S = \sqrt{\langle (\delta A)^2 \rangle} \quad 16.$$

όπου :

$$\delta A = A(x) - \langle A \rangle \quad 17.$$

Αποδεικνύεται ότι :

$$\langle (\delta A)^2 \rangle = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2 \quad 18.$$

Η πιο πιθανή τιμή μιας ιδιότητας είναι η τιμή με την μέγιστη πιθανότητα.

A5.2.2 ΣΤΑΤΙΣΤΙΚΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

Στο κέντρο του ενδιαφέροντος της στατιστικής μηχανικής όπως προαναφέραμε, είναι η δημιουργία ενός μικροσκοπικού μοντέλου που εξηγεί τα μακροκοσμικά φαινόμενα. Για την μηχανική περιγραφή του μικροσκοπικού συστήματος είναι διαθέσιμες τρεις επιλογές: η κλασσική, η κβαντική και η ημικλασσική μηχανική.

Στην **κλασσική μηχανική** το μικροσκοπικό μοντέλο κατασκευάζεται με βάση τους νόμους του Νεύτωνα (Newton) δηλαδή η κατάσταση των μορίων του συστήματος περιγράφεται πλήρως από τις χωρικές συντεταγμένες \vec{r}_i και τις συνιστώσες της ορμής \vec{p}_i . Για ένα σύστημα που απαρτίζεται από N σωματίδια βρίσκουμε ότι η κοινή πιθανολογική κατανομή είναι:

$$dP_{1,2,\dots,N} = f_N(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N, \vec{p}_1, \vec{p}_2, \dots, \vec{p}_N) d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \dots d\vec{r}_N d\vec{p}_1 d\vec{p}_2 \dots d\vec{p}_N \equiv f(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad 19.$$

που σημαίνει ότι η θέση του σωματιδίου i είναι μεταξύ \vec{r}_i και $\vec{r}_i + d\vec{r}_i$, και η ορμή του έχει τιμή μεταξύ \vec{p}_i και $\vec{p}_i + d\vec{p}_i$, όπου $i=1,2,3,\dots,N$.

Στην **κβαντική μηχανική** η περιγραφή του συστήματος N-σωματιδίων απαιτεί την επίλυση της εξίσωσης του Schrodinger:

$$H_N \Psi_i(\vec{r}^N) = E_N \Psi_i(\vec{r}^N) \quad 20.$$

όπου $\Psi_i(\vec{r}^N)$ είναι η κυματοσυνάρτηση των N -σωματιδίων της κατάστασης i , H_N είναι η Hamiltonian¹ του συστήματος, και E_N η ενέργεια του συστήματος των N -σωματιδίων. Η ενέργεια κάθε κατάστασης υπολογίζεται από την εξ. 20, ενώ η αναμενόμενη τιμή (μέσος όρος) μιας ιδιότητας υπολογίζεται από το ολοκλήρωμα

$$\langle A \rangle = \int \Psi^* A \Psi d\vec{r}^N \quad 21.$$

Στην ημικλασική μηχανική οι θέσεις και οι ταχύτητες των σωματιδίων του συστήματος περιγράφονται με την κλασική μηχανική ενώ οι εσωτερικές μορφές ενέργειας (δονήσεις, περιστροφές και ηλεκτρονικές διεγέρσεις) περιγράφονται με την κβαντική μηχανική.

A5.2.3 ΚΑΤΗΓΟΡΙΕΣ ΣΥΛΛΟΓΩΝ

Στη στατιστική μηχανική διακρίνουμε τρεις κατηγορίες συλλογών που είναι:

Μικροκανονική συλλογή

Περιγράφει ένα κλειστό σύστημα (σταθερό αριθμό μελών N), που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και χαρακτηρίζεται από **σταθερό όγκο V** , και **σταθερή ενέργεια E** . Για μια συλλογή αυτής της μορφής η πιθανότητα κάποιας ιδιότητας A είναι:

$$P_A = \begin{cases} \frac{1}{W} & \text{οταν } E_A = E \\ 0 & \text{οταν } E_A \neq E \end{cases} \quad 22.$$

όπου N είναι ο εκφυλισμός της κατάστασης δηλαδή ο αριθμός των μελών της συλλογής.

Κανονική συλλογή

Περιγράφει ένα κλειστό σύστημα (σταθερό αριθμό μελών N), που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και χαρακτηρίζεται **σταθερό όγκο V** , και **σταθερή θερμοκρασία T** . Για μια συλλογή αυτής της μορφής η πιθανότητα κάποιας ιδιότητας A είναι:

$$P_A = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad 23.$$

όπου Q ονομάζεται **συνάρτηση επιμερισμού** και ορίζεται από την εξίσωση:

$$Q = \sum_{i=1}^N \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad 24.$$

και k_B είναι η σταθερά του Boltzmann.

Μεγαλοκανονική συλλογή

Περιγράφει ένα ανοιχτό σύστημα (μεταβλητό αριθμό μελών N), που βρίσκεται σε κατάσταση ισορροπίας και χαρακτηρίζεται από **σταθερό όγκο V** , και **σταθερή θερμοκρασία T** . Για μια συλλογή αυτής της μορφής η πιθανότητα κάποιας ιδιότητας A , όταν ο αριθμός των μελών της συλλογής είναι N δίδεται από τη σχέση:

¹ Η χαμιλτονιανή (Hamiltonian) είναι το άθροισμα του τελεστή της κινητικής ($p^2/2m$) και δυναμικής (U) ενέργειας του συστήματος

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U$$

όπου η κλασική ορμή p του συστήματος αντικαθίσταται από τον τελεστή $-i\hbar\nabla$.

$$P_{N,A} = \frac{1}{\Xi} \exp\left(\frac{N\mu - E_A}{k_B T}\right); \quad 25.$$

όπου Ξ είναι η **μεγάλη συνάρτηση επιμερισμού** (*grand partition function*) που ορίζεται από την εξίσωση:

$$\Xi = \sum_N \sum_A \exp\left(\frac{N\mu - E_A}{k_B T}\right) \quad 26.$$

και μ είναι το χημικό δυναμικό.

A5.2.3 ΚΑΤΑΝΟΜΗ ΤΑΧΥΤΗΤΩΝ

Εάν αγνοηθούν οι εσωτερικοί βαθμοί ελευθερίας ενός μορίου ή ατόμου, τότε αυτό προσομοιώνεται με σφαιρίδιο, που χαρακτηρίζεται μόνο από τη μεταφορική και δυναμική του ενέργεια. Η κίνηση του σφαιριδίου επομένως μπορεί να περιγραφεί επαρκώς από τους κανόνες της *κλασσικής μηχανικής*. Το σύστημα “αέριο” με σταθερό αριθμό μορίων N , σταθερή θερμοκρασία T , και σταθερό όγκο V περιγράφεται από μια *κανονική συλλογή*, και από τις εξισώσεις 19 και 23 συμπεραίνουμε ότι :

$$\iint f_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{k_B T}\right) \quad 27.$$

Εφ' όσον ένα ολοκλήρωμα δίνει εκθετική συνάρτηση τότε και η αρχική συνάρτηση θα πρέπει να είναι εκθετικής μορφής και συνεπώς η **συνάρτηση κατανομής** δίδεται από την εξίσωση:

$$f_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{Q} \exp\left(-\frac{E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{k_B T}\right) \quad 28.$$

όπου η συνάρτηση επιμερισμού Q ορίζεται από την εξίσωση 24.

$$Q = \frac{1}{N!} \sum_{r=1}^{3N} \sum_{p=1}^{3N} \exp\left(-\frac{E(r,p)}{k_B T}\right) \quad 29.$$

Ο παράγοντας $N!$ εισάγεται για την αποφυγή της *διπλής καταμέτρησης* των σωματιδίων εφ' όσον τα σωματίδια είναι μη διακριτά. Εάν υποθέσουμε ότι έχουμε πάρα πολύ μεγάλο αριθμό σωματιδίων, τότε το άθροισμα της εξ 29 το αντικαθιστούμε με ολοκλήρωμα και γράφουμε:

$$Q = \frac{1}{N!} \iint d\vec{r}^N d\vec{p}^N \exp\left(-\frac{E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)}{k_B T}\right) \quad 30.$$

Χρησιμοποιώντας την εξ. 13 για την αναγωγή της κοινής πιθανότητας, υπολογίζουμε την συνάρτηση κατανομής ενός σωματιδίου $f_1(\vec{r}, \vec{p})$ που είναι:

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{1}{(N-1)!} \iint d\vec{r}^{N-1} d\vec{p}^{N-1} f_N(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \quad 31.$$

όπου και πάλι (όπως και στην εξ. 29) εισάγουμε τον παράγοντα $(N-1)!$ που ισοδυναμεί με το συνολικό αριθμό των *συναρτήσεων κατανομής ενός σωματιδίου*.

Από τις εξισώσεις 28, 30 και 31 βρίσκουμε ότι:

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{N \exp\left(-\frac{E(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right)}{\iint d\vec{r} d\vec{p} \exp\left(-\frac{E(\vec{r}, \vec{p})}{k_B T}\right)} \quad 32.$$

Ένα κλασσικό σωματίδιο, που βρίσκεται χωρίς επίδραση εξωτερικού δυναμικού πεδίου, χαρακτηρίζεται μόνο από την κινητική του ενέργεια $E=p^2/2m$. Αντικαθιστώντας στην εξ. 32 και υπολογίζοντας το ολοκλήρωμα του παρονομαστή² βρίσκουμε ότι:

$$f_1(\vec{r}, \vec{p}) = \frac{N}{V} \left(\frac{1}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \quad 33.$$

όπου V είναι ο όγκος του συστήματος.

Ορίζουμε τώρα την **κατανομή της πυκνότητας** από την εξίσωση:

$$\rho(\vec{r}) \equiv \int d\vec{p} f_1(\vec{r}, \vec{p}) \quad 34.$$

και από την εξ. 33 (δηλ. για απουσία εξωτερικών πεδίων) $\rho=N/V$. Παρατηρούμε επιπλέον ότι για την συνάρτηση της πυκνότητας ισχύει:

$$\int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N \quad 35.$$

Με ανάλογο τρόπο ορίζουμε την **κατανομή της ορμής** ως εξής:

$$\varphi_1(\vec{p}) = \frac{1}{N} \int d\vec{r} f_1(\vec{r}, \vec{p}) \quad 36.$$

και με αντικατάσταση της εξ. 33 βρίσκουμε ότι

$$\varphi_1(\vec{p}) = \left(\frac{1}{2\pi m k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) \quad 37.$$

Εάν αντικαταστήσουμε την ορμή με την ταχύτητα ($\vec{p} = m\vec{v}$) τότε έχουμε³:

$$\Phi_1(\vec{v}) d\vec{v} = \phi(\vec{p}) d\vec{p} \Rightarrow \Phi_1(\vec{v}) = \phi(\vec{p}) \frac{d\vec{p}}{d\vec{v}} = \phi(\vec{p}) m^3 \quad 38.$$

και επομένως φτάνουμε στην εξίσωση:

$$\Phi_1(\vec{v}) = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) \quad 39.$$

² $\iint d\vec{r} d\vec{p} \exp\left(-\frac{p^2}{2m k_B T}\right) = \int_{-\infty}^{\infty} d\vec{r} \iiint dp_x dp_y dp_z \exp\left(-\frac{(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2m k_B T}\right) = V(2\pi m k_B T)^{3/2}$

³ $d\vec{p} = dp_x dp_y dp_z$ και $d\vec{v} = dv_x dv_y dv_z \Rightarrow \frac{d\vec{p}}{d\vec{v}} = \frac{dp_x}{dv_x} \frac{dp_y}{dv_y} \frac{dp_z}{dv_z} = mmm = m^3$

Το αποτέλεσμα της εξ. 39 ονομάζεται *κατανομή ταχυτήτων Maxwell*. Παρατηρούμε ότι η εξ. 39 εκφράζει την κατανομή του **ανύσματος της ταχύτητας** δηλ. το μέτρο και τη διεύθυνση της . Επειδή πολλές φορές μας ενδιαφέρει μόνο η ενέργεια των μορίων, είναι χρησιμότερο να έχουμε μια έκφραση της κατανομής για το μέτρο της ταχύτητας. Εκφράζοντας λοιπόν την ταχύτητα με σφαιρικές συντεταγμένες και ορίζοντας $v = |\vec{v}|$ έχουμε

$$\Phi(\vec{v})d\vec{v} = \Phi(v,\theta,\varphi)v^2 \sin\theta du d\theta d\varphi \Rightarrow \Phi(v) = v^2 \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi d\theta \sin\theta \Phi(v,\theta,\varphi)$$

και με αντικατάσταση βρίσκουμε ότι η κατανομή των **μέτρων των ταχυτήτων** είναι:

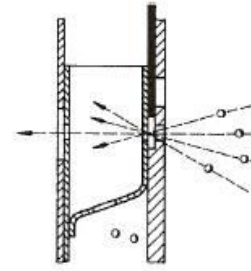
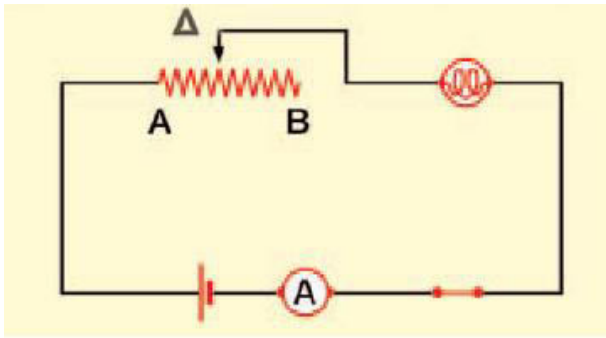
$$\Phi_1(v) = 4\pi \left(\frac{m}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T} \right) \quad 40.$$

A5.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ ΚΑΙ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πειραματική συσκευή παρουσιάζεται στο σχήμα A5.3.1. Αποτελείται από ένα ηλεκτροκινητήρα που κινεί ένα οριζόντιο επίπεδο, μέσα σ ένα θάλαμο διαστάσεων μήκους 6cm πλάτους 2cm ύψους 6cm, ένα ανιχνευτή με 24 διαμερίσματα, οριζόντια διαζώματα και γυάλινα σφαιρίδια. Η συσκευή συναρμολογείται και οριζοντιώνεται. Η ταχύτητα δόνησης του επιπέδου ρυθμίζεται στις 2.500 στροφές/min χωρίς την παρουσία σφαιριδίων με τη βοήθεια του στροβοσκοπίου. Ο θάλαμος τροφοδοτείται κατά ομοίμορφο τρόπο στη διάρκεια τού πειράματος με ρυθμό 25 σφαιριδίων ανά λεπτό. Μετά από 20 λεπτά διακόπτεται η τροφοδοσία του ηλεκτροκινητήρα. Ο αριθμός των σφαιριδίων σε κάθε διαμέρισμα μετράται και καταγράφεται. Η διαδικασία επαναλαμβάνεται τρεις φορές.



Σχήμα A5.3.1: Πειραματική συσκευή, για τη μέτρηση της κατανομής ταχυτήτων ενός μοντέλου αερίου.



Σχήμα Α5.3.1: Ποτενσιοστατής για τη ρύθμιση της τάσης του ρεύματος στα άκρα του ηλεκτροκινητήρα με τη βοήθεια της αντίστασης Α β)Φίλτρο επιλογής κατεύθυνσης

Α5.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΑΣΚΗΣΕΙΣ

1. Από τα πειραματικά σας δεδομένα για την ταχύτητα δόνησης κάνετε γραφική παράσταση του $N(v)/N$ συναρτήσει της v , όπου N είναι ο συνολικός αριθμός των σφαιριδίων, $N(v)$ ο αριθμός των σφαιριδίων στο διαμέρισμα v . Θεωρήστε ότι κάθε διαμέρισμα αντιστοιχεί σε αύξηση της ταχύτητας κατά 80 m/s . Σημειώστε καθαρά το σφάλμα σε κάθε σημείο της γραφικής παράστασης. (Το σφάλμα να ληφθεί ως η τυπική απόκλιση των τριών μετρήσεων). Προσαρμόστε τα πειραματικά δεδομένα στην καμπύλη που προβλέπει η εξ. 40, υποθέτοντας ότι τα σφαιρίδια αντιπροσωπεύουν άτομα αργού (Ar), και βρείτε ποια θερμοκρασία αντιπροσωπεύει καλύτερα το πείραμα. Χρησιμοποιείτε λογισμικό προσομοίωσης δεδομένων, αντικαθιστώντας στην εξίσωση που δίνεται τις σταθερές για τα άτομα αργού.

2. Με βάση την θερμοκρασία του αερίου όπως πρόέκυψε από την προσαρμογή δώστε την θεωρητική τιμή της πιθανότητας διαιρώντας το $v^2 \exp(-\mu v^2/2k_B T) / \sum v^2 \exp(-\mu v^2/2k_B T)$. Δώστε και τα δυο αποτελέσματα μαζί στο ίδιο διάγραμμα. Σχολιάστε τα αποτελέσματα της προσαρμογής όσον αφορά το μέγιστο, τα όρια, καθώς και την πειραματική με τη θεωρητική καμπύλη.

3. Δείξτε ότι η πιθανότερη τιμή της ταχύτητας $v_{\max} = (2k_B T/m)^{1/2}$, η μέση ταχύτητα της κατανομής $\langle v \rangle = (8k_B T/\pi m)^{1/2}$, ενώ η ρίζα του μέσου τετράγωνου της ταχύτητας (rms)- η οποία λέγεται και ενεργός ταχύτητα- είναι $v_{\text{rms}} = (3k_B T/m)^{1/2}$. Ποια είναι η φυσική σημασία κάθε μεγέθους. Υπολογίστε τις αριθμητικές τιμές των ταχυτήτων για τη θερμοκρασία του πειράματος. Ποια είναι η σχέση μεταξύ τους;

4. Τι μεταβολές παρατηρούνται στην κατανομή των ταχυτήτων με την αύξηση της θερμοκρασίας; Δώστε διάγραμμα. Ποιο είναι το στοιχείο που παραμένει σταθερό και γιατί;

5. Δείξτε την εξίσωση 18 για συνεχείς και διακριτές μεταβλητές.

6. Ποιες είναι οι διαστάσεις της σταθεράς κανονικοποίησης της προσομοίωσης και ποια είναι η φυσική σημασία της; [εξ. 9]. Τι εκφράζει το εμβαδόν κάτω από την καμπύλη και ποια είναι τα όρια της για μικρές και μεγάλες ταχύτητες.

7. Ποια είναι η μέση ενέργεια ενός μορίου που βρίσκεται σε θάλαμο όγκου 72 cm^3 για τη θερμοκρασία της προσομοίωσης. Ποια από τις χαρακτηριστικές ταχύτητες θα παίρνατε σαν αντιπροσωπευτική για να υπολογίσετε τη μέση ενέργεια του σωματιδίου και γιατί;

8. Μπορεί να μετασχηματιστεί η κατανομή ώστε ο άξονας των τετμημένων (x) να είναι ενέργεια. Δώστε το διάγραμμα και εξηγήστε τι συμβαίνει σ αυτή την περίπτωση [4].

9. Εάν η πίεση δίνεται από τον τύπο $P = 1/3 m n v^2$ όπου v η ρίζα του μέσου τετράγωνου της ταχύτητας, n η αριθμητική πυκνότητα, m η μάζα ενός μορίου αργού, Z η συχνότητα κρούσεων $Z = \sqrt{2} n \pi \xi^2 \bar{v}$ και λ η μέση ελεύθερη διαδρομή $\lambda = \bar{v} Z^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \xi^2}$ και ξ η

διάμετρος του μορίου. Το μέγεθος $\pi \xi^2$ ονομάζεται ενεργός διατομή του μορίου και για το αργό είναι 0.36 nm^2 . Υπολογίστε τα μεγέθη αυτά για πίεση $1, 10^{-3}, 10^{-6}, 10^{-9} \text{ atm}$. Τι είδους ροή χαρακτηρίζεται σε κάθε πίεση και με ποιο κριτήριο.

10. Συσχετίστε τη ρίζα του μέσου τετραγώνου της ταχύτητας-ή ενεργού ταχύτητας- που προβλέπει η κατανομή Maxwell για τον αέρα (μίγμα N_2, O_2) για τους $20^{\circ}C$ με την μέση ταχύτητα του ήχου στην θερμοκρασία αυτή.

11. Πειραματικές επιβεβαιώσεις της εξίσωσης Maxwell[5].Σημασία και εφαρμογές του πειράματος.

12.Τι ονομάζουμε θερμικό μήκος κύματος και ποιο είναι αυτό για 1 άτομο υδρογόνου και ένα άτομο αργού στη θερμοκρασία του πειράματος

13.Δειξτε χρησιμοποιώντας ένα διάγραμμα κατανομής ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann γιατί η ταχύτητα μιας αντίδρασης αυξάνεται με την θερμοκρασία[2].

5.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Andrews *Equilibrium statistical mechanics* (2η έκδοση)Wiley 1975

2.*J. Chem. Educ.*, **69**,(1992) σελ 554.

3. Atkins *Φυσικοχημεία* τόμος II, Π.ΕΚ. Ηράκλειο 2009.

4.Μαυραντζάς *Στατιστική θερμοδυναμική* εκδόσεις Ε.Α.Π. Πάτρα 2001.

5.Eldridge *Phys. rev.* **30** 1927 σελ 931, Zartman *Phys. Rev.* **37**,1931 σελ383, 1955 Miller-Kush *Phys. Rev.* **99** 1314, Rainwater-Havens *Phys. Rev.* **70**,(1946) σελ 136

ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΙΑ

A6.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τη μελέτη της στροφής του επιπέδου πόλωσης του φωτός για διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων κρυσταλλικής ζάχαρης προσδιορίζεται η ειδική στροφική ικανότητα της. Στη συνέχεια μελετάται η κινητική της ιμβερτοποίησης του καλαμοσάκχαρου και προσδιορίζεται η σταθερά ταχύτητας.

A6.2 ΘΕΩΡΙΑ

Το φυσικό φως αποτελείται από πολλά ηλεκτρομαγνητικά κύματα που ταλαντώνονται σε κάθε δυνατή διεύθυνση γύρω από την διεύθυνση της δέσμης του φωτός. Εάν απομονώσουμε τις ακτίνες εκείνες στις οποίες τα ηλεκτρομαγνητικά κύματα δονούνται σε ένα συγκεκριμένο επίπεδο, τότε λέμε ότι έχουμε *επίπεδα πολωμένο φως*. *Κυκλικά πολωμένο φως* αποτελούν τα κύματα εκείνα στα οποία το ηλεκτρικό πεδίο διαγράφει μια ελικοειδή τροχιά γύρω από την διεύθυνση της δέσμης του φωτός. Η φορά της ελικοειδούς τροχιάς μπορεί να είναι δεξιόστροφη ή αριστερόστροφη.

Οπτική ενεργότητα ή *οπτική στροφική ικανότητα* είναι η ικανότητα που έχουν ορισμένες ουσίες να στρέφουν το επίπεδο της δόνησης του επίπεδα πολωμένου φωτός. Η επίπεδα πολωμένη δέσμη μπορεί να θεωρηθεί σύνθεση δυο κυκλικά πολωμένων δεσμών μια δεξιόστροφης(d) και μιας αριστερόστροφης(l). Σε μια οπτικώς μη ενεργή ουσία οι ταχύτητες των δυο αυτών συνιστωσών είναι ίσες ενώ σε μια οπτικώς ενεργή ουσία διαφέρουν. Το πηλίκο των ταχυτήτων της ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας σε διαφορετικά μέσα είναι αντίστροφο του λόγου των δεικτών διάθλασης των δύο μέσων. Μια οπτικώς ενεργή ουσία θεωρείται γενικά ως μέσον που έχει διαφορετικούς δείκτες διάθλασης για κάθε διεύθυνση. Όταν μια δέσμη πολωμένου φωτός περάσει από ένα τέτοιο μέσο η επίπεδη διάδοση του κύματος παρουσιάζει μια διαφορά φάσης στην έξοδο του δείγματος και η σύνθεση των δυο συνιστωσών προκαλεί τη μετατόπιση του επιπέδου πόλωσης κατά μια ορισμένη γωνία.

Η ύπαρξη ασύμμετρων κέντρων ή κέντρου απαιτείται για το φαινόμενο της οπτικής ενεργότητας. Η αρχή του Pasteur δηλώνει ότι ένα μόριο και το κατοπτρικό του δεν μπορεί να ταυτίζονται πράγμα που σημαίνει ότι το μόριο δεν μπορεί να έχει *κέντρο* ή *επίπεδο* συμμετρίας αν και μπορεί να έχει άξονα συμμετρίας. Πώς η έλλειψη αυτών των στοιχείων γεννά την ανισοτροπία αυτή;

Σύμφωνα με την κλασική θεωρία Born-Kuhn το μόριο αποτελείται από γραμμικούς ταλαντωτές με κοινό σταθερό προσανατολισμό. Οι ταλαντωτές είναι συζευγμένοι μεταξύ τους. Η ηλεκτρική σύζευξη μεταξύ δύο ταλαντωτών σημαίνει ότι εφ' όσον ένα δίπολο ταλαντώνεται με μια ορισμένη συχνότητα αυτή μεταδίδεται στον επόμενο ταλαντωτή με το ίδιο μέτρο αλλά σε διαφορετική κατεύθυνση. Η οπτική ενεργότητα προκύπτει όταν μια ομάδα συντονισμένων ταλαντωτών δεν έχουν επίπεδο ή κέντρο συμμετρίας.

Η *πολωσιμετρία* είναι η διαδικασία μέτρησης της μεταβολής της διεύθυνσης του επιπέδου ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου του πολωμένου φωτός που παρατηρείται όταν το πολωμένο φως αλληλεπιδράσει με τα μόρια ενός οπτικά ενεργού υλικού.

Η στροφή του επιπέδου πόλωσης του φωτός από μια οπτικά ενεργή ουσία εξαρτάται από το πάχος της ουσίας που διανύει το φως, το μήκος κύματος του φωτός και την θερμοκρασία της ουσίας. Όταν επιπλέον πρόκειται για διάλυμα, τόσο η συγκέντρωση όσο και η φύση του διαλύτη επηρεάζουν την στροφή της πόλωσης του φωτός. Στην πολωσιμετρία έχουν καθιερωθεί ορισμένες κανονικές συνθήκες μέτρησης οι οποίες είναι: (α) μήκος δείγματος 10cm για υγρά και 1cm για στερεά, (β) μήκος κύματος η πράσινη γραμμή του υδράργυρου (546,1 nm) ή η διπλή γραμμή D του Νατρίου (589,0/589,6 nm), (γ) θερμοκρασία δείγματος 20° C.

Η *ειδική στροφική ικανότητα* ενός διαλύματος που έχει πάχος L σε δεκάμετρα ($1 dk=10 cm$), συγκέντρωση c σε γραμμάρια ανά 100 ml διαλύματος, και γωνία στροφής του επιπέδου πόλωσης του φωτός α , ορίζεται από την εξίσωση:

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = \frac{100\alpha}{L c} \quad 1.$$

Οι μονάδες της ειδικής στροφικής ικανότητας είναι $^{\circ}\text{g/ml}$ και η φυσική της σημασία είναι η γωνία στροφής που προκαλεί ένα διάλυμα συγκέντρωσης 1 g/ml σε μια οπτική διαδρομή μήκους 1 dm .

Εάν η θερμοκρασία του πειράματος διαφέρει από τους 20°C τότε γίνεται η ακόλουθη διόρθωση:

$$[\alpha]_{\lambda}^{\theta} = [\alpha]_{\lambda}^{20} + z(\theta - 20) \quad 2.$$

όπου z είναι ένας συντελεστής θερμοκρασίας χαρακτηριστικός για κάθε υλικό. Στην περίπτωση της σακχαρόζης η διόρθωση ακολουθεί την σχέση:

$$[\alpha]_{\lambda}^{20} = \frac{[\alpha]_{\lambda}^{\theta}}{1 - 0,00037(\theta - 20)} \quad 3.$$

A6.2.1 ΣΑΚΧΑΡΙΜΕΤΡΙΑ

Η μέθοδος της πολωσιμετρίας χρησιμεύει στην ανάλυση της ζάχαρης, για τον προσδιορισμό του ποσοστού της σακχαρόζης. Επειδή πολύ συχνά το δείγμα της ζάχαρης περιέχει και άλλα οπτικώς ενεργά συστατικά, η άμεση εφαρμογή της εξ. 1 για τον προσδιορισμό της συγκέντρωσης της σακχαρόζης δεν είναι δυνατή, διότι η γωνία στρέψεως α του επιπέδου πόλωσης του φωτός είναι το άθροισμα των επί μέρους στρέψεων που προκαλούνται από κάθε οπτικά ενεργή πρόσμιξη:

$$\alpha(\text{ζάχαρης}) = \alpha(\text{σακχαρόζης}) + \alpha(\text{άλλων συστατικών}) \quad 4.$$

Όταν όμως η σακχαρόζη θερμανθεί με την παρουσία ιόντων H^+ ή του ενζύμου *ιμβερτάση* (ή β -φρουκτοφουρανοζιδάση *invertase*) τότε αυτή μετατρέπεται πλήρως σε *γλυκόζη* και *φρουκτόζη*, δύο επίσης οπτικά ενεργά συστατικά. Η ειδική στροφική ικανότητα του μείγματος της γλυκόζης και της φρουκτόζης διαφέρει από αυτήν της σακχαρόζης, και μάλιστα έχει και αντίθετη φορά στρέψεως εκ του οποίου και το όνομα *ιμβερτοποίηση* (*invertase*, *invert*=αναστρέφω). Εάν μετά την μετατροπή της σακχαρόζης η γωνία στρέψεως του επιπέδου πόλωσης του φωτός του δείγματος της ζάχαρης είναι β , τότε έχουμε:

$$\beta(\text{ζάχαρης}) = \alpha(\text{γλυκόζης} + \text{φρουκτόζης}) + \alpha(\text{άλλων συστατικών}) \quad 5.$$

Αφαιρώντας τις εξισώσεις 4 και 5, και αντικαθιστώντας τις γωνίες στρέψεως της σακχαρόζης και γλυκόζης/φρουκτόζης με τις αντίστοιχες συγκεντρώσεις τους σύμφωνα με την εξ. 1 βρίσκουμε ότι

$$\alpha - \beta = \frac{L}{100} \left([\alpha]_{\lambda}^{20} c_{\Sigma} - [\beta]_{\lambda}^{20} c_{\Gamma+\Phi} \right) \quad 6.$$

όπου c_{Σ} , $c_{\Gamma+\Phi}$ είναι οι συγκεντρώσεις ($\text{g}/100\text{ml}$), και $[\alpha]_{\lambda}^{20}$, $[\beta]_{\lambda}^{20}$ οι ειδικές στροφικές ικανότητες της σακχαρόζης και του μείγματος φρουκτόζης/γλυκόζης αντίστοιχα. Εάν υποθέσουμε ότι κατά προσέγγιση ότι $c_{\Sigma} \approx c_{\Gamma+\Phi}$ τότε η εξ. 6 γίνεται

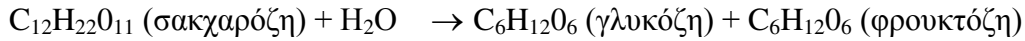
$$c_{\Sigma} \approx \frac{100}{L([\alpha]_{\lambda}^{20} - [\beta]_{\lambda}^{20})} (\alpha - \beta) \quad 7.$$

Η εξ. 7 μας επιτρέπει τον υπολογισμό της συγκέντρωσης της σακχαρόζης σε ένα διάλυμα άγνωστης συγκέντρωσης. Είναι ενδιαφέρον εδώ να αναφέρουμε ότι η αντίδραση αυτή είναι η πρώτη μελετημένη αντίδραση της χημικής κινητικής (Wilthelmy 1855, Arrhenius 1889 [6]) και ο μηχανισμός της γίνεται με κατάλυση υδρογονοκατιόντων (βλ ερώτηση 3). Η ίδια αντίδραση καταλύεται και από το ένζυμο β -φρουκτοφουρανοζιδάση. Ο βασικός μηχανισμός

στην περίπτωση αυτή προτάθηκε από τους Michaelis-Menten το 1913[7] και επιβεβαιώθηκε από πειραματικές μετρήσεις.

A6.2.2 ΚΙΝΗΤΙΚΗ ΙΜΒΕΡΤΟΠΟΙΗΣΗΣ ΤΗΣ ΣΑΚΧΑΡΟΖΗΣ

Όπως προαναφέραμε η υδρόλυση (ιμβερτοποίηση) της σακχαρόζης για την μετατροπή της σε γλυκόζη και φρουκτόζη:



επιταχύνεται με την παρουσία ιόντων υδρογόνου (H^+). Εάν υποθέσουμε ότι η αντίδραση αυτή είναι *στοιχειώδης*, δηλ δεν υπάρχει ενδιάμεσο στάδιο στην αντίδραση, και τα προϊόντα σχηματίζονται άμεσα από την κρούση μεταξύ των δύο αντιδρώντων μορίων, τότε η *ταχύτητα της αντίδρασης R* ισούται με τον *ρυθμό κατανάλωσης* ενός από τα αντιδρώντα:

$$R = -\frac{dC_{\Sigma}}{dt} \quad 8.$$

όπου C_{Σ} είναι η συγκέντρωση της σακχαρόζης σε moles/lit.

Για στοιχειώδεις αντιδράσεις η ταχύτητα της αντίδρασης είναι ανάλογη του γινομένου των συγκεντρώσεων των αντιδρώντων μορίων. Έτσι για την αντίδραση της ιμβερτοποίησης γράφουμε :

$$-\frac{dC_{\Sigma}}{dt} = kC_{H_2O}C_{\Sigma} \quad 9.$$

όπου k η **σταθερά ταχύτητας** της αντίδρασης. Εάν υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση του νερού είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτήν της σακχαρόζης ($C_{H_2O} \gg C_{\Sigma}$), τότε κατά προσέγγιση μπορούμε να υποθέσουμε ότι η συγκέντρωση του νερού παραμένει σταθερή και η εξ. 9 ξαναγράφεται ως εξής:

$$-\frac{dC_{\Sigma}}{dt} = k'C_{\Sigma}, \quad k' = kC_{H_2O} \text{ όταν } C_{H_2O} \gg C_{\Sigma} \quad 10.$$

όπου k' είναι η ουσιαστική σταθερά ταχύτητας της αντίδρασης ψευδοπρώτης τάξεως. Η εξ. 10 είναι μια διαφορική εξίσωση πρώτης τάξεως και η λύση της έχει την μορφή:

$$\ln \frac{C_{\Sigma}(0)}{C_{\Sigma}(t)} = k't \quad 11.$$

όπου $C_{\Sigma}(t)$ είναι η συγκέντρωση της σακχαρόζης στην χρονική στιγμή t . Επειδή όμως οι συγκεντρώσεις C_{Σ} και c_{Σ} είναι ανάλογες¹, συνδυάζοντας τις σχέσεις 7 και 11 βρίσκουμε ότι:

$$\ln \frac{\alpha(0) - \beta}{\alpha(t) - \beta} = k't \quad 12.$$

όπου $\alpha(t)$ είναι η γωνία στροφής της πόλωσης του φωτός την χρονική στιγμή t .

A6.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

A6.3.1 ΠΟΛΩΣΙΜΕΤΡΟ

Το σχέδιο ενός πολωσιμέτρου παρουσιάζεται στο σχήμα A6.3.1.1. Μονοχρωματικό φως πολώνεται από ένα πρίσμα Nicol, τον *πολωτή*. Η δέσμη του φωτός υφίσταται διπλή διάθλαση και ενώ η τακτική ακτίνα ανακλάται ολικά και απομακρύνεται, η έκτακτη ακτίνα διαδίδεται ευθύγραμμα, διέρχεται μέσω του δείγματος και στη συνέχεια στον *αναλυτή*. Ο συνδυασμός δύο πρισμάτων Nicol μας δίνει ελάχιστη φωτεινότητα αν τα δυο πρίσματα είναι

¹ $c_{\Sigma} = 10C_{\Sigma}M.B.$, όπου M.B. είναι το μοριακό βάρος της ένωσης.

σε διασταύρωση μεταξύ τους ενώ μέγιστη αν είναι παράλληλα. Ο αναλυτής περιέχει ένα δεύτερο πρίσμα Nicol αλλά και ένα κρύσταλλο χαλαζία ο οποίος διαιρεί το οπτικό πεδίο σε δύο ημικύκλια (δίσκος Laurent) τα οποία ενώνονται με μια λεπτή κάθετη γραμμή. Η διαίρεση του πεδίου σε δυο ημικύκλια βοηθά στη εκτίμηση του τελικού σημείου αφού το ανθρώπινο μάτι εκτιμά καλύτερα διαφορές εντάσεων παρά απόλυτες εντάσεις. Εάν η κλίμακα είναι βαθμονομημένη σωστά και η κυψελίδα δεν περιέχει οπτικά ενεργό δείγμα τότε το όργανο θα μας δείξει 0° και τα δύο ημικύκλια θα είναι ίσα φωτισμένα στη θέση της ελάχιστης φωτεινότητας. Παρεμβάλλοντας το οπτικά ενεργό διάλυμα μεταβάλλεται αμέσως ο φωτισμός και το ένα ημικύκλιο γίνεται πιο σκούρο από το άλλο. Η πόλωση του φωτός στρέφεται κατά μια ορισμένη γωνία. Η γωνία στροφής της πόλωσης του φωτός ταυτίζεται με τη γωνία στην οποία πρέπει να στραφεί ο αναλυτής, με τη βοήθεια του κοχλίου έτσι ώστε να επιτευχθεί και πάλι η διασταύρωση των πρισμάτων δηλαδή η αρχική θέση της ελάχιστης φωτεινότητας. Η γωνία στροφής είναι **θετική** όταν ο αναλυτής στρέφεται **προς τα δεξιά** και **αρνητική** όταν ο αναλυτής στρέφεται **αριστερά**.

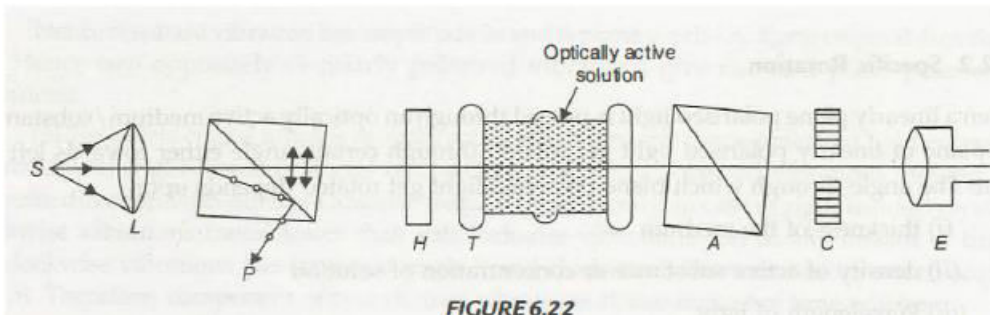
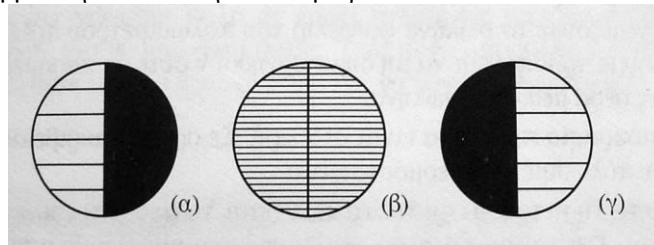


FIGURE 6.22

Σχήμα Α6.3.1.1: Διαγραμματική απεικόνιση πολωσιμέτρου.



Σχήμα Α6.3.1.2: Όψεις οπτικού πεδίου πολωσιμέτρου

Α6.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Παρασκευάζονται 4 διαλύματα ζάχαρης με συγκεντρώσεις $C_0=0,24 \text{ g/cm}^3$, $C_0/2$, $C_0/4$, $C_0/8$. Η γωνία στροφής που προκαλεί κάθε διάλυμα στο επίπεδο του πολωμένου φωτός μετράται με το πολωσίμετρο.
2. Από το πυκνότερο διάλυμα ($0,24\text{g/cm}^3$) λαμβάνονται 5 ml διαλύματος ζάχαρης αραιώνονται με απιονισμένο νερό και θερμαίνονται στο λουτρό θερμοκρασίας 30°C για περίπου 5 min. Η γωνία στροφής του διαλύματος αυτού είναι α δηλαδή η γωνία του διαλύματος πριν από την έναρξη της αντίδρασης. Στο υπόλοιπο διάλυμα της ζάχαρης προστίθεται διάλυμα $\text{HCl } 2\text{N}^2$ έτσι ώστε να **διπλασιαστεί** ο όγκος του, αναδεύεται καλά και τοποθετείται στο υδατόλουτρο (30°C). Έπειτα από 5 min απομακρύνεται από το λουτρό και μετρείται η γωνία στροφής. Οι μετρήσεις συνεχίζονται ανά 5 min για 50 min. Η μέτρηση της τελικής γωνία στροφής πραγματοποιείται κατόπιν θέρμανσης του

² (Το HCl του εμπορίου είναι 12 N).

διαλύματος στους 70°C περίπου για 5 min, οπότε ολοκληρώνεται η αντίδραση και επακόλουθης ψύξης. Η γωνία στροφής αυτού του διαλύματος είναι η β .



Σχήμα Α6.3.2.1: Πειραματική διάταξη.

Α6.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Κάνετε την γραφική παράσταση της α με τη συγκέντρωση c και υπολογίστε την ειδική στροφική ικανότητα της ζάχαρης. Προσδιορίστε την αβεβαιότητα στη τιμή με την μέθοδο των οριακών κλίσεων. Συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με την βιβλιογραφία Από την εξίσωση 7 και τις ειδικές στροφικές ικανότητες της σουκρόζης και του ισομοριακού τελικού προϊόντος που είναι μίγμα γλυκόζης [$+52,7^{\circ}$] και φρουκτόζης [-92°] υπολογίστε την καθαρότητα της σακχαρόζης. Σχολιάστε το αποτέλεσμα σας.
2. Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης ιμμερτοποίησης της σακχαρόζης από την γραφική παράσταση $\ln[\alpha(t)-\beta]$ συναρτήσεως του χρόνου t . Προσδιορίστε το σφάλμα στη τιμή με την μέθοδο των οριακών κλίσεων. Συγκρίνετε το αποτέλεσμα με την τιμή που προβλέπει η εξίσωση Arrhenius.
3. Η ερώτηση 2 (εξ. 10) υποθέτει ότι η αντίδραση είναι *πρώτης τάξης*. Επαληθεύεται αυτή η υπόθεση από τα πειραματικά σας αποτελέσματα (αιτιολογήστε); Εάν η αντίδραση δεν ήταν πρώτης τάξης, ποιες διαφορές θα παρατηρούσατε στα πειραματικά αποτελέσματα και πώς θα υπολογίζατε την ταχύτητα της αντίδρασης;
4. Είναι μονομοριακή ή διμοριακή η αντίδραση της υδρόλυσης της σουκρόζης; Αναλύστε τον τρόπο με τον οποίο περιγράφεται στη βιβλιογραφική αναφορά [4]. Πως εξαρτάται ο μηχανισμός της υδρόλυσης της σακχαρόζης από τη συγκέντρωση του οξέος;
5. Υπολογίστε την τιμή της σταθεράς ταχύτητας της αντίδρασης ιμμερτοποίησης της σακχαρόζης που προκύπτει από την εφαρμογή του τύπου για κάθε διάστημα χρόνου. Υπολογίστε το μέσο όρο και το σφάλμα (τυπική απόκλιση) για τις μετρήσεις αυτές και συγκρίνετε με τις αντίστοιχες τιμές που προκύπτουν από την ερώτηση 2. Μπορείτε να σχολιάσετε;

6. Με ποιους τρόπους παράγεται πολωμένο φως. Αρχή λειτουργίας των πρισμάτων Nicol. Τι είναι ο χρόνος ημιζωής και ποιος είναι ο χρόνος ημιζωής για την αντίδραση σας;
7. Σε ποια ατομική μετάβαση του Νατρίου αντιστοιχεί η φασματοσκοπική γραμμή D; Γιατί είναι διπλή;
8. Από τις ενθαλπίες σχηματισμού των αντιδρώντων και προϊόντων υπολογίστε την ενθαλπία αντίδρασης συνδυάζοντας και με τα αποτελέσματα της βιβλιογραφίας[2].
9. Εάν δε γνωρίζουμε το τελικό σημείο της αντίδρασης πώς μπορούμε να προσδιορίσουμε τη σταθερά ταχύτητας
10. Περιγράψτε τη θεωρία της μεταβατικής κατάστασης (Eyring) δίνοντας ένα διάγραμμα. Υπολογίστε από τις παραμέτρους της εξίσωσης Arrhenius την εντροπία και την ενθαλπία ενεργοποίησης της μεταβατικής κατάστασης δίνοντας επίσης διάγραμμα $\ln(k/T)$ ως προς $1/T$. Χρησιμοποιήστε τα δεδομένα της βιβλιογραφίας.
11. Υπολογίστε την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας της αντίδρασης και τη σταθερά χημικής ισορροπίας στους 25°C εάν γνωρίζετε ότι για τη σειρά αντιδράσεων οι σταθερές ισορροπίας είναι(2):



12. Ποια ισομερή εμφανίζουν τα προϊόντα της υδρόλυσης και πώς εξαρτάται η γωνία στροφής από αυτά; Η ανωμερίωση των σακχάρων που προκύπτουν ως προϊόντα της αντίδρασης επηρεάζει το αποτέλεσμα της μέτρησης της γωνίας στροφής; Αιτιολογήστε.[5]

A6.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bettelheim *Experimental Physical Chemistry* σελ 269-277 Saunders Philadelphia(1971)
2. Goldberg, Tewari *Journal biological chemistry* **264**, σελ 9901-9904(1989)
3. Pennycuik *JACS* 1926,48,6-19, Leininger Kilpatrick 1938,2891-2899, Sturtevant 1937, 1528-1537, Heidt Purves 1938,60,1206-1210
4. *J Chem Educ* 1966, **43** σελ 34.
5. *J Chem Educ* 1976, **53**(5) σελ 298.
6. <http://web.lemoyne.edu/~giunta/wilhelmy.html> <http://web.lemoyne.edu/~giunta/arrlaw.html>
7. Μετάφραση του άρθρου υπάρχει στον ισότοπο : <http://ead.univ-angers.fr/~jaspard/Page2/COURS/4EnzymologieLicence/2Cours2/3OriginalMMpaper.pdf>http

ΔΙΑΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ

A7.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός του πειράματος είναι ο προσδιορισμός του δείκτη διάθλασης διάφορων υλικών, η μελέτη του φαινομένου της οπτικής διασποράς δηλαδή η εξάρτηση του δείκτη διάθλασης από το μήκος κύματος, ο προσδιορισμός της διακριτικής ικανότητας πρισμάτων καθώς και η μελέτη του φάσματος εκπομπής μιας λυχνίας ατομικού υδραργύρου.

A7.2 ΘΕΩΡΙΑ

Ο δείκτης διάθλασης (*index of refraction*) ορίζεται από την εξίσωση:

$$n = \frac{c}{v} \quad 1.$$

όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός στο κενό και v η ταχύτητα του φωτός στο μέσο. Η σχετική ηλεκτρική διαπερατότητα K_e και η σχετική μαγνητική διαπερατότητα K_m ορίζονται ως εξής

$$K = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad \text{και} \quad K_m = \frac{\mu}{\mu_0}$$

όπου ϵ , μ και ϵ_0 , μ_0 είναι οι διαπερατότητες στο μέσο και το κενό αντιστοίχως. Η σχετική ηλεκτρική και μαγνητική διαπερατότητα ενός μέσου συνδέονται με το δείκτη διάθλασης n ως εξής:

$$n = \sqrt{K_e K_m} \quad 2.$$

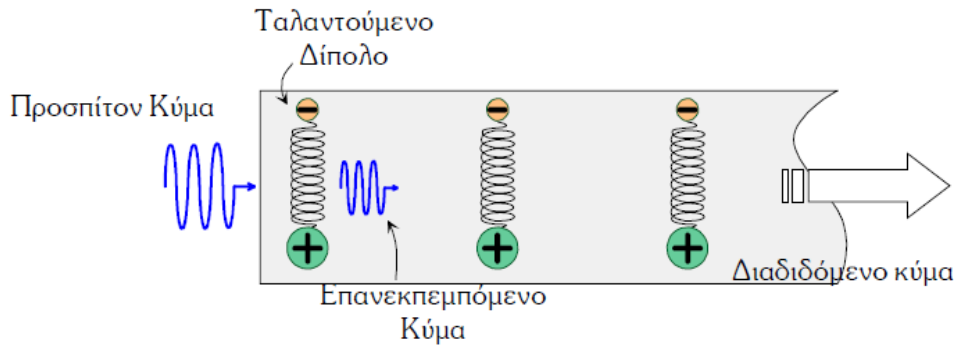
Επειδή για τα περισσότερα οπτικά υλικά (πλην των σιδηρομαγνητικών) η σχετική μαγνητική διαπερατότητα ισούται με την μονάδα ($K_m=1$), η εξ. 2 γίνεται

$$n = \sqrt{K_e} \quad 3.$$

Η εξίσωση 3 είναι γνωστή σα *σχέση του Maxwell* και η σταθερά K_e ονομάζεται *διηλεκτρική σταθερά*. Ο χαρακτηρισμός της K_e ως *σταθερά* είναι προσέγγιση και μόνο, διότι η K_e (επομένως και ο δείκτης διάθλασης) εξαρτάται από το μήκος κύματος του φωτός. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *οπτική διασπορά* (*optical dispersion*) ή *διασκεδασμός*. Όλα τα υλικά εμφανίζουν το φαινόμενο της οπτικής διασποράς εκτός από το κενό.

A7.2.1 ΟΠΤΙΚΗ ΔΙΑΣΠΟΡΑ

Όταν ένα διηλεκτρικό υλικό βρίσκεται σε ηλεκτρικό πεδίο τότε η εσωτερική κατανομή φορτίων των μορίων διαταράσσεται λόγω της επαγόμενης ηλεκτρικής διπολικής ροπής η οποία εν συνεχεία αλληλεπιδρά με το πεδίο. Η ηλεκτρική διπολική ροπή που προκύπτει ανά μονάδα όγκου ονομάζεται *πόλωση*. Για τα περισσότερα υλικά η πόλωση είναι ανάλογη της έντασης του ηλεκτρομαγνητικού πεδίου $(\epsilon - \epsilon_0)E = p_m$. Μόρια με μόνιμη διπολική ροπή υφίστανται προσανατολισμό του ανύσματος εντός του πεδίου (*πόλωση προσανατολισμού*). Στην περίπτωση μη πολικών μορίων ή ατόμων το εφαρμοζόμενο πεδίο παραμορφώνει το ηλεκτρονικό νέφος μετατοπίζοντας το σε σχέση με τον πυρήνα και παράγοντας μια διπολική ροπή (*ηλεκτρονική πόλωση*). Επί πλέον στην περίπτωση ιονικού κρυστάλλου οι θετικοί πυρήνες μετατοπίζονται σε σχέση μεταξύ τους παράγοντας μια επαγόμενη διπολική ροπή η οποία ονομάζεται *ατομική πόλωση*.



Σχήμα Α7.2.1.1: Διαδοση του φωτός και αλληλεπίδραση με τα μόρια ενός μέσου

Προκειμένου να βρούμε μια αναλυτική σχέση της εξάρτησης του δείκτη διάθλασης από την συχνότητα του φωτός, θεωρούμε ένα κλασσικό μοντέλο της ηλεκτρονικής δομής του μορίου¹. Σύμφωνα με το μοντέλο αυτό το οποίο προτάθηκε από τον Lorentz 1878, τα ηλεκτρόνια σθένους (δηλαδή τα ηλεκτρόνια των εξωτερικών στοιβάδων), είναι δεσμευμένα με τον “πυρήνα” του μορίου μέσω ελατηρίων. Έτσι οι δυνάμεις έλξεως ή επαναφοράς F_B είναι ανάλογες της μετατόπισης x του ηλεκτρονίου από την θέση ισορροπίας :

$$F_B = -kx = -m_e \omega_0^2 x \quad 4.$$

όπου m_e είναι η μάζα του ηλεκτρονίου, k η σταθερά του ελατηρίου και ω_0 είναι η ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης του δεσμού του ηλεκτρονίου:

$$\omega_0 = 2\pi\nu_0 = \sqrt{\frac{k}{m_e}} \quad 5.$$

όπου ν_0 είναι η συχνότητα ταλάντωσης. Εάν το μόριο βρεθεί σε ένα περιοδικά εναλλασσόμενο ηλεκτρικό πεδίο της μορφής $E(t) = E_0 \cos(\omega t)$, όπου E_0 το πλάτος της ταλάντωσης του πεδίου, $\omega = 2\pi\nu$ η κυκλική συχνότητα, τότε η δύναμη F_E που ασκεί το πεδίο πάνω στο ηλεκτρόνιο του μορίου είναι:

$$F_E = eE(t) \quad 6.$$

όπου e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου. Σύμφωνα με τον νόμο κίνησης του Newton η τροχιά του ηλεκτρονίου διέπεται από την εξίσωση:

$$m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = F_E + F_B \Rightarrow m_e \frac{d^2 x}{dt^2} = eE_0 \cos(\omega t) - m_e \omega_0^2 x \quad 7.$$

Η λύση της διαφορικής εξίσωσης 7 είναι της μορφής:

$$x(t) = \frac{e}{m_e(\omega_0^2 - \omega^2)} E(t) \quad 8.$$

Η εξίσωση αυτή δίνει τη μετατόπιση του αρνητικού ηλεκτρονικού νέφους από το θετικά φορτισμένο πυρήνα. Χωρίς την εισερχόμενη δέσμη του φωτός ο ταλαντωτής ταλαντώνεται στη ιδιοσυχνότητά του ω_0 . Εάν το πεδίο που προσπίπτει έχει συχνότητα μικρότερη από την ω_0 η πόλωση θα είναι σε συμφωνία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο. Για συχνότητες μεγαλύτερες από την ω_0 ο παρονομαστής του δεύτερου μέρους γίνεται αρνητικός και ο ταλαντωτής υφίσταται μετατόπιση 180° σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο.

¹ Αν και η εσωτερική δομή των μορίων απαιτεί εφαρμογή των κανόνων της κβαντικής μηχανικής, όπως θα δούμε η κλασσική θεώρηση του προβλήματος οδηγεί σε ικανοποιητικά αποτελέσματα και προσφέρει επιπλέον μια φυσική διαίσθηση στο φαινόμενο της οπτικής διασποράς.

Η *μοριακή πολωσιμότητα* α ενός διηλεκτρικού μέσου ορίζεται σαν η *επαγόμενη* διπολική ροπή (\mathbf{p}_m) ενός μορίου ανά μονάδα ηλεκτρικού πεδίου \mathbf{E}_m :

$$\mathbf{p}_m = \alpha \mathbf{E}_m \quad 9.$$

Όσο μεγαλύτερη είναι η α τόσο το μόριο θα πολώνεται ισχυρότερα με εφαρμογή του ίδιου πεδίου. Εξ' ορισμού όμως η διπολική ροπή είναι ίση με το φορτίο του ηλεκτρονίου επί το πλάτος της απομάκρυνσης δηλαδή:

$$\mathbf{p}_m = N e x \quad 10.$$

όπου N είναι η συγκέντρωση των πολώσιμων μορίων. Συνδυάζοντας τις σχέσεις 8, 9 και 10 βρίσκουμε τη σχέση μεταξύ της μοριακής πολωσιμότητας και της συχνότητας του φωτός:

$$\alpha = \frac{e^2}{m_e} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad 11.$$

Σύμφωνα με τους Clausius και Mossotti^{2,3} η σχέση ανάμεσα στην διηλεκτρική σταθερά και την μοριακή πολωσιμότητα είναι η εξής:

$$\alpha = \frac{3\varepsilon_0}{N} \left(\frac{K_e - 1}{K_e + 2} \right) \quad 12.$$

Από τις εξισώσεις 11 και 12 και θεωρώντας ότι $(\varepsilon - \varepsilon_0)E = p_m$ και την 3 βρίσκουμε την *εξίσωση της διασποράς* που είναι:

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{e^2 N}{3\varepsilon_0 m_e} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right) \quad 13.$$

ή αλλιώς:

$$n^2 = 1 + \frac{e^2 N}{\varepsilon_0 m_e} \left(\frac{1}{\omega_0^2 - \omega^2} \right)$$

Εάν η συχνότητα πεδίου είναι μεγαλύτερη από την ω_0 ο παρονομαστής θα είναι αρνητικός, η πόλωση θα είναι σε 180° σε σχέση με το ηλεκτρικό πεδίο. Η ηλεκτρική πόλωση που δημιουργείται θα είναι κι αυτή εκτός φάσης. Έτσι η διηλεκτρική σταθερά και ο δείκτης διάθλασης θα είναι μικρότερες από 1. Όταν ο παρονομαστής είναι θετικός η προκαλούμενη ηλεκτρική πόλωση θα είναι σε σχεδόν σε συμφωνία με το εφαρμοζόμενο ηλεκτρικό πεδίο, έτσι ο δείκτης διάθλασης θα είναι μεγαλύτερος της μονάδας. Η συμπεριφορά αυτή παρατηρείται σε όλους τους τύπους των υλικών παρ' όλο που αποτελεί μόνο ένα μέρος της πραγματικότητας.

Υλικά διαφανή και άχρωμα όπως είναι τα γυαλιά έχουν χαρακτηριστική συχνότητα δόνησης εκτός ορατού και συγκεκριμένα στην υπεριώδη περιοχή όπου γίνονται αδιαφανή. Όσο η συχνότητα προσεγγίζει την ω_0 τόσο ο δείκτης διάθλασης αυξάνεται (*κανονική διασπορά*). Στην υπεριώδη περιοχή όπου βρίσκονται οι χαρακτηριστικές συχνότητες του υλικού έχουμε έντονη απορρόφηση ενέργειας με μορφή ζώνης απορρόφησης και ο δείκτης διάθλασης ελαττώνεται με τη συχνότητα (*ανώμαλη διασπορά*). Όταν μια λευκή ακτίνα φωτός προσπέσει σ' ένα γυάλινο πρίσμα η γαλάζια συνιστώσα έχει μεγαλύτερο δείκτη διάθλασης από την ερυθρή και έτσι αποκλίνει περισσότερο από την ευθύγραμμη διάδοση.

Η εξ. 13 περιγράφει ικανοποιητικά τη μείωση του δείκτη διάθλασης με την αύξηση του μήκους κύματος. Εάν μετασχηματίσουμε την εξίσωση 13 προκύπτει η εξίσωση:

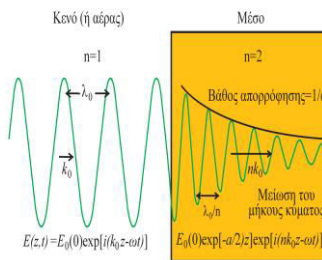
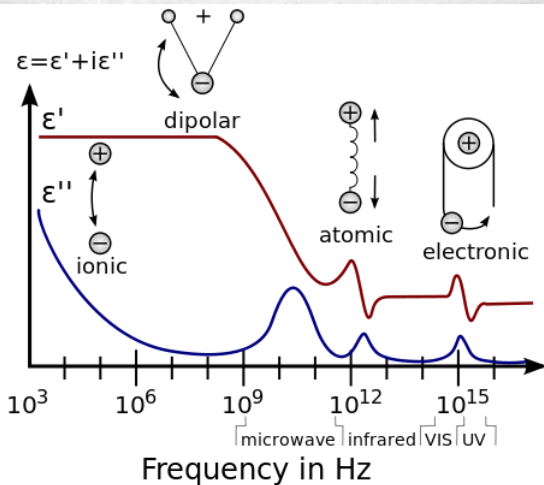
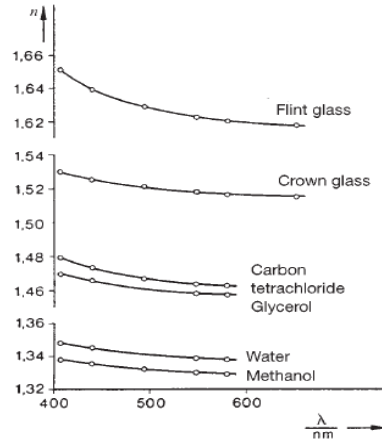
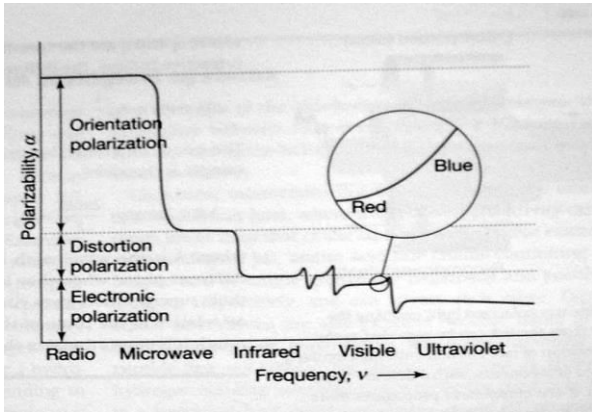
² J.R. Reitz, F.J. Milford, and R.W. Christy, *Foundations of Electromagnetic Theory*, (Addison-Wesley, London, 1980) ch 5, pg 104.

³ P.W. Atkins, *Physical Chemistry*, (Freeman, New York, 1982), 2nd Ed., ch 23, p773.

$(n^2-1)^{-1} = -C\lambda^{-2} + C\lambda_0^{-2}$ όπου $\omega = 2\pi c/\lambda$, $C = 4\pi^2 c^2 \epsilon_0 m_e / Ne^2$. Άλλη μία εμπειρική εξίσωση είναι η εξίσωση *Cauchy* για ουσίες διαφανείς στην περιοχή του ορατού. Ο δείκτης διάθλασης δίνεται σαν μια δυναμοσειρά:

$$n = C_1 + C_2/\lambda^2 + C_3/\lambda^4 + \dots \tag{14}$$

Στο σχήμα 1 παρουσιάζεται η καμπύλη διασποράς για διάφορα διηλεκτρικά υλικά. Στο σχήμα A7-2 φαίνεται η μεταβολή της πολωσιμότητας α με τη συχνότητα για την περιοχή του ηλεκτρομαγνητικού φάσματος.



Σχήμα A7.2.1.2: Η μεταβολή της πολωσιμότητας α σε σχέση με τη συχνότητα του εφαρμοζόμενου πεδίου. Οι περιοχές με αρνητική διασπορά εμφανίζουν φαινόμενα απορρόφησης του φωτός. Όσο η συχνότητα του πεδίου αυξάνεται η πολωση προσανατολισμού και παραμόρφωσης δεν μπορούν να παρακολουθήσουν τις μεταβολές του πεδίου. Στην περιοχή του ορατού υπερίσχυον μόνο η ηλεκτρονική πολωση.

Σχήμα A7.2.1.3: Η μείωση του δείκτη διάθλασης με την αύξηση του μήκους κύματος στην περίπτωση του ορατού φάσματος για διάφορα υλικά: πυριτική στεφανύαλος (Flint), πυριτική μολυβδύαλος (Crown), τετραχλωράνθρακας, γλυκερόλη, μεθανόλη και νερό. Ο άξονας των τετμημένων εκφράζεται με μονάδες συχνότητας στην πρώτη περίπτωση ενώ μήκους κύματος στην δεύτερη.

A7.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Η πειραματική συσκευή εμφανίζεται στο σχήμα A7.3.1 και αποτελείται από ένα γωνιόμετρο ή φασματοσκόπιο, μια λάμπα υδραργύρου, πρίσματα από διάφορα υλικά (πυριτική στεφανύαλος (Flint), πυριτική μολυβδύαλος (Crown), ένα κοίλο πρίσμα και ένα φράγμα περίθλασης. Η δέσμη η οποία παράγεται από το λαμπτήρα διέρχεται από ένα κατευθυντήρα μέσω μιας σχισμής εισόδου και εστιάζεται. Εν συνεχεία διέρχεται μέσω του προς παρατήρηση αντικειμένου το οποίο τοποθετείται στην τράπεζα. Το σύνολο των γραμμών που

αντιλαμβανόμεστε είναι το φάσμα και παρατηρείται μέσω του τηλεσκοπίου το οποίο φέρει σταυρόνημα για την καλύτερη επικέντρωση των φασματικών γραμμών.



Σχήμα Α7.3.1: Πειραματική συσκευή για το προσδιορισμό του δείκτη διάθλασης διάφορων υλικών.

Α7.3.1 ΠΡΙΣΜΑΤΑ

Τα δυο πρίσματα του πειράματος αποτελούνται από συμπαγές γυαλί ενώ το τρίτο είναι κοίλο. Τα γυαλιά γενικά αποτελούνται από οξειδία του πυριτίου (SiO_2) στα οποία προστίθενται κάποια άλλα οξειδία όπως σόδα (Na_2O), οξείδιο του ασβεστίου (CaO) και του βορίου (B_2O_3) ή οξείδιο του μολύβδου (PbO) ώστε να αποκτήσουν κάποιες επιθυμητές ιδιότητες (λάμψη, σκληρότητα, αντοχή στη θερμοκρασία). Στην οπτική και γενικότερα στην φυσικοχημεία τα πρίσματα χρησιμοποιούνται συχνά και ποικιλοτρόπως. Η αρχική τους χρήση περιοριζόταν στην ανάλυση σύνθετου (φυσικού) φωτός στα επιμέρους χρώματά του.

Α7.3.1 Διάθλαση φωτός μέσω πρίσματος. Θέση ελάχιστης εκτροπής ή απόκλισης (minimum deviation angle)

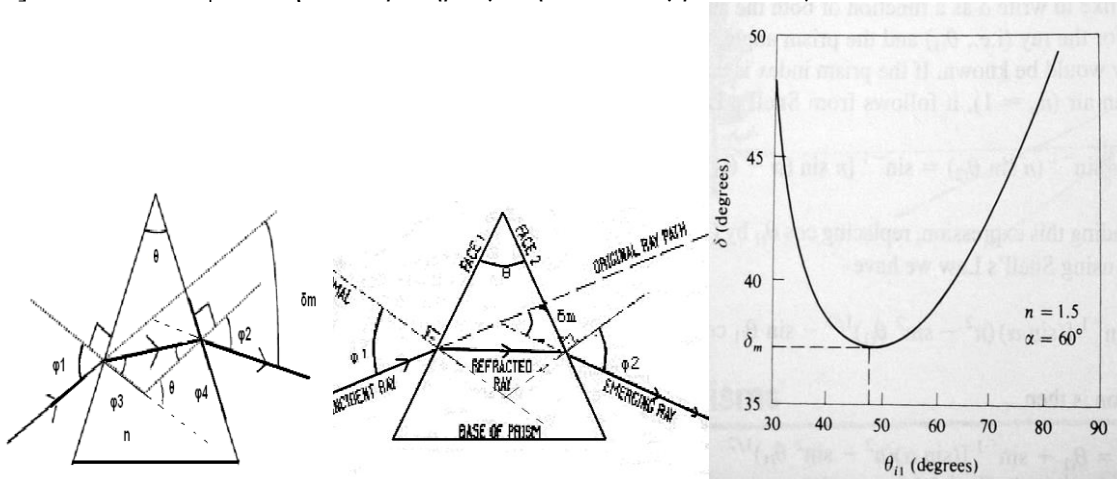
Στο σχήμα Α7.3.1.1 μια δέσμη μονοχρωματικού φωτός περνά μέσα από ένα πρίσμα. Εάν δ είναι η γωνία απόκλισης της προσπίπτουσας ακτίνας από την αρχική διεύθυνση, τότε παρατηρούμε ότι καθώς η γωνία προσπτώσεως ϕ_1 αυξάνεται από 0° στις 90° , η γωνία δ αρχικά ελαττώνεται, φθάνει σε μια ελάχιστη τιμή δ_m (γωνία ελάχιστης απόκλισης) όταν $\alpha = \phi_1$, και στη συνέχεια αυξάνεται. Αν θ είναι η γωνία του πρίσματος, τότε αποδεικνύεται ότι⁴

$$n = \frac{\sin \left(\frac{\theta + \delta_m}{2} \right)}{\sin \frac{\theta}{2}} \quad 14.$$

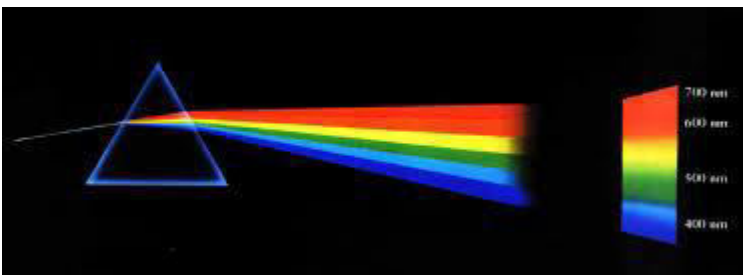
⁴ Å Hecht and A Zajac, *OPTICS*, (Addison-Wesley, London, 1979) pg 129-131.

$$\delta_m = \frac{\varphi_1 + \varphi_2}{2} \tag{15.}$$

όπου φ_2' είναι η γωνία προσπτώσεως που οδηγεί στη γωνία ελάχιστης απόκλισης όταν η δέσμη του φωτός ακολουθήσει την αντίθετη κατεύθυνση. (βλέπε σχ. A7.3.1.1). Εάν ως φ_2 ληφθεί η μεγαλύτερη αμβλεία γωνία τότε $\varphi_2' = [360 - \varphi_2]$ -στο τεταρτημόριο από 270-360⁰ ενώ εάν ληφθεί η μικρότερη αμβλεία γωνία στο τεταρτημόριο από 90-180⁰ τότε $\varphi_2' = [180 - \varphi_2]$ όπου φ_2 η παρατηρούμενη αμβλεία γωνία



Σχήμα A7.3.1.1: α) Απόκλιση ακτίνας φωτός μέσω πρίσματος β) Απόκλιση μιας ακτίνας από πρίσμα όταν η ακτίνα ακολουθεί συμμετρική πορεία διαδρομής (θέση ελάχιστης απόκλισης). γ) Γραφική αναπαράσταση της γωνίας απόκλισης σε συνάρτηση με τη γωνία πρόσπτωσης.



Σχήμα A7.3.1.2:Αναλυση του πολυχρωματικού φωτός στην περιοχή του ορατού μέσω πρίσματος.

Συσχέτιση του δείκτη διάθλασης με τη γωνία ελάχιστης εκτροπής Απόδειξη της εξίσωσης 14.

Από τη γεωμετρία του σχήματος A7-3α προκύπτει ότι : $\theta = \varphi_3 + \varphi_4$ (a)

και επομένως: $\delta = (\varphi_1 - \varphi_3) + (\varphi_2 - \varphi_4) = \varphi_1 + \varphi_2 - \theta$ (b)

Εφαρμόζουμε το νόμο του Snell δυο φορές $n \sin \varphi_1 = \sin \varphi_3$ (c)

$n \sin \varphi_2 = \sin \varphi_4$

(d)

Η ελάχιστη εκτροπή συμβαίνει όταν η παράγωγος $d\delta_m/d\varphi_1 = 0$ από την b $\Rightarrow d\varphi_2/d\varphi_1 = -1$ (e)

Παραγωγίζουμε την εξίσωση c ως προς φ_1 : $\sin \varphi_2 d\varphi_2/d\varphi_1 = n \sin \varphi_4 d\varphi_4/d\varphi_1 \Rightarrow$
 $-\sin \varphi_2 = n \sin \varphi_4 d\varphi_4/d\varphi_1$ (f)

και την εξίσωση a ως προς φ_1 $0 = d\varphi_3/d\varphi_1 + d\varphi_4/d\varphi_1 \Rightarrow d\varphi_3/d\varphi_1 = -d\varphi_4/d\varphi_1$

Αντικαθιστούμε στην εξίσωση f και πολλαπλασιάζουμε και τα δυο μέλη με $\sin \varphi_3$ και έτσι η σχέση f γίνεται:

$-\sin \varphi_3 \sin \varphi_2 = -\sin \varphi_3 n \sin \varphi_4 d\varphi_4/d\varphi_1 \Rightarrow$

Παραγωγίζουμε την εξίσωση d ως προς φ_1 , πολλαπλασιάζουμε με $\sin \varphi_4$:

$\sin \varphi_1 = n \sin \varphi_3 d\varphi_3/d\varphi_1 \Rightarrow \sin \varphi_4 \sin \varphi_1 = n \sin \varphi_3 \sin \varphi_4$ (g)

Προσθέτοντας κατά μέλη τις εξισώσεις f και g: $\sin\varphi_4\sin\varphi_1=\sin\varphi_3\sin\varphi_2$

Υψώνουμε στο τετράγωνο και αντικαθιστούμε: $(1-\eta\mu^2\varphi_4)(1-n^2\eta\mu^2\varphi_1)=(1-\eta\mu^2\varphi_3)(1-n^2\eta\mu^2\varphi_2)$
 απ όπου προκύπτει ότι:

$|\eta\mu\varphi_3|=|\eta\mu\varphi_4|$ με $n\neq 1$ η μόνη λύση είναι: $\varphi_3=\varphi_4=1/2\theta$ και συνεπώς $\varphi_1=\varphi_2$.

Από την εξίσωση b προκύπτει ότι: $\delta m=2\varphi l+\theta\Rightarrow\varphi_1=(\delta_m+\theta)/2$ και από την (c) $\eta\mu\varphi_1=n\eta\mu\theta/2\Rightarrow n=[\eta\mu(\delta_m+\theta)/2/\eta\mu(\theta/2)]$. Η μεταβολή της συνάρτησης φαίνεται στο διαγράμματα A7-3b και A7-4 όπου διακρίνεται το ελάχιστο της καμπύλης που αντιστοιχεί σε συμμετρική πορεία της ακτίνας.

Διακριτική ικανότητα

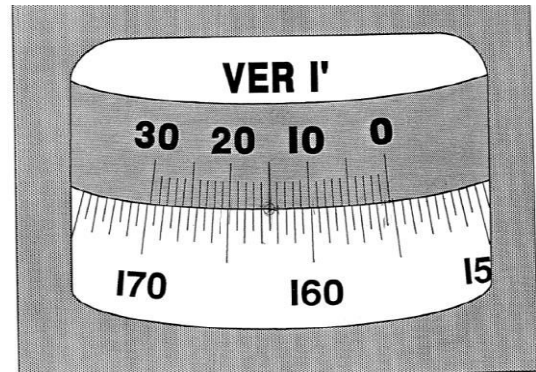
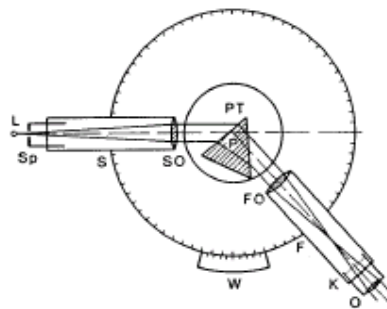
Η απόδοση ενός φασματομέτρου χαρακτηρίζεται από την *διακριτική του ικανότητα R* (*resolving power*) που ορίζεται από την εξίσωση

$$R = \frac{\lambda}{d\lambda} \quad 16.$$

Για ένα πρίσμα αποδεικνύεται ότι:

$$R = b \left| \frac{dn}{d\lambda} \right| \quad 17.$$

όπου b είναι το μήκος της βάσης του πρίσματος. Η διακριτική ικανότητα υπολογίζεται από την κλίση της καμπύλης διασποράς (σχ. A7-2b).



Σχήμα A7.3.1.3: α) Πορεία ακτίνας στο φασματοφωτόμετρο β) Ανάγνωση βερνιερου

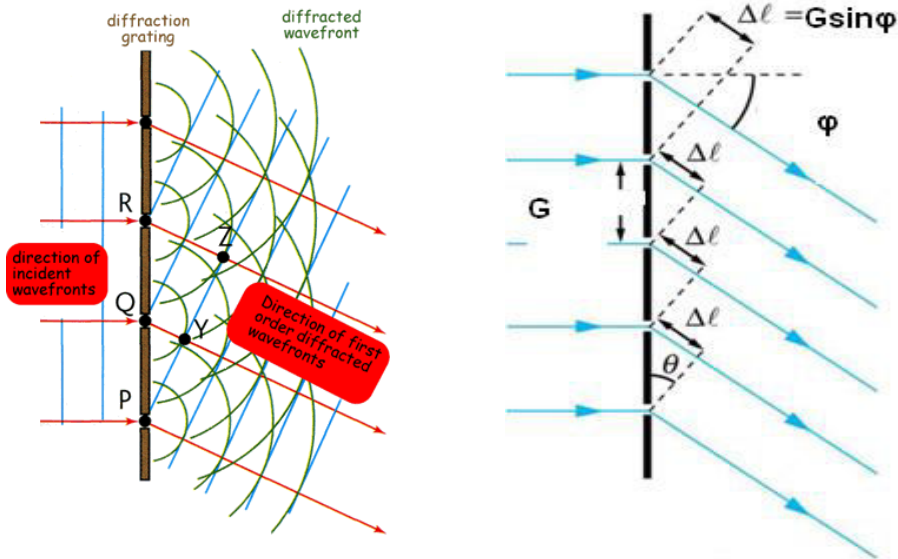
A7.3.2 ΦΡΑΓΜΑ ΠΕΡΙΘΛΑΣΗΣ

Περίθλαση Είναι το φαινόμενο στο οποίο το φως διαδίδεται πίσω από τα εμπόδια που παρεμβάλλονται Συμβολή του φωτός προκαλείται από τη σύνθεση δυο η περισσότερων σύμφωνων φωτεινών κυμάτων Η συμβολή του φωτός προκαλεί δημιουργία φωτεινών και σκοτεινών κροσσών συμβολής (μεγιστων και ελαχιστων)

Ένα *περίθλαστικό φράγμα* (διέλευσης ή ανάκλασης) αποτελείται από ένα σύνολο ισαπέχουσων σχισμών σε σταθερή απόσταση μεταξύ τους. Καθώς η δέσμη φωτός διέρχεται από το φράγμα κάθε σχισμή γίνεται πηγή δευτερογενούς ακτινοβολίας. Η περίθλαση του φωτός έχει σα συνέπεια την εμφάνιση μέγιστων και ελάχιστων και την ανάλυση του σύνθετου φωτός. Τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών προσδιορίζονται με το *φράγμα περίθλασης* (*diffraction grating*) για το οποίο ισχύει η ακόλουθη σχέση:

$$\lambda = G \sin\theta \quad 18.$$

όπου G είναι η σταθερά του φράγματος (grating constant), φ είναι η γωνία στην οποία εμφανίζεται η περίθλαση πρώτης τάξεως.



Σχήμα Α7.3.2.1Αναλυση του φωτός από περιθλαστικό φράγμα.Όσο η γωνία φ ελαττώνεται τόσο το μήκος κύματος ελαττώνεται επειδή η διαφορά της οπτικής διαδρομής Δl ελαττώνεται.

Α7.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ρύθμιση του γωνιόμετρου

Βεβαιωθείτε ότι η λευκή δέσμη διέρχεται από το πρίσμα σε γωνία 0° . Αν όχι αφαιρέστε την αρχική ένδειξη από τις τιμές που προκύπτουν

Εύρεση της γωνίας ελάχιστης απόκλισης

Τοποθετείστε το πρίσμα στην τράπεζα και βρείτε το είδωλο της σχισμής (φάσμα). Εκεί όπου περαιτέρω στροφή της τράπεζας προκαλεί μετατόπιση του φάσματος κατά την αντίθετη διεύθυνση είναι η θέση ελάχιστης απόκλισης.

Καταγραφή γωνιών απόκλισης κάθε χρώματος

Το πρίσμα ρυθμίζεται στη θέση ελάχιστης απόκλισης και καταγράφεται η γωνιακή θέση φ_1 του τηλεσκοπίου στη κλίμακα (βερνιέρος με διακριτική ικανότητα $1/60$ της μοίρας) για κάθε φασματική γραμμή.(οξεία γωνία). Αναγνωρίζονται τα χρώματα που είναι συστατικά της ορατής ακτινοβολίας. Καταγράφεται η γωνία απόκλισης κάθε χρώματος μετακινώντας το τηλεσκόπιο και εστιάζοντας το κέντρο του σταυρονήματος στο εκάστοτε χρώμα. Το πρίσμα στη συνέχεια περιστρέφεται έτσι ώστε το φως να πέφτει στη γειτονική επιφάνεια και να αποκλίνει στην αντίθετη κατεύθυνση. Η γωνία φ_2 (αμβλεία γωνία) καταγράφεται για κάθε φασματική γραμμή στη θέση ελάχιστης εκτροπής.

Ανάγνωση βερνιέρου

Η πλήρης ανάγνωση της γωνίας προσδιορίζεται μέσω βερνιέρου του οποίου 30 υποδιαίρεσεις ισοδυναμούν με 29 υποδιαίρεσεις της κύριας κλίμακας όπου κάθε υποδιαίρεση της κύριας κλίμακας είναι $0,5^\circ$. Συνεπώς κάθε υποδιαίρεση της κλίμακας του βερνιέρου (σταθερά του βερνιέρου) είναι $1/60$ ή 1 πρώτο λεπτό της μοίρας. Στο παράδειγμα του σχήματος Α7.3.1.3.b το 0 του βερνιέρου βρίσκεται μεταξύ του 155 και 155,5 μοιρών, ενώ η 15 γραμμή του βερνιέρου ταυτίζεται με την αντίστοιχη της κύριας κλίμακας. Συνεπώς η γωνία θα είναι $155 \frac{15}{60}$ ή μετατροπή σε δεκαδικό $155,25^\circ$.

Προσδιορισμός μήκους κύματος για κάθε χρώμα

Στη συνέχεια το φράγμα παίρνει τη θέση του πρίσματος και χρησιμοποιείται για να προσδιοριστούν τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών του Hg. Οι γωνίες για τις περιθλώμενες γραμμές πρώτης τάξεως ($m=1$) μετρούνται αριστερά και δεξιά του ειδώλου της σχισμής. Οι γωνίες δεύτερης τάξης δεν φαίνονται για όλα τα χρώματα. Ο χρόνος προθέρμανσης τις λυχνίας Hg είναι περίπου 5 min.

A7.3.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Αφαιρέστε το σφάλμα του μηδενισμού του οργάνου εφ' όσον έχει προηγηθεί βαθμονόμηση και έχει παρατηρηθεί απόκλιση εκ του μηδενός. Το σφάλμα αυτό είναι συστηματικό ή τυχαίο; Ποιο είναι το τυχαίο σφάλμα της ανάγνωσης του βερνιέρου;

2. Προσδιορίστε τα μήκη κύματος των φασματικών γραμμών του ατόμου του υδράργυρου που παρατηρήσατε με τη βοήθεια της σχέσης 18 για την περίθλαση Α τάξης και συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τις αποδεκτές τιμές [2]. Για να διαδώστε το σφάλμα στο μήκος κύματος μετατρέψτε τις γωνίες σε ακτίνια. Σε ποιες ατομικές μεταπτώσεις αντιστοιχεί κάθε γραμμή που παρατηρείτε; Αποδώστε τις με διάγραμμα Grotrian. Η τιμή βιβλιογραφίας για το ερυθρό χρώμα δίνεται από τον κατασκευαστή της λάμπας. Ποιο είναι το τυχαίο σφάλμα της ανάγνωσης του βερνιέρου;

3. Σχεδιάστε τις γραφικές παραστάσεις του δείκτη διάθλασης σε σχέση με το μήκος κύματος για κάθε πρίσμα που μελετήσατε. Προσδιορίστε την διακριτική ικανότητα των πρισμάτων για κάθε μήκος κύματος από την εξ. 17 και την παράγωγο της εξίσωσης της καμπύλης διασποράς. Η διακριτική ικανότητα των πρισμάτων σας επιτρέπει τον διαχωρισμό της γραμμής D του Νατρίου;

4. Μετασχηματίστε τον άξονα των x σε λ^{-2} και τον άξονα των y σε $1/(n^2-1)$. Προσαρμόστε τα δεδομένα σας σε ευθεία. Κάντε το διάγραμμα χρησιμοποιώντας τις τιμές λ που προέκυψαν από το περιθλαστικό φράγμα καθώς και τις τιμές της βιβλιογραφίας [2]. Υπολογίστε τη συχνότητα δόνησης. Σε ποια περιοχή αντιστοιχεί η χαρακτηριστική συχνότητα του υλικού. Συγκρίνετε τις πειραματικές τιμές των δεικτών διάθλασης με την βιβλιογραφία. Πως επιβεβαιώνεται η οπτική διασπορά από τα αποτελέσματα του πειράματος;

5. Η εξίσωση του Clausius και Mossoti προκύπτει από την μικροσκοπική θεώρηση της πόλωσης σε διηλεκτρικά υλικά. Εάν για τον αέρα (1 atm) $K_e=1,00059$, τότε υπολογίστε την πολωσιμότητα των μορίων του αέρα (N_2 και O_2). (Παρατηρείστε ότι μόνο μια μέση τιμή της πολωσιμότητας των ποσοστών των μορίων οξυγόνου και του αζώτου στον αέρα μπορεί να βρεθεί από την σχέση των Clausius και Mossoti).

6. Εάν ισχύει η σχέση:

$$\alpha = 4\pi \epsilon_0 R_0^3$$

22

όπου R_0 είναι η ακτίνα του μορίου, τότε υπολογίστε το μέγεθος των μορίων του αέρα από την απάντηση της ερώτησης 3. Συγκρίνετε τα αποτελέσματα με τις πραγματικές τιμές. Σχολιάστε το αποτέλεσμα.

7. Για μόρια με μόνιμη διπολική ροπή p_0 η σχέση $\alpha = \frac{p_0^2}{3k_B T}$ δίνει την συνεισφορά της πόλωσης προσανατολισμού που υφίστανται επί πλέον τα δίπολα στο ηλεκτρικό πεδίο. Έτσι ισχύει:

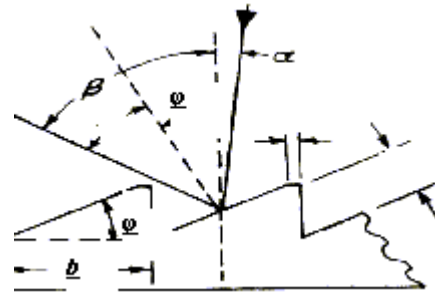
$$\left(\frac{K_e - 1}{K_e + 2} \right) \frac{M}{\rho} = \frac{N_A}{3\epsilon_0} \left(a + \frac{p_0^2}{3k_B T} \right) \quad 23.$$

όπου N_A η σταθερά Avogadro, M η μάζα ενός μορίου, ρ η πυκνότητα, T η θερμοκρασία και k_B η σταθερά του Boltzmann. Η εξίσωση αυτή δείχνει ότι το αριστερό της σκέλος μπορεί να παρασταθεί με μια ευθεία ως προς $1/T$ και από την κλίση και την τομή της ευθείας να υπολογιστεί η διπολική ροπή του μορίου και η μοριακή πολωσιμότητα. Εάν έχουμε τις εξής τιμές για νερό στην αέρια κατάσταση:

T/K	384.3	420.1	444.7	484.1	522.0
$P_m(\text{cm}^3/\text{mol})$	57.4	53.5	50.1	46.8	43.1

υπολογίστε την διπολική ροπή του νερού καθώς και την πολωσιμότητα του.

8. Δείξτε την ισότητα της εξ 17 για την διακριτική ικανότητα ενός πρίσματος, και δώστε την φυσική σημασία της σχέσης αυτής. (Βοήθημα: έχει σχέση με τη μεταβολή του οπτικού διαστήματος που διανύει μια ακτίνα του φωτός και με την συμβολή κυμάτων που διανύουν διαφορετικά οπτικά διαστήματα).



9. Περιγράψτε το φαινόμενο της περίθλασης. Αιτιολογείστε σειρά των γωνιών απόκλισης των μηκών κύματος για ένα περιθλαστικό φράγμα καθώς και για ένα πρίσμα. Για ένα φράγμα περίθλασης η γενική εξίσωση είναι:

$$m\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta) \quad 19.$$

όπου α είναι η προσπίπτουσα γωνία και β η γωνία περίθλασης (βλέπε σχήμα). Για $m=1$ έχουμε:

$$\lambda = d(\sin\alpha \pm \sin\beta) \quad 20.$$

Κάτω από ποιες συνθήκες ισχύει η εξίσωση: $\lambda = G \sin\theta$; Ποια είναι η σχέση μεταξύ των G και b ;

10. Γιατί το φως όταν διέρχεται από ένα μέσον σ ένα άλλο αλλάζει κατεύθυνση; Ποια υλικά ονομάζονται σιδηρομαγνητικά, ποια παραμαγνητικά και ποια διαμαγνητικά;

11. Ποιες είναι οι εφαρμογές των πρισμάτων και φραγμάτων. Σημασία του πειράματος.

12. Έστω ότι τα αποτελέσματα ενός πειράματος διασποράς με ένα πρίσμα, δίνονται από τον πίνακα

Μήκος κύματος λ (nm)	728.135	706.519	706.57	667.815	587.562
Δείκτης διάθλασης n	1.5346	1.5352		1.53629	1.53954
	587.587	504.774	501.567	492.193	471.314
		1.54417	1.54473	1.54528	1.54624
447.148	438.793	414.376	412.086	402.619	388.865
1.54943	1.55026	1.55374	1.55402	1.55530	1.55767

Κάντε τη γραφική παράσταση $(n^2-1)^{-1}$ ως προς λ^{-2} και υπολογίστε τη συχνότητα δόνησης. Σε ποια περιοχή του φάσματος αντιστοιχεί η συχνότητα που προέκυψε;

13. Το πάχος των γυάλινων τοιχωμάτων του πρίσματος μεθανόλης επηρεάζει την απόκλιση της δέσμης; Αποδείξτε.

14. Εξηγείστε τα φαινόμενα περίθλασης και συμβολής και σχολιάστε τη διαφορά στην ανάλυση του φωτός της λυχνίας που προκύπτει από την εφαρμογή του πρίσματος και του περιθλαστικού φάσματος.

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. E Hecht , *Optics* (Addison-Wesley, 4η έκδοση London, 2002) pg 66-73
2. <http://www.nist.gov/pml/data/asd.cfm>

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΧΩΡΗΤΙΚΟΤΗΤΑΣ ΜΕΤΑΛΛΩΝ

B8.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αντικείμενο του πειράματος είναι η θερμιδομετρία και συγκεκριμένα ο προσδιορισμός της ειδικής θερμοχωρητικότητας τριών μετάλλων (αλουμίνιου, χαλκού και σιδήρου). Από την ανύψωση της θερμοκρασίας του νερού η όποια προκαλείται από την προσθήκη των θερμών σωμάτων εντός του θερμιδόμετρου προσδιορίζεται το ποσό θερμότητας που ανταλλάχτηκε και μέσω αυτού οι ειδικές θερμοχωρητικότητες των τριών στερεών αφού προηγουμένως προσδιοριστεί η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου.

B8.2 ΘΕΩΡΙΑ

Η θερμοχωρητικότητα C μιας ουσίας ορίζεται ως το πηλίκο της θερμότητας που απορροφάται dQ ως προς την μεταβολή της θερμοκρασίας dT και είναι ανάλογη προς την μάζα m της θερμαινόμενης ουσίας:

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad 1.$$

Η ειδική θερμοχωρητικότητα –ή αλλιώς ειδική θερμότητα–ορίζεται ως:

$$c = \frac{C}{m} \quad 2.$$

Το ποσό θερμότητας που απορροφάται dQ εξαρτάται από τις συνθήκες περιβάλλοντος και από τις συνθήκες που συμβαίνει και συνεπώς πρέπει να γίνει διάκριση μεταξύ θερμοχωρητικότητας C_V σε σταθερό όγκο V και θερμοχωρητικότητας C_p σε σταθερή πίεση P . Εάν E είναι η εσωτερική ενέργεια τότε:

$$dQ = dE + PdV \quad 3.$$

Συνεπώς:

$$C_V = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_V = \frac{dE}{dT} \quad \text{και} \quad C_p = \left. \frac{dQ}{dT} \right|_P = \frac{dE}{dT} + P \frac{dV}{dT} = C_V + P \frac{dV}{dT} \quad 4.$$

Στις περισσότερες περιπτώσεις $\frac{dV}{dT} \geq 0$, η C_p είναι σχεδόν πάντοτε μεγαλύτερη της C_V .

Στην περίπτωση των στερεών η μεταβολή του όγκου είναι τόσο μικρή ($\frac{dV}{dT} \approx 0$) ώστε μπορούμε να γράψουμε :

$$C_p \approx C_V \quad 5.$$

Η εσωτερική ενέργεια E ενός στερεού είναι αποτέλεσμα των δονήσεων του πλέγματος (βλ κατωτέρω) που προκαλούνται από την θέρμανση. Ένα από τα πορίσματα της κλασικής στατιστικής μηχανικής, είναι αυτό της *ισοκατανομής της ενέργειας* (*equipartition of energy*). Σύμφωνα με τον κανόνα αυτό, κάθε όρος του οποίου το τετράγωνο εμφανίζεται στην μικροσκοπική εξίσωση της ενέργειας, συνεισφέρει $1/2kT$ στην συνολική ενέργεια του μορίου, όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann. Στις δονήσεις του

πλέγματος έχουμε τόσο δυναμική ενέργεια $E_V = 1/2K(dx^2 + dy^2 + dz^2)$ όπου K είναι η σταθερά του Hooke, όσο και μεταφορική ενέργεια $E_T = 1/2m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)$, όπου $v_{x,y,z}$ είναι οι τρεις συνιστώσες της ταχύτητας κατά μήκος των τριών καρτεσιανών συντεταγμένων. Έτσι λοιπόν σύμφωνα με το παραπάνω πόρισμα η συνεισφορά της γραμμομοριακής ενέργειας δόνησης στην γραμμομοριακή εσωτερική ενέργεια είναι:

$$E_V = N\left(\frac{3}{2}kT + \frac{3}{2}kT\right) = 3NkT = 3RT \quad 6.$$

Όπου N είναι ο αριθμός των μορίων και $R=NkT$ είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων. Συνεπώς $C_V=3R$, ποσότητα ανεξάρτητη της θερμοκρασίας, ένα αποτέλεσμα γνωστό σαν ο νόμος *Dulong και Petit*.

B8.2.1 Στατιστική μηχανική κρυστάλλων

Κάθε κρύσταλλος θεωρείται ένα γιγαντιαίο μόριο με ένα σύνολο από επιτρεπτές κβαντομηχανικές καταστάσεις που έχουν ενέργειες E_j . Η περιγραφή αυτή ισχύει τόσο για μέταλλα όσο και για ομοιοπολικούς και ιοντικούς κρυστάλλους. Όλες η θερμοδυναμικές ιδιότητες ενός κρυστάλλου μπορούν να προκύψουν από την συνάρτηση επιμερισμού:

$$Q = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}} \quad (\text{βλ πείραμα Κατανομή Ταχυτήτων Maxwell-Boltzmann}).$$

Έστω ένας μεταλλικός κρύσταλλος ο οποίος αποτελείται από N άτομα. Ο κρύσταλλος συμπεριλαμβάνει $3N-6$ κανονικούς τρόπους δόνησης (*δονητικούς βαθμούς ελευθερίας*)¹. Για τα μέταλλα υπάρχει επίσης η ηλεκτρονική ενέργεια από διεγέρσεις ηλεκτρονίων. Οι ηλεκτρονικές διεγέρσεις μπορούν να αγνοηθούν εφόσον απαιτούν πολύ μεγαλύτερα ποσά ενέργειας από αυτά που διατίθενται με συνήθεις μεθόδους θέρμανσης στο εργαστήριο. Από την κβαντική μηχανική και το μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή γνωρίζουμε ότι η δονητική ενέργεια ενός κρυστάλλου είναι:

$$E_V = \sum_{i=1}^{3N-6} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \approx \sum_{i=1}^{3N} \left(n_i + \frac{1}{2}\right) h\nu_i \quad 7.$$

Εφ' όσον το N είναι τεράστιος αριθμός ($>10^{20}$) το -6 στο άθροισμα παραλείπεται. Η συνάρτηση επιμερισμού ενός αρμονικού ταλαντωτή είναι:

$$q_1 = \sum_{n_i} e^{-\frac{(n_i + 1/2)h\nu_i}{kT}} = \frac{e^{-\frac{h\nu_i}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}} \quad 8.$$

Το δεύτερο μέρος της σχέσης 8 προκύπτει είναι η ακολουθία μιας γεωμετρικής προόδου με γεωμετρικό μέσο τον $x = H$ ακολουθία αυτή είναι φθίνουσα και το όριο της είναι Η συνάρτηση επιμερισμού για ολόκληρο το κρυσταλλικό πλέγμα δίδεται προσεγγιστικά την σχέση:

$$Q = q_1 q_2 q_3 \dots q_N \quad 9.$$

Από τις εξισώσεις 7 και 8 καταλήγουμε στην σχέση:

¹ Βλέπε πείραμα Θερμοχωρητικότητα Αερίων

$$Q = q_1 q_2 q_3 \dots q_{3N} = \frac{e^{-\frac{h\nu_1}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}} \frac{e^{-\frac{h\nu_1}{2kT}}}{1 - e^{-\frac{h\nu_1}{kT}}} \dots \quad 10.$$

Λογαριθμίζοντας την εξίσωση 10 και μετατρέποντας το γινόμενο σε άθροισμα βρίσκουμε ότι:

$$\ln Q = -\sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_i}{2kT} - \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_i}{kT}}\right) \quad 11.$$

Από τη σχέση αυτή μπορούν να υπολογιστούν όλες οι θερμοδυναμικές ιδιότητες αν ξεπεραστεί το πρόβλημα του τεράστιου αριθμού των υπολογισμών (10^{23})!

B8.2.2 Θεωρία Einstein

Για να ξεπεραστεί το αδιέξοδο μεταξύ πειραματικών και προβλεπόμενων τιμών και θεωρητικά να υπολογιστεί η θερμοχωρητικότητα των στερεών πρέπει να υπολογιστεί το τεράστιο άθροισμα του δευτέρου όρου της εξίσωσης 11. Με την προσέγγιση του Einstein ότι τα άτομα ενός κρυσταλλικού σώματος δονούνται με μια χαρακτηριστική συχνότητα ν_E . Αυτό συνέβη εργασία του Einstein για τα στερεά το 1907 [3] με την πρώτη εφαρμογή της κβαντικής φυσικής στην μελέτη συστημάτων στατιστικής μηχανικής υλικών ήταν η εργασία του Einstein για τα στερεά το 1907 [3] ο οποίος έκανε την προσέγγιση ότι τα άτομα ενός κρυσταλλικού σώματος δονούνται με μια χαρακτηριστική συχνότητα ν_E . Εφ' όσον κάθε ν είναι ν_E τότε η 11 γίνεται:

$$\begin{aligned} \ln Q &= -\sum_{i=1}^{3N} \frac{h\nu_E}{2kT} - \sum_{i=1}^{3N} \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}\right) = -\frac{h\nu_E}{2kT} \sum_{i=1}^{3N} - \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}\right) \sum_{i=1}^{3N} \\ &= \frac{3Nh\nu_E}{2kT} - 3N \ln\left(1 - e^{-\frac{h\nu_E}{kT}}\right) = \frac{3N\theta_E}{2T} - 3N \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta_E}{T}}\right) \end{aligned} \quad 12.$$

όπου $\theta_E = h\nu_E/k$ η χαρακτηριστική θερμοκρασία Einstein. Υπολογίζουμε τώρα τις θερμοδυναμικές ποσότητες της εσωτερικής ενέργειας E και την θερμοχωρητικότητα C_V από τη συνάρτηση κατανομής ως εξής:

Απόδειξη του τύπου

Έστω ένα σύστημα N ($N = \sum n_j$) σωματιδίων με E σταθερή συνολική ενέργεια ($\sum n_j \epsilon_j = E$)

όποτε η πιθανότερη κατανομή προκύπτει από τον τύπο Boltzmann $Q = \sum_j e^{-\frac{E_j}{kT}}$

$$E = \sum n_i \epsilon_i = \frac{\epsilon_i N e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{st} e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{N \sum_{st} \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}}{\sum_{st} e^{-\beta \epsilon_i}} = \frac{N}{Q} \frac{dQ}{d\beta} = -N \frac{d \ln Q}{d\beta} = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)$$

$$(\beta = 1/kT) \text{ και } d\beta = 1/kT^2 \cdot \frac{d}{d\beta} (e^{-\beta \epsilon_i}) = -\epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i} \text{ και } \frac{d}{d\beta} (\sum e^{-\beta \epsilon_i}) = -\sum \epsilon_i e^{-\beta \epsilon_i}$$

Στη σχέση πρέπει να προστεθεί και η ενέργεια του μηδενικού σημείου και να υποθεθεί ότι η διαδικασία της παραγωγίσης έγινε υπό συνθήκες σταθερού όγκου οπότε η συνάρτηση κατανομής εξαρτάται μόνο από τη θερμοκρασία. Η εξίσωση αυτή μας δείχνει ότι αν ξέρω

την παράγωγο της συνάρτησης κατανομής ως προς την θερμοκρασία μπορώ να υπολογίσω την εσωτερική ενεργεία. Παραγωγίζοντας την 12 και εφαρμόζοντας τον τύπο 13 λαμβάνουμε την ενέργεια:

$$E = kT^2 \left. \frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right|_{V,N} = \frac{3}{2} Nk \theta_E + \frac{3Nk \theta_E}{e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1} \quad 13.$$

όπου $\frac{3}{2} Nk \theta_E$ είναι η ενέργεια μηδενικού σημείου και

$$C_V = \left. \frac{\partial E}{\partial T} \right|_{V,N} = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2} \quad 14.$$

B8.2.2.1 Διερεύνηση για υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες

Αυτός είναι ο τελικός τύπος που προκύπτει μετά από παραγωγή της εξίσωσης 13. Η εξ. 14 μπορεί να αναπτυχθεί με μια σειρά Taylor και έχουμε

15.

A) Στο όριο των υψηλών θερμοκρασιών η εξ. 14 γίνεται :

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{\theta_E}{T}} \right) = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots = 1$$

Και

$$\lim_{T \rightarrow \infty} \left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right) = 1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots - 1 = \frac{\theta_E}{T}$$

$$C_V \approx 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots}{\left(1 + \frac{\theta_E}{T} + \frac{1}{2} \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 + \dots - 1 \right)^2} = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{1}{\left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2} = 3Nk = 3R \quad 16.$$

αποτέλεσμα που συμφωνεί με τις πειραματικές παρατηρήσεις.

B) Σε χαμηλές θερμοκρασίες $T \rightarrow 0$ όπου $e^{-\frac{\theta_E}{T}} \gg 1$ ο παρονομαστής γίνεται

$$\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} - 1 \right)^2 = e^{\frac{2\theta_E}{T}} \quad \text{συνεπώς η } C_V = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 \frac{e^{\frac{\theta_E}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_E}{T}} \right)^2} = 3Nk \left(\frac{\theta_E}{T} \right)^2 e^{-\frac{\theta_E}{T}} \text{ γίνεται ανάλογη}$$

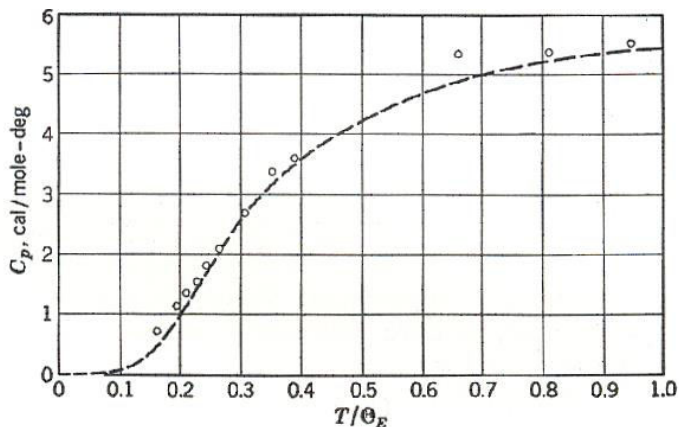
προς $e^{-\frac{\theta_E}{T}}$ ο εκθετικός παράγοντας υπερτερεί από τον τετραγωνικό T^{-2} και έτσι $C_V \rightarrow 0$ και πάλι σε συμφωνία με τα πειραματικά δεδομένα. Για ενδιάμεσες θερμοκρασίες η συνάρτηση αυξάνει όσο αυξάνεται η T πλησιάζοντας το όριο $3Nk$ (βλέπε σχήμα 8.1.α).

Η θεωρία δίνει το C_V αλλά η πειραματικά μετρούμενη ποσότητα είναι η C_p . Από την εξίσωση:

$$C_p - C_V = \frac{TV\alpha^2}{\kappa} \quad \text{όπου} \quad \text{και} \quad \kappa = - \left. \frac{1}{V} \frac{\partial}{\partial P} \right|_T \quad 17.$$

Σε χαμηλές θερμοκρασίες το $\alpha \rightarrow 0$ για $T \rightarrow 0$ και έτσι για τα στερεά κάτω από 100K η διαφορά μηδενίζεται. Σε θερμοκρασία δωματίου η διαφορά των δύο θερμοχωρητικοτήτων είναι από 0,1-1 cal mol⁻¹. Σε υψηλές θερμοκρασίες η C_V παραμένει σταθερή σε $3Nk$ ενώ η C_p εξακολουθεί να αυξάνει γραμμικά λόγω του όρου $TV\alpha^2/k$.

Η προσέγγιση Einstein στη θερμοχωρητικότητα στερεών ερμήνευσε τις πειραματικές αποκλίσεις για τον διαμάντι [5], εξήγησε το νόμο Dulong-Petit ως κλασσικό άνω όριο θερμοκρασιών δωματίου, προέβλεψε η θερμοχωρητικότητα τείνει στο μηδέν για θερμοκρασία απολύτου μηδενός έχοντας σα μόνη παράμετρο τη θερμοκρασία. Επίσης εάν η χαρακτηριστική θερμοκρασία κάθε στερεού εκφραστεί σα κλάσμα της θερμοκρασίας Einstein τότε το διάγραμμα της θερμοχωρητικότητας είναι το ίδιο για όλα τα στέρεα μια ακόμα εφαρμογή της αρχής των *αντίστοιχων καταστάσεων*. Η θεωρία του Einstein επίσης επιβεβαίωσε την κβαντική υπόθεση του Plank και έδειξε ότι η σταθερά του έχει φυσική σημασία. Η εξίσωση προσεγγίζει την πραγματικότητα αρκετά καλά σε όλη την περιοχή των θερμοκρασιών εκτός από την περιοχή κάτω των 40K, όπου η πτώση της είναι γρηγορότερη από τα πειραματικά δεδομένα-αφού όπως είδαμε προβλεπει εκθετική πτώση και όχι T^3 . Αυτό συμβαίνει διότι η υπόθεση ότι όλες οι δονήσεις του κρυστάλλου συμβαίνουν στην ίδια συχνότητα είναι μια απλοποιημένη περιγραφή της πραγματικότητας.



Σχήμα B8.2.2.1: Σύγκριση πειραματικών τιμών θερμοχωρητικότητας διαμαντιού και θεωρητικών τιμών από το μοντέλο Einstein $\Theta_E=1320\text{K}$ [5]

B8.2.3 Θεωρία Debye

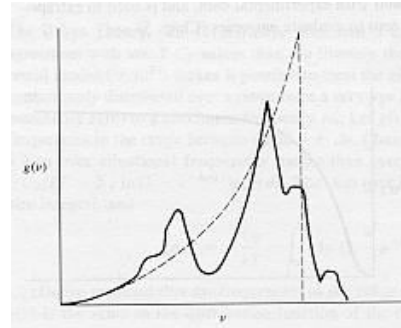
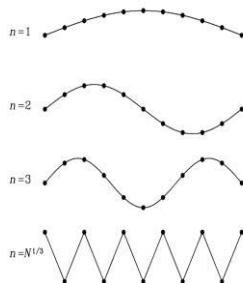
Ο Peter Debye συνέχισε την επεξεργασία της θερμοχωρητικότητας των στερεών θεωρώντας ότι οι σε χαμηλές συχνότητες οι ταλαντώσεις των ατόμων δεν ήταν ανεξάρτητες μεταξύ τους αλλά συνδέονταν και το 1912 παρουσίασε μια εργασία η οποία εμφανίζει πολύ μεγαλύτερη συμφωνία C_V σε χαμηλές T σε σχέση με την θεωρία του Einstein.[6]. Η ταλάντωση των ατόμων γύρω από τη θέση ισορροπίας μοιάζει με τη διάδοση ελαστικού στάσιμου ηχητικού κύματος που διαδίδεται σε τρεις διαστάσεις μια διαμήκη και δυο εγκάρσιες. Ο μεγάλος αριθμός τρόπων δόνησης ($\approx 10^{24}$) δικαιολογεί την υπόθεση ότι οι συχνότητες δόνησης του κρυστάλλου εμφανίζουν συνεχή κατανομή από μια πολύ χαμηλές συχνότητες (πολύ κοντά στο μηδέν) έως μία μέγιστη ν_m . Έστω $g(\nu)d\nu$ ο αριθμός των συχνοτήτων δόνησης μεταξύ ν και ν_m . Τότε το άθροισμα της 11 γίνεται

$\ln Q = -\frac{U_0}{kT} - \sum_{\nu} \ln(1 - e^{-\frac{h\nu}{kT}})g(\nu)d\nu$ όπου το άθροισμα των απειροστών ποσοτήτων δίνει το ορισμένο ολοκλήρωμα:

$$\ln Q = -\frac{E_0}{kT} - \int_0^{\nu_m} \ln(1 - e^{-h\nu/kT})g(\nu)d\nu \quad 15.$$

Ο Debye θεώρησε ότι για συχνότητες από 0 έως ν_m η συνάρτηση κατανομής μπορεί να υπολογιστεί αγνοώντας την ατομική δομή του στερεού και έτσι έχουμε ελαστική διάδοση του κύματος. Στις χαμηλότερες θερμοκρασίες οι χαμηλές συχνότητες είναι σημαντικότερες από τις υψηλές συχνότητες. Όπως συμβαίνει και με το σωματίδιο σε κουτί η ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο ενεργειακών επιπέδων είναι απειροστή έτσι πολλές καταστάσεις βρίσκονται κοντά στο ίδιο μήκος κύματος. Πάνω από μια συγκεκριμένη υψηλή συχνότητα (ή μικρό μήκος κύματος λ) ο διαχωρισμός μεταξύ ενεργειακών καταστάσεων γίνεται μεγάλος και η πυκνότητα τους μικραίνει. Πάνω από τη συχνότητα αυτή η δομή του στερεού περιορίζει τη διάδοση. βλ σχήμα B8.2.3.1 α)

Ο συνολικός αριθμός των συχνοτήτων δόνησης είναι $\int_0^{\nu_m} g(\nu)d\nu = 3N$. Για $\nu > \nu_m$ η κατανομή της πιθανότητας είναι 0. Αντικαθιστώντας $g(\nu) = 9N\nu_m^{-3}\nu^2$ και μετά από πράξεις: $g(\nu)d\nu = 1/8 \cdot 4\pi\nu^2 dn = 1/2\pi n^2 dn$ $n = 2V1/3/Cv$



Σχήμα B8.2.3.1 α) Αναπαράσταση κύματος με το όριο την διατομική απόσταση β) Πυκνότητα κατανομής συχνοτήτων σύμφωνα με την θεωρία Debye (διακεκομμένη γραμμή) και πειραματική (σταθερή γραμμή).

Εσωτερική ενέργεια στερεού:

$$E = \int_0^{\nu_0} h\nu g(\nu)d\nu = \frac{9Nh}{\nu_m^3} \int_0^{\nu_m} \frac{\nu^3 d\nu}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1}$$

Όπως και προηγουμένως η παράγωγος της εσωτερικής ενέργειας ως προς την θερμοκρασία δίνει την θερμοχωρητικότητα. Αγνοούμε την ενέργεια του μηδενικού σημείου.

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{1}{e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1} \right) = \frac{h\nu}{kT^2} \frac{e^{\frac{h\nu}{kT}}}{(e^{\frac{h\nu}{kT}} - 1)^2}$$

$$c_V = \frac{dE}{dT} = \frac{9Nh}{v_m^3} \int_0^{v_m} \frac{hv}{kT^2} \frac{e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT} - 1)^2} v^3 dv$$

Αλλάζουμε μεταβλητές $x=hv/kT$ και $x_m = hv_m/kT = \theta_D/T$, $\theta_{Debye} = hv_m/k$ χαρακτηριστική θερμοκρασία Debye. Τότε $dx = (hv/kT)dv$

$$c_V = \frac{9Nh^2}{v_m^3} \frac{1}{kT^2} \int_0^{v_m} \frac{e^{hv/kT}}{(e^{hv/kT} - 1)^2} v^4 dv = \frac{9Nh^2}{v_m^3} \frac{1}{kT^2} \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} \left(\frac{kTx}{h}\right)^4 \left(\frac{kT}{h}\right) dx$$

$$c_V = \frac{9Nkh^2}{v_m^3} \frac{1}{(kT)^2} \left(\frac{kT}{h}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx = \frac{9Nkh^2}{v_m^3} \frac{1}{(kT)^2} \left(\frac{kT}{h}\right)^5 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx$$

$$c_V = 9Nk \left(\frac{kT}{hv_m}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx \quad 16.$$

όπου $\theta_{Debye} = hv_m/k$ είναι η χαρακτηριστική θερμοκρασία κρυστάλλου Debye

Το τελικό αποτέλεσμα όπως προκύπτει από την εξίσωση 16 είναι:

$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx$$

B8.2.4 Διερεύνηση του αποτελέσματος Debye

Το ολοκλήρωμα αυτό δεν μπορεί να λυθεί αναλυτικά γι αυτό έγιναν προσεγγίσεις. Για υψηλές θερμοκρασίες το άνω όριο του ολοκληρώματος είναι μηδέν έτσι το x είναι πολύ

μικρό. Έτσι $e^x - 1 = 1 + x + \dots - 1 \approx x$. Το ολοκλήρωμα γίνεται $\int_0^{\theta_D/T} x^2 dx = \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3$ και η

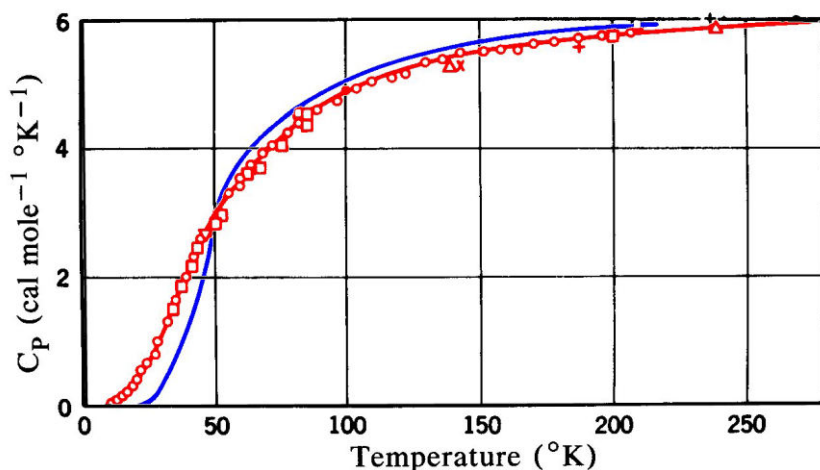
$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \frac{1}{3} \left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3 = 3Nk \quad \text{δίνει } C_V = 3Nk \text{ σε συμφωνία με την τιμή Dulong Petit.}$$

Σε χαμηλές θερμοκρασίες $e^x \gg 1$ $(e^x - 1)^2 \approx (e^x)^2$ το άνω όριο του ολοκληρώματος γίνεται άπειρο.

$$c_V = 9Nk \left(\frac{T}{\theta_D}\right)^3 \int_0^\infty \frac{e^x}{(e^x - 1)^2} x^4 dx. \quad \text{Έτσι από πίνακες βρίσκουμε ότι } \int_0^\infty \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx = \frac{4\pi^4}{15} \text{ και το}$$

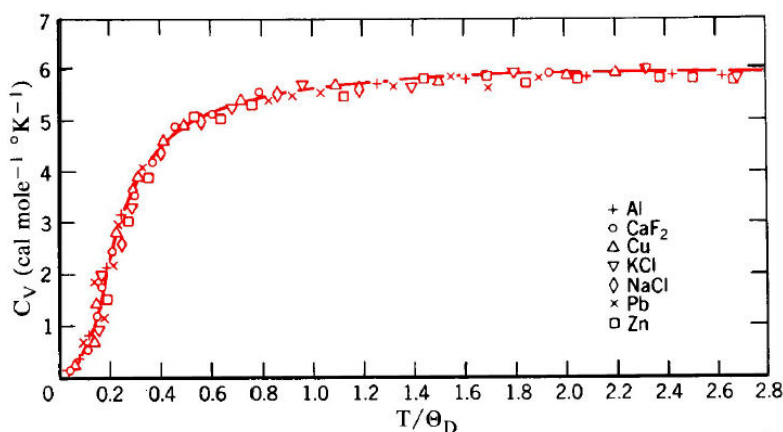
κάτω όριο του ολοκληρώματος γίνεται $C_V = \frac{12}{5} Nk\pi^4 (T/\theta_D)^3 \approx T^3$ για χαμηλές T . Ο νόμος Debye T^3 συμφωνεί με τα πειραματικά αποτελέσματα και χρησιμοποιείται για να υπολογισθούν οι θερμοχωρητικότητες στην περιοχή κοντά στο απόλυτο μηδέν για να υπολογιστεί κατόπιν η απόλυτη τιμή της εντροπίας υπό την προϋπόθεση ότι στο απόλυτο

μηδέν ο κρύσταλλος του στερεού έχει μόνο μια διαμόρφωση. Εργασίες που ακολούθησαν κατάφεραν να υπολογίσουν τις $g(\nu)$ για διάφορα στερεά τόσο θεωρητικά όσο και από πειραματικά δεδομένα. Η συνάρτηση κατανομής Debye συνυπάρχει με την θεωρητική καμπύλη σε χαμηλές θερμοκρασίες και έτσι η συνάρτηση δίνει τιμές κοντά στις πειραματικές μέχρι το όριο της μέγιστης συχνότητας ν_m (βλ σχήμα B8.2.3.1.β)



Specific heat data (points) for silver. The lines are the fits from the Einstein and Debye results. The Debye curve goes through the data points.

Σχήμα B8.2.4.1: Πειραματικές και θεωρητικές τιμές θερμοχωρητικότητας αργύρου σύμφωνα με την προσέγγιση Einstein και Debye.



Heat capacity vs. reduced temperature for a number of materials.

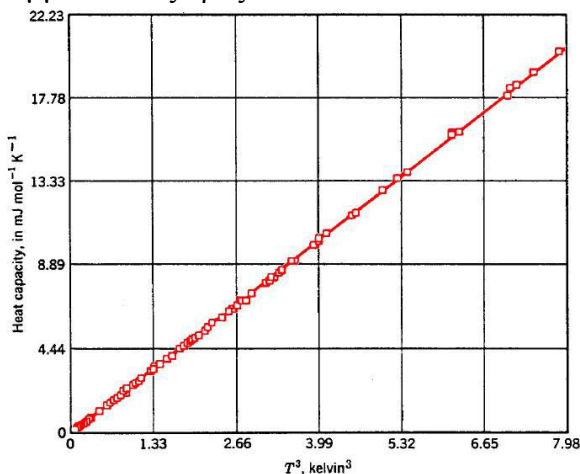
Σχήμα B8.2.4.1: Γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα στερεών Al, CaF₂, Cu, KCl, NaCl, Pb, Zn σε χαμηλές θερμοκρασίες σύμφωνα με την προσέγγιση Debye. Παρατηρείστε ότι εφ' όσον η θερμοκρασία εκφράζεται ως κλάσμα της ανηγμένης θερμοκρασίας όλες οι μετρητές διαφορετικών στερεών βρίσκονται πολύ κοντά στην καμπύλη Debye.

B8.2.5 Νόμος Debye και Ηλεκτρονική συνεισφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες

Σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες κοντά στο απόλυτο μηδέν η γραμμομοριακή θερμοχωρητικότητα των στερεών εκφράζεται με δυο όρους τον δεύτερο όρο που είναι η συνεισφορά του δονήσεων του πλέγματος Debye και της συνεισφοράς των ηλεκτρονίων.

$$C = \gamma T + AT^3$$

Εάν οι κρύσταλλοι είναι μονατές όπως πχ KCl τότε ο πρώτος όρος είναι ίσος με 0. Εάν όμως ασχολούμαστε με μεταλλικούς αγωγούς που τα ηλεκτρόνια τους ξεπερνάνε το επίπεδο Fermi και ελεύθερα ηλεκτρόνια όρος Για να τη συνεισφορά κάθε όρου παίρνουμε διάγραμμα C/T ως προς T^2 .



The low-temperature heat capacity of solid argon compared with the Debye T^3 prediction with $\Theta_D = 92$ K (solid line).

22

Σχήμα B8.2.5.1: Θερμοχωρητικότητα στερεού Αργού σε χαμηλή θερμοκρασία σε σύγκριση με το μοντέλο Debye.

B8.2.2.7 Διόρθωση της παρατηρούμενης διαφοράς θερμοκρασίας

Η έννοια της θερμότητας ως μετρήσιμος μεγέθους το οποίο μπορεί να μεταδίδεται από ένα σώμα προς ένα άλλο οφείλεται στην εργασία του J. Black η οποία εκδόθηκε το 1803. Η ποσότητα θερμότητας η οποία μεταφέρεται από ένα σώμα προς ένα άλλο είναι $q = m c \Delta\theta$ όπου m η μάζα του σώματος, c η ειδική θερμοχωρητικότητα και $\Delta\theta$ η διαφορά θερμοκρασίας που προκλήθηκε. Από τη θέρμανση των μετάλλων μέσω του νερού που βράζει προσλαμβάνεται ένα ποσόν θερμότητας το οποίο αποδίδεται στο θερμιδόμετρο προκαλώντας έτσι την μεταβολή της θερμοκρασίας στο νερό του θερμιδόμετρου σύμφωνα με την αρχή διατήρησης της ενέργειας. Επειδή δεν είναι δυνατόν να καταγραφεί η θερμοκρασία στην οποία βρίσκεται άμεσα το μέταλλο όταν θερμαίνεται αυτό γίνεται έμμεσα μέσω της αύξησης της θερμοκρασίας που προκαλεί σε ένα θερμιδόμετρο.

Για να μπορέσουμε να υπολογίσουμε αυτή το ποσό θερμότητας πρέπει να παρακολουθήσουμε την πορεία του συστήματος θερμιδόμετρο-νερό αρχικά χωρίς να συμβαίνει καμία μεταβολή, κατά τη διάρκεια της μεταβολής και μετά την ολοκλήρωση της ανταλλαγής θερμότητας. Έτσι μπορούμε να διαιρέσουμε κάθε πείραμα σε τρία στάδια το πρώτο στάδιο (προκαταρτικό-αργό) το δεύτερο στάδιο (φυσική ή χημική μεταβολή που διεξάγεται στο θερμιδόμετρο-γρηγορό) και το τρίτο στάδιο η συμπεριφορά του συστήματος σαν ενιαίο και η απώλεια θερμότητας μέσω της τάσης ανταλλαγής με το περιβάλλον(αργό σταδιο).

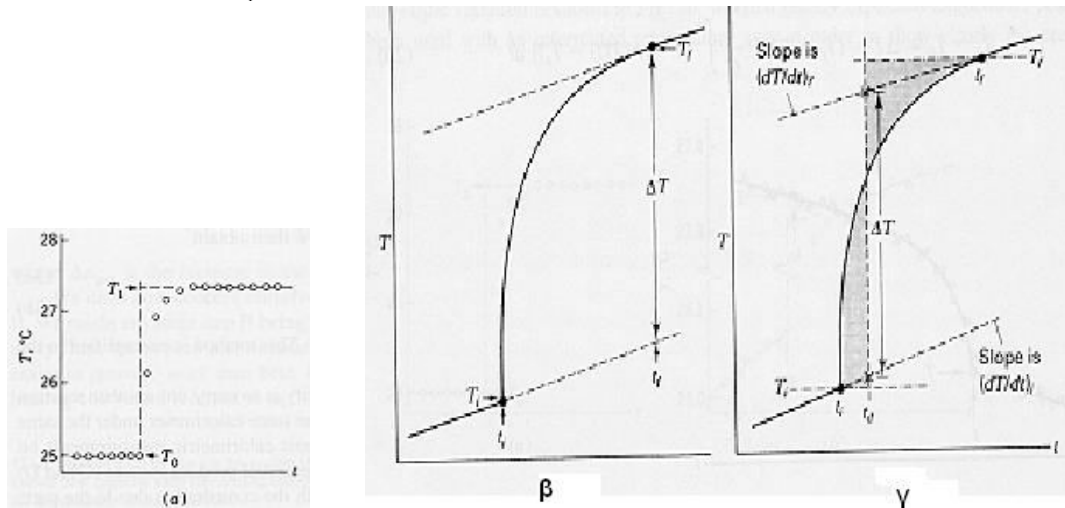
Εάν τα τοιχώματα μας εξασφάλιζαν πλήρη αδιαβατικότητα τότε η θερμοκρασία θα παρέμενε σταθερή τόσο κατά την πρώτη φάση όσο και κατά την τρίτη και αν καταγράφαμε σε διάγραμμα τη θερμοκρασία σε σχέση με το χρόνο τότε θα παίρναμε ευθείες παράλληλες προς τον άξονα των x ώστε η διαφορά θερμοκρασίας θα μπορούσε να υπολογιστεί ως $T_2 - T_1$. Η μόνη αιτία της μεταβολής θερμοκρασίας θα ήταν η διάλυση του στερεού ή η προσθήκη του θερμού μετάλλου. Όμως είναι μη ρεαλιστικό να θεωρούμε ότι το στάδιο I είναι πλήρως αδιαβατικό. Καθώς καμιά μόνωση δεν είναι τέλεια, θερμότητα διαρρέει από και προς το σύστημα κατά την διάρκεια της μεταβολής καθώς και για το θερμόμετρο ώστε να έρθει σε ισορροπία.

Η απώλεια θερμότητας από το θερμιδόμετρο ακολουθεί τον νόμο της ψύξης του Newton :

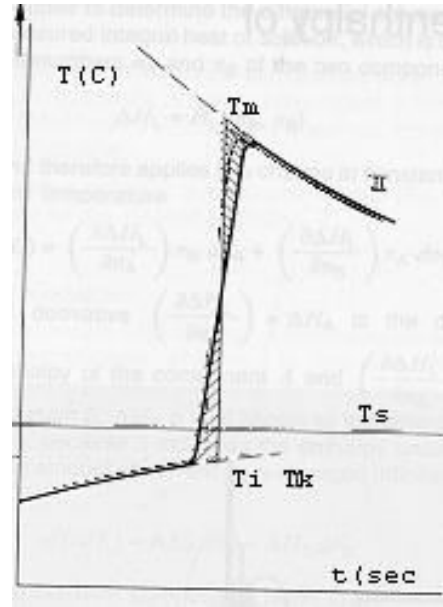
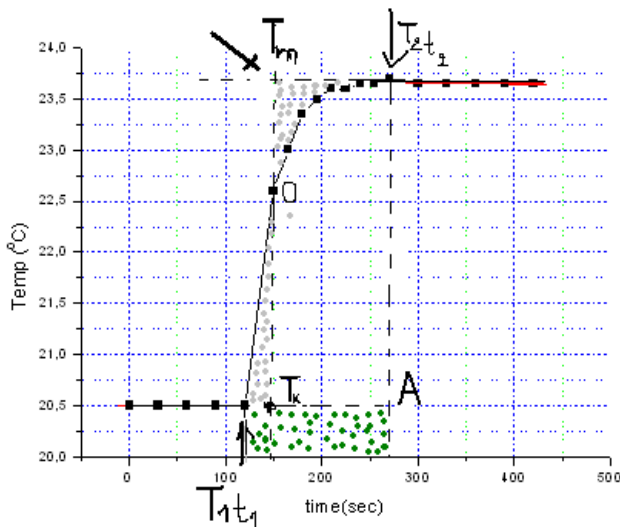
$$\frac{dq}{dt} = -k(T - T_s) \quad 18.$$

όπου T_s είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος (εργαστηρίου) και k είναι η σταθερά ρυθμού θερμικής μεταφοράς η οποία εξαρτάται από την θερμική αγωγιμότητα των μονωμένων τοιχωμάτων του θερμομέτρου. Το μηχανικό έργο που προσδίνεται στο σύστημα (dw/dt) από την ανάδευση θεωρείται αμελητέο για την περίπτωση μας. Το ποσό θερμότητας μπορεί να υπολογιστεί με ολοκλήρωση του νόμου της ψύξης. Έτσι η ολοκλήρωση της εξίσωσης μας δίνει

$$C_V \frac{dT}{dt} = \frac{dE}{dt} = - \int_{t_1}^{t_2} k(T - T_s) \quad \text{ή} \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} = \frac{1}{C} [P - k(T - T_s)] \quad 19.$$



Σχήμα B8.2.2.7.1: Προσδιορισμός της αδιαβατικής ΔT από πειραματικές μετρήσεις α) δυο παραλληλες ευθειες με τον άξονα x αδιαβατική διαδικασία. $T(t)$ θερμιδομέτρου όταν (β) Δεν υπάρχει διαρροή θερμότητας αλλά σταθερή ανάδευση. Προσθήκη έργου στο σύστημα (γ) μικρή διαρροή θερμότητας και προσφορά έργου ανάδευσης. Η τιμή του χρόνου t_d επελέγη ώστε οι γραμμισκιασμένες επιφάνειες να έχουν ίσα εμβαδά.



Σχήμα B8.2.2.7.2 Προσδιορισμός του χρονικού σημείου x μετά από ολοκλήρωση και εξίσωση των εμβαδών των δυο περιοχών.

Σχήμα B8-3 Προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας του θερμιδόμετρου. (T_m είναι το σημείο μίξης του θερμού νερού με το σύστημα του θερμιδόμετρου. $T_m - T_k$ η διαφορά θερμοκρασίας που αντιστοιχεί στην αρχική και τελική φάση). T_k η προβολή της πρώτης φάσης στο χρόνο της αντίδρασης.

Ο υπολογισμός του εμβαδού μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του Origin από το αρχικό έως το τελικό σημείο και κατόπιν επιλύοντας την εξίσωση στο σημείο όπου υπάρχει ισότητα των εμβαδών.

Αριθμητικό παραδειγμα

Στο παράδειγμα του διαγράμματος: Αν $T_1=20,5^{\circ}\text{C}$ $t_1=120\text{s}$ $T_2=23,7^{\circ}\text{C}$ $t_2=270\text{s}$ τότε η ολοκλήρωση δίνει εμβαδόν επιφάνειας $0T_1OT_2A=3459$ δηλαδή το εμβαδόν που περικλείεται από την καμπύλη και τον άξονα του μηδενός, ενώ και μετά την αφαίρεση του χωρίου $T_1A00=3075$ απομένει η η επιφάνεια του γραμμοσκιασμένου χωρίου $T_1OT_2A=384$. Αν τώρα το $0T_1T_k=0T_mT_2$ τότε αντί για το αρχικό χωρίο έχουμε το ορθογώνιο παραλληλόγραμμο $T_kAT_2T_m$ του οποίου το εμβαδόν είναι:

$$384=(23,7-20,5)*(270-x) \text{ οπότε } X=150\text{s}$$

Το T_i είναι η προέκταση της ευθείας της Α φάσης στον χρόνο $X=150$ ενώ το T_m το σημείο της τρίτης φάσης στον ίδιο χρόνο.

B8.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

1. Χρονόμετρο
2. Θερμιδόμετρο.
3. Δείγματα μετάλλων Χαλκού Σιδήρου Αλουμινίου
4. Δοχείο αλουμινίου

5. Απιονισμένο νερό
6. Θερμαντική πλάκα
7. Γυάλινο ποτήρι 250 ml
8. Γυάλινο ποτήρι 600 ml
9. Γυάλινη ράβδος
10. Φορητό ψηφιακό θερμόμετρο ελάχιστης υποδιαίρεσης $0,01^{\circ}\text{C}$
11. Ζυγός τριπλής δέσμης ελάχιστης υποδιαίρεσης $0,01\text{g}$.
12. Ψηφιακό θερμόμετρο ελάχιστης υποδιαίρεσης $0,1^{\circ}\text{C}$

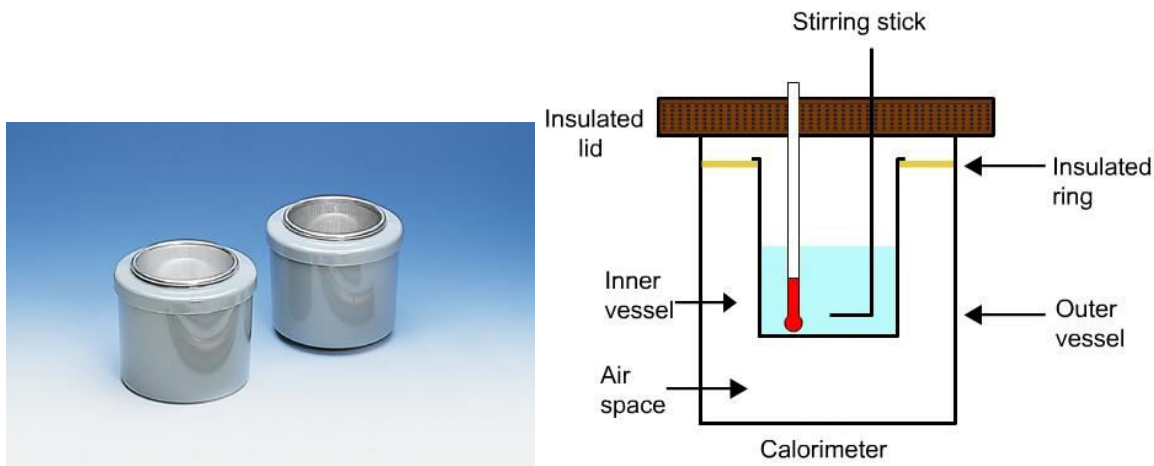


Σχήμα B8.3.1 Πειραματική διάταξη για τον προσδιορισμό της θερμοχωρητικότητας των μετάλλων.

B8.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Η πειραματική μέτρηση της θερμότητας η οποία εκλύεται ή απορροφάται κατά την διάρκεια μιας φυσικοχημικής μεταβολής είναι το αντικείμενο της θερμιδομετρίας. Υπό σταθερή πίεση μελετούνται μεταβολές στην ενθαλπία με ανοικτά θερμιδόμετρα, η θερμιδόμετρα διάλυσης και υπό σταθερό όγκο χρησιμοποιούνται *θερμιδόμετρα οβίδας* για να μελετηθούν αντιδράσεις καύσης.

Το θερμιδόμετρο είναι ένα δοχείο με θερμικώς μονωμένα τοιχώματα. Χρησιμοποιείται χειροκίνητος αναδευτήρας ώστε να επιτυγχάνεται ταχύτερη αποκατάσταση θερμικής ισορροπίας στο εσωτερικό του και θερμόμετρο. Το θερμιδόμετρο φέρει ηλεκτρική αντίσταση ώστε να επιτυγχάνεται επαναφορά του στην αρχική θερμοκρασία εφ' όσον απαιτείται.



Σχήμα B8.3.1 Φωτογραφία και σχήμα ενός θερμιδόμετρου

Προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας του θερμιδόμετρου

Αρχίστε τη μέτρηση μετρώντας τη θερμοκρασία του άδειου θερμιδόμετρου ανά 30sec επί 6 min. Γεμίστε το θερμιδόμετρο με 250 ml ζεστού νερού (περίπου στους 42°C). Διαβάστε και καταγράψτε την θερμοκρασία στο θερμιδόμετρο ανά 30sec επί 6 min (μέρος I), ανά 15 sec (4min) φάση II, και κατόπιν ανά 30sec (φάση III) μετά την τοποθέτηση του νερού σε αυτό, αναδεύοντας πάντα σε συγκεκριμένο χρόνο. Κρυώστε το θερμιδόμετρο για 5min με νερό βρύσης και κατόπιν αδειάστε το και στεγνώστε το. Αρχίστε την επόμενη μέτρηση μετά από άλλα 5min. Επαναλάβετε το πείραμα.

Προσδιορισμός θερμοχωρητικότητας μετάλλων

Τέσσερα κομμάτια μετάλλων δένονται μεταξύ τους με σύρμα και λαμβάνεται η μάζα τους m_p . Τα κομμάτια του μετάλλου θερμαίνονται για 10 λεπτά σε νερό που βράζει, αφού τοποθετηθούν κατάλληλα ώστε να είναι μέσα στο νερό χωρίς να έρχονται σε επαφή με τον πυθμένα του ποτηριού ζέσης, ώστε να μην θερμαίνονται απ ευθείας από την θερμαντική πλάκα αλλά μόνο από το νερό ενώ παράλληλα λαμβάνονται μετρήσεις θερμοκρασίας 30 sec για 6 min για το θερμιδόμετρο που περιχει 250ml απιονισμένου νερού. Μετά από 10 min τα μέταλλα στραγγίζονται και τοποθετούνται γρήγορα στο θερμιδόμετρο με το νερό και η το οποίο θερμοκρασία καταγράφεται ,ανά 15sec κατά την τοποθέτηση του δείγματος(για 4 min), και 30 sec κατά το τελικό στάδιο. Καταγράψτε επίσης και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος για κάθε πείραμα.

B8.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Σχεδιάστε τα διαγράμματα $T(t)$ για κάθε προσθήκη νερού που γίνεται στο θερμιδόμετρο και βρείτε την ΔT . Με βάση τα διαγράμματα αυτά προσδιορίστε την θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου. Τι είδους είναι τα διαγράμματα σύμφωνα με τον συγγραφέα του [3].

2. Το νερό που έχει θερμανθεί αποδίδει την θερμότητα στο θερμιδόμετρο. Σύμφωνα με την διατήρηση ενέργειας -βλέπε και παρακάτω:

$$C_K = c_w m_w [(T_w - T_m) / (T_m - T_K)] \quad 17.$$

όπου T_K είναι η θερμοκρασία του θερμιδόμετρου πριν το πείραμα, T_m είναι η θερμοκρασία του μίγματος, T_w είναι η θερμοκρασία του ζεστού νερού, m_w είναι η μάζα του νερού και c_w η ειδική θερμοχωρητικότητα του νερού στην θερμοκρασία του πειράματος η οποία λαμβάνεται από τους πίνακες.

3. Σχεδιάστε τα διαγράμματα $T(t)$ για κάθε προσθήκη μετάλλου που γίνεται στο νερό και στο θερμιδόμετρο και βρείτε την ΔT . Με βάση τα διαγράμματα αυτά και την εξίσωση 19 προσδιορίστε την ειδική θερμοχωρητικότητα για κάθε μέταλλο.

4. Το σημείο ζέσεως T_2 προσδιορίζεται σαν συνάρτηση της ατμοσφαιρικής πίεσης P :

$$T_2 = 100 + 0.0276(P - 1013) - 0.000017(P - 1013)^2 \quad 18.$$

όπου P είναι σε hPa και T_2 σε $^{\circ}C$. (Εναλλακτικά μπορεί να μετρηθεί η θερμοκρασία του ζέοντος ύδατος).

5. Η έννοια της θερμότητας ως μετρήσιμου μεγέθους το οποίο μπορεί να μεταδίδεται από ένα σώμα προς ένα άλλο οφείλεται στην εργασία του J. Black η οποία εκδόθηκε το 1803. Η ποσότητα θερμότητας η οποία μεταφέρεται από ένα σώμα προς ένα άλλο είναι $q_1 = [m_p c (T_2 - T_m)]$. Τα μέταλλα με μάζα m_p θερμαίνονται σε νερό που βράζει προσλαμβάνουν ένα ποσό θερμότητας από το ζέον ύδωρ $q_1 = [m_p c (T_2 - T_m)]$ το οποίο αποδίδουν στο θερμιδόμετρο προκαλώντας έτσι την μεταβολή της θερμοκρασίας κατά $T_m - T_k$. οπότε $q_2 = (c_w m_w + C_K)(T_m - T_1)$. Σύμφωνα με την διατήρηση της ενέργειας $q_1 = q_2$. Η ειδική θερμοχωρητικότητα για κάθε μέταλλο προκύπτει ως εξής:

$$c = (c_w m_w + C_K)(T_m - T_k) / m_p (T_2 - T_m) \quad 19.$$

6. Προσδιορίστε τις ειδικές θερμοχωρητικότητες των στερεών που μελετήσατε και συγκρίνετε τα αποτελέσματα σας με τις τιμές που βρίσκονται στην βιβλιογραφία. Τα αριθμητικά αποτελέσματα επιβεβαιώνουν τις μακροσκοπικές παρατηρήσεις που έγιναν στο εργαστήριο;

7. Προσδιορίστε επίσης τις γραμμομοριακές θερμότητες των στερεών που μελετήσατε από το πείραμα σας και κατόπιν συσχετίστε με τις αναμενόμενες τιμές. Ισχύει ο νόμος των *Dulong-Petit*; Τι παρατηρείτε;

8. Ποια είναι τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος; Εφαρμογές και σημασία του πειράματος [4].

9. Πως κατάφερε το μοντέλο του Einstein να ερμηνεύσει την απόκλιση του διαμαντιού από το νόμο *Dulong-Petit*. Ποια ήταν η σημασία του για την κατανόηση της θερμοχωρητικότητας των στερεών.

10. Εάν κοντά στους 0K λήφθηκαν οι τιμές της γραμμομοριακής θερμοχωρητικότητας που ακολουθούν για τον Ag. Πως μπορούμε από τους συντελεστές της ευθείας να βρούμε τη συνεισφορά του ηλεκτρονικού νέφους στη θερμοχωρητικότητα του Ag.

<i>T(K)</i>	1,35	2	4	6	10	14	20	28,56
<i>C_v</i> <i>JK⁻¹mol⁻¹</i>	0,00 106	0,00262	0,0127	0,0373	0,199	0,559	1,671	4,297

11. Σχολιάστε την κλίση της ευθείας στο διάγραμμα 7 της αναφοράς [4]. Πως ερμηνεύεται η απόκλιση του γαδολινίου από την ευθεία.

12. Ποια είναι η φυσική σημασία της συνάρτησης επιμερισμού, της χαρακτηριστικής θερμοκρασίας Einstein και Debye $\theta_E = h\nu_E/k$ και $\theta_{Debye} = h\nu_m/k$

B8.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Shigeishi *J chem. Educ.*, **56**, 1979, 59-61
2. Rosenberg *The solid state* 3ed Oxford University press
3. Kittel *Introduction to solid state Physics* Wiley 1953
4. M. Laing M Leng *J chem. Educ.*, **83**, 2006, 1499-1504.
5. Einstein *Annal der Phys* **327**, 1906, 1 σελ 180-190
6. Debye *Annal der Phys* **344** 1912 789-839
7. Canagaratha *J Chem Educ* , **65**, 2, (1988, 126-129)

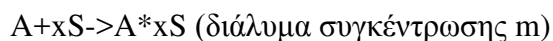
ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΘΕΡΜΟΤΗΤΑΣ ΔΙΑΛΥΣΕΩΣ

B9.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ποσοτική μελέτη των θερμικών φαινομένων που συνοδεύουν την διάλυση μιας στερεής ουσίας σε ένα διαλύτη συστηματοποιείται με την εισαγωγή των εννοιών της ολοκληρωμένης και της διαφορικής θερμότητας διάλυσης. Στην παρούσα άσκηση προσδιορίζεται η ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης ενός άλατος KNO_3 με τη βοήθεια ενός θερμιδόμετρου σαν συνάρτηση της συγκέντρωσης. Από τα αποτελέσματα αυτά μπορεί να προσδιοριστεί και η διαφορική θερμότητας διάλυσης.

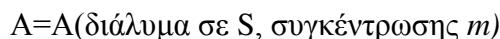
B9.2 ΘΕΩΡΙΑ

Έστω ο σχηματισμός ενός διαλύματος από μια στερεή ουσία A και ένα διαλύτη S



Η ολοκληρωμένη γραμμομοριακή θερμότητα διάλυσης $\overline{\Delta H}_{\text{int}}$ σε μια ορισμένη συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας m και σε μία ορισμένη θερμοκρασία και πίεση, είναι η θερμότητα η οποία απορροφάται ή εκλύεται όταν 1 mole διαλυμένης ουσίας διαλύεται σε αρκετή ποσότητα διαλύτη ώστε να δώσει ένα τελικό διάλυμα συγκέντρωσης m . Επειδή οι διαδικασίες αυτές συνήθως γίνονται υπό σταθερή πίεση P και θερμοκρασία T , το μέγεθος αυτό ταυτίζεται με την μεταβολή της ενθαλπίας η οποία αντιστοιχεί στην καταστατική μεταβολή της διάλυσης του στερεού στο υγρό. Το μέγεθος $\overline{\Delta H}_{\text{int}}$ μεταβάλλεται με την συγκέντρωση m και, όσο αυτή τείνει στο μηδέν, η $\overline{\Delta H}_{\text{int}}$ ασυμπτωτικά προσεγγίζει μία σταθερή τιμή την $\overline{\Delta H}_{\infty}$ η οποία ονομάζεται ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης άπειρης αραιώσης.

Σε πολλούς θερμοδυναμικούς υπολογισμούς είναι απαραίτητο να γνωρίζουμε την μεταβολή της ενθαλπίας για μια διαδικασία που συμβαίνει υπό σταθερή πίεση P και θερμοκρασία T .



Το μέγεθος αυτό είναι γνωστό ως διαφορική θερμότητα διάλυσης της διαλυμένης ουσίας και μπορεί να θεωρηθεί ως η θερμότητα η οποία εκλύεται ή απορροφάται όταν 1 mole διαλυμένης ουσίας διαλύεται ισόθερμα σε άπειρη ποσότητα διαλύματος συγκέντρωσης m . Η διαφορική θερμότητα διάλυσης μπορεί να υπολογιστεί αν μετρήσουμε το ποσό της θερμότητας το οποίο εκλύεται ή απορροφάται ανά mole (dQ/dn) όταν μια μικρή ποσότητα διαλυμένης ουσίας (dn) διαλύεται σε μια ορισμένη (πεπερασμένη) ποσότητα διαλύτη. Στην πράξη όμως είναι πιο εύκολο να υπολογίσουμε την διαφορική θερμότητα διάλυσης από το διάγραμμα της ολοκληρωμένης θερμότητας διάλυσης σε σχέση με την συγκέντρωση. Η μεταβολή της ενθαλπίας δίδεται από την σχέση

$$\Delta H = H_{\text{διαλ}} - n_1 H_1^0 - n_2 H_2^0 = \overline{\Delta H}_2$$

1.

όπου H_i^0 n_i είναι η γραμμομοριακή ενθαλπία και τα moles του καθαρού συστατικού i αντίστοιχα. Η τιμή της ΔH είναι συνάρτηση τόσο του αριθμού των moles της διαλυμένης ουσίας (n_2) και του διαλύτη (n_1). Εάν παραγωγίσουμε την εξίσωση 1 ως προς n_2 ενώ P, T, n_1 διατηρούνται σταθερά έχουμε ότι

$$\left(\frac{\partial \Delta H}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_1} = \left(\frac{\partial \Delta H_\delta}{\partial n_2}\right)_{P,T,n_2} - H_2^0 = \bar{H}_2 - H_2^0 = \overline{\Delta H}_2 \quad 2.$$

όπου \bar{H}_2 είναι η μερική γραμμομοριακή ενθαλπία της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα και $\overline{\Delta H}_2$ είναι η διαφορική θερμότητα διάλυσης της διαλυμένης ουσίας.

Ας θεωρήσουμε ένα διάλυμα μοριακότητας m (moles διαλυμένης ουσίας διαλύονται σε 1000 g διαλύτη). Η μεταβολή της ενθαλπίας ΔH θα είναι $m \overline{\Delta H}_{\text{int}}$ έτσι

$$\overline{\Delta H}_2 = \frac{\partial(m \overline{\Delta H}_{\text{int}})}{\partial m} \quad 3.$$

Εφ' όσον η $\overline{\Delta H}_{\text{int}}$ είναι γνωστή σα συνάρτηση της συγκέντρωσης m η διαφορική θερμότητα διάλυσης $\overline{\Delta H}_2$ μπορεί να υπολογιστεί για οποιαδήποτε συγκέντρωση. Τα μεγέθη των ποσοτήτων αυτών εξαρτώνται από την φύση της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη. Η τιμή της θερμότητας διάλυσης σε μεγάλη αραιώση προσδιορίζεται από τις ιδιότητες της καθαρής διαλυμένης ουσίας και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ της διαλυμένης ουσίας και του διαλύτη. Όσο η συγκέντρωση των διαλυμάτων αυξάνεται οι αντίστοιχες μεταβολές στα μεγέθη ολοκληρωμένης και διαφορικής θερμότητα διάλυσης αντανακλούν τις αλληλεπιδράσεις διαλυμένης ουσίας με διαλύτη και διαλυμένης ουσίας με διαλυμένη ουσία.

Για την κατανόηση της θερμότητας διάλυσης αλλά και για διδακτικούς λόγους είναι ενδιαφέρον να συγκρίνουμε τις πειραματικές θερμότητες διάλυσης με τη συμπεριφορά η οποία προβλέπεται για ιδανικά διαλύματα. Ένα ιδανικό διάλυμα ορίζεται ως ένα διάλυμα το οποίο υπακούει στο νόμο του Raoult στο σύνολο των συγκεντρώσεων που μελετούνται. Μπορεί ναδειχθεί ότι η ανάμιξη (T, P σταθερά) που οδηγεί σε ένα τέτοιο διάλυμα είναι ισοενθαλπική διαδικασία. Από αυτό συνεπάγεται ότι για την περίπτωση *υγρής* διαλυμένης ουσίας η οποία διαλύεται για να δώσει ιδανικό διάλυμα $\Delta H_{\text{int}}=0$. Για την περίπτωση *στερεής* διαλυμένης ουσίας που διαλύεται δίνοντας ιδανικό διάλυμα η ΔH_{in} είναι ίση με τη γραμμομοριακή θερμότητα τήξης (υπέρτηξη) για την θερμοκρασία του διαλύματος. Η συμπεριφορά αυτή προσεγγίζεται στην πραγματικότητα μόνο από μη ηλεκτρολυτικά διαλύματα και μη πολικούς διαλύτες όπως π.χ. ναφθαλένιο σε βενζόλιο, ενώ για ηλεκτρολυτικά διαλύματα δεν ισχύει λόγω των επιδράσεων διαλυμένης ουσίας - διαλύτη και διαλυμένης ουσίας με διαλυμένη ουσία.

Είναι ενδιαφέρον να εξετάσουμε πώς μεταβάλλονται η διαφορική και η ολοκληρωμένη θερμότητα καθώς η συγκέντρωση ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη πλησιάζει την άπειρη αραιώση. Σύμφωνα με τον οριακό νόμο των Debye-Huckel ισχύει :

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| A \sqrt{I} \quad 4.$$

όπου I είναι η ιονική ισχύς του διαλύματος, γ_{\pm} ο μέσος συντελεστής ενεργότητας του διαλύματος και A μια σταθερά ($0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$ για υδατικά διαλύματα στους 298 K). Από τις εξ. 1 και εξ. 4 παίρνουμε ότι

$$H_2 - H_2^0 \equiv \Delta H_2 - \Delta H_{\infty} = 2,303RT^2 \frac{d \ln A}{dT} n |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad 5.$$

όπου ΔH_{∞} είναι η μερική μοριακή θερμότητα διάλυσης σε άπειρη αραιώση, είναι η διαφορική και ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης σε άπειρη αραιώση και $n = n_+ + n_-$ ο αριθμός των ιόντων του άλατος. Συνδυάζοντας την εξ. 5 με την εξ. 1 παίρνουμε

$$\Delta H_{\text{int}} = \Delta H_{\infty} + \frac{2}{3} 2,303RT^2 \frac{d \ln A}{dT} n |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad 6.$$

Η σταθερά A (η οποία για υδατικά διαλύματα στους 298 K έχει την τιμή $0,509 \text{ mol}^{-1/2} \text{ kg}^{1/2}$) είναι ανάλογη με $\rho^{1/2} \varepsilon^{-3/2} T^{-3/2}$ όπου ρ η πυκνότητα του διαλύτη και ε η διηλεκτρική σταθερά του. Οι τιμές αυτών των μεγεθών εξαρτώνται από τη θερμοκρασία. Για το θερμικό συντελεστή εξάρτησης του $\ln A$ από (η παραγωγή της προηγούμενης ως προς T δίνει) $d \ln A / dT = (\alpha/2) - (3\beta/2) - (3/2T)$. Για το νερό σε 298 K όπου $\alpha = -0,00026 \text{ deg}^{-1}$, $\beta = -0,000459 \text{ deg}^{-1}$ παίρνουμε :

$$\Delta H_{\text{int}} = \Delta H_{\infty} + 239 n |z_+ z_-| \sqrt{I} \quad 7.$$

Οι μονάδες του αριθμητικού συντελεστή είναι $\text{cal mol}^{-3/2} \text{ Kg}^{1/2}$. Ο τελικός όρος της εξίσωσης αυτής μολονότι είναι πολύ μικρός σε σχέση με τη μεταβολή της ενθαλπίας ΔH_{∞} ($0,036 \text{ mol/kg}$ για το πιο αραιό διάλυμα του πειράματος αντιστοιχεί σε διαφορά $0,0018 \text{ K}$ μη παρατηρήσιμη με τα θερμόμετρα του πειράματος) μεταφέρει όλη την πληροφορία για την εξάρτηση του ΔH_2 από την συγκέντρωση.

B9.2.1 ΑΡΧΕΣ ΘΕΡΜΙΔΟΜΕΤΡΙΑΣ

Η θερμιδομετρία ασχολείται με τον προσδιορισμό της μεταβολής της ενθαλπίας ΔH ή της ελεύθερης ενέργειας ΔE που συνοδεύει μια δεδομένη ισόθερμη φυσικοχημική μεταβολή στην κατάσταση του συστήματος. Η μεταβολή αυτή συνήθως συμπεριλαμβάνει και κάποια χημική αντίδραση. Μπορούμε να γράψουμε ότι :

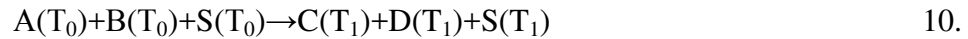


Εάν n είναι ο αριθμός των moles των συστατικών τότε οι γραμμομοριακές ποσότητες για την αντίδραση είναι :

$$\Delta \bar{H} = \Delta H / n \text{ και } \Delta \bar{E} = \Delta E / n \quad 9.$$

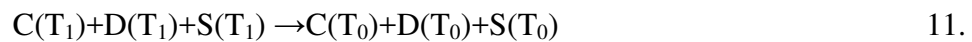
Στην πράξη το στάδιο αυτό δεν χρειάζεται να γίνει ισόθερμα αφού τόσο ΔH και ΔE είναι ανεξάρτητες της διαδρομής που ακολουθήθηκε. Στην θερμιδομετρία συνήθως ακολουθούμε μια διαδρομή που χωρίζεται σε δύο στάδια

I. Η μεταβολή στην κατάσταση του συστήματος που γίνεται αδιαβατικά μέσα στο θερμιδόμετρο δίνει τα επιθυμητά προϊόντα αλλά σε διαφορετική θερμοκρασία



όπου το S αντιπροσωπεύει τα στοιχεία του συστήματος (π.χ. τα εσωτερικά τοιχώματα του θερμιδόμετρου, τον αναδευτήρα, το θερμόμετρο και τον διαλύτη) τα οποία βρίσκονται πάντα στην ίδια θερμοκρασία με τα αντιδρώντα και προϊόντα λόγω της διάταξής τους. Τα μέρη αυτά του συστήματος μαζί με τα αντιδρώντα και τα προϊόντα αποτελούν το σύστημα το οποίο εξετάζεται.

II. Τα προϊόντα του πρώτου σταδίου φέρονται στην αρχική θερμοκρασία T_0 με πρόσθεση ή αφαίρεση θερμότητας από το σύστημα



Όπως θα δούμε αργότερα δεν χρειάζεται να γίνει το στάδιο αυτό στην πραγματικότητα αφού οι μεταβολές στην ενθαλπία ή στην ελεύθερη ενέργεια μπορούν να υπολογιστούν από την διαφορά θερμοκρασίας. Αν προσθέσουμε τις εξ. 10 και εξ. 11 παίρνουμε την εξ. 8 και έτσι επιβεβαιώνεται ότι τα δυο στάδια αυτά περιγράφουν την πλήρη διαδρομή που συνδέει την αρχική και τελική κατάσταση. Κατά συνέπεια η μεταβολή της ενθαλπίας ή ελεύθερης ενέργειας για την μεταβολή είναι το άθροισμα των δύο σταδίων

$$\begin{aligned} \Delta H &= \Delta H_I + \Delta H_{II} \\ \Delta E &= \Delta E_I + \Delta E_{II} \end{aligned} \quad 12.$$

Η θερμότητα που ανταλλάσσεται στο στάδιο I είναι μηδέν ενώ η θερμότητα του II μπορεί είτε να μετρηθεί απ ευθείας με την προσθήκη μετρήσιμης ποσότητας ενέργειας υπό μορφή έργου μέσω αντίστασης (θερμότητα Joule) είτε να υπολογιστεί από την διαφορά θερμοκρασίας ($\Delta T = T_1 - T_0$) που προκύπτει από το αδιαβατικό στάδιο I εφ' όσον η θερμοχωρητικότητα του συστήματος είναι γνωστή. Για το στάδιο I :

$$\begin{aligned} \Delta H_I &= q_p = 0 && \text{(υπό σταθερή πίεση)} \\ \Delta E_I &= q_v = 0 && \text{(υπό σταθερό όγκο)} \end{aligned} \quad 13.$$

Έτσι εφ' όσον τα δύο στάδια γίνονται με σταθερή πίεση $\Delta H = \Delta H_{II}$ ενώ αν γίνονται υπό σταθερό όγκο $\Delta E = \Delta E_{II}$.

Οι μετρήσεις γίνονται συνήθως υπό σταθερή πίεση σε ανοικτά θερμιδόμετρα εκτός από τον προσδιορισμό της θερμότητας καύσης η οποία γίνεται σε θερμιδόμετρο σταθερού όγκου ή "οβίδας". Εφ' όσον ΔH και ΔE μπορούν να υπολογιστούν από την σχέση:

$$\Delta H = \Delta E + \Delta(PV) \quad 14.$$

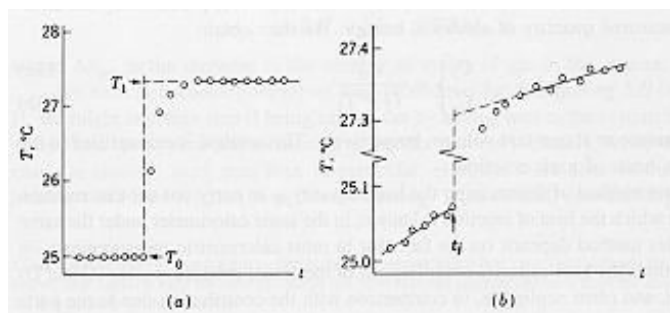
Όταν τα προϊόντα και τα αντιδρώντα είναι υγρά ή στερεά ο όρος $\Delta(PV)$ είναι κοντά στο μηδέν και η διάκριση μεταξύ των δύο ποσοτήτων δεν υφίσταται. Όταν συμπεριλαμβάνονται και αέρια όπως στην περίπτωση της καύσης ο όρος $\Delta(PV)$ φαίνεται να είναι σημαντικός σε μέγεθος αν και μικρός σε σχέση ΔH και ΔE . Έτσι μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την εξίσωση των ιδανικών αερίων τότε:

$$\Delta H = \Delta E + RT\Delta n_{\text{gas}} \quad 15.$$

όπου Δn_{gas} είναι η μεταβολή στον αριθμό των moles των αερίων του συστήματος.

Ας ασχοληθούμε τώρα με το *αδιαβατικό στάδιο I* και την μέτρηση της διαφοράς θερμοκρασίας $T_1 - T_0$ που είναι η ουσιαστική μέτρηση στην θερμιδομετρία. Εάν αυτή η μέτρηση γινόταν σε ένα *ιδανικά* αδιαβατικό θερμιδόμετρο η μεταβολή στην θερμοκρασία θα έμοιαζε όπως στο σχήμα 9.1.α. Η περίπτωση αυτή δεν εμφανίζει δυσκολίες στον προσδιορισμό της διαφοράς θερμοκρασίας $\Delta T = T_1 - T_0$ εφ' όσον $dT/dt = 0$ πριν από την ανάμιξη καθώς και μετά την θερμική εξισορρόπηση. Η μόνη αιτία της μεταβολής θερμοκρασίας θα ήταν η διάλυση του στερεού ή η προσθήκη του θερμού μετάλλου. Όμως είναι μη ρεαλιστικό να θεωρούμε ότι το στάδιο I είναι πλήρως αδιαβατικό. Καθώς καμιά μόνωση δεν είναι τέλεια, θερμότητα διαρρέει από και προς το σύστημα κατά την διάρκεια της μεταβολής καθώς και για το θερμόμετρο ώστε να έρθει σε ισορροπία.

Η ανάδευση που γίνεται είτε χειροκίνητα είτε με την βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα βοηθά στην ανάμιξη των υγρών και στην γρηγορότερη επίτευξη της ισορροπίας, προσφέρει έργο στο σύστημα με μικρό σταθερό ρυθμό. Μια τυπική μεταβολή *Θερμοκρασίας-Χρόνου* φαίνεται στο σχήμα 9.1. όπου ο άξονας y της θερμοκρασίας σχεδιάζεται διακεκομμένος με όσο το δυνατόν μεγαλύτερη ακρίβεια για να φανούν πιο καθαρά οι μεταβολές της θερμοκρασίας πριν και μετά την μεταβολή. Στην περίπτωση αυτή χρειάζεται περισσότερη ανάλυση για να ληφθεί η αδιαβατική ΔT από τα σημεία του διαγράμματος.



Σχήμα B9.2.1a: Διάγραμμα για ιδανικά αδιαβατικό θερμιδόμετρο.

Σχήμα B9.2.1b: Διάγραμμα με μεγαλύτερη λεπτομέρεια στον άξονα των θερμοκρασιών για ένα τυπικό θερμιδόμετρο.

Ας θεωρήσουμε το διάγραμμα B9.2.1a όπου φαίνεται μια συνάρτηση $T(t)$ όπως συμβαίνει σ' ένα τυπικό θερμιδόμετρο. Το διάγραμμα αυτό δείχνει ότι η απώλεια θερμότητας δια μέσου των τοιχωμάτων είναι μικρή και η ενέργεια του αναδευτήρα μέση. Η αρχική θερμοκρασία T_i λαμβάνεται κατά την στιγμή t_i όπου η αντίδραση αρχίζει. Ένα διάστημα έχει προηγηθεί στο οποίο να επιτευχθεί κάποια γραμμικότητα.

Η απώλεια θερμότητας από το θερμιδόμετρο ακολουθεί τον νόμο της ψύξης του Newton :

$$\frac{dq}{dt} = -k(T - T_s) \quad 18.$$

όπου T_s είναι η θερμοκρασία του περιβάλλοντος (εργαστηρίου) και k είναι η σταθερά ρυθμού θερμικής μεταφοράς η οποία εξαρτάται από την θερμική αγωγιμότητα των μονωμένων τοιχωμάτων του θερμιδομέτρου. Το μηχανικό έργο που προσδίνεται στο σύστημα (dw/dt) από την ανάδευση συμβολίζεται ως P και θεωρείται ανεξάρτητο του χρόνου.

$$C_V \frac{dT}{dt} = \frac{dE}{dt} = P - k(T - T_s) \quad \text{ή} \quad \left(\frac{dT}{dt}\right)_{leak+stir} = \frac{1}{C} [P - k(T - T_s)] \quad 16.$$

Όπου C είναι C_P για σταθερή πίεση και C_V για σταθερό όγκο. Η διαφορά θερμοκρασίας $T_f - T_i$ που φαίνεται στο σχήμα ισούται με

$$T_f - T_i = \Delta T + \int_{t_i}^{t_f} \left(\frac{dT}{dt}\right)_{l+s} dt \quad 17.$$

όπου $\Delta T = T_1 - T_0$ είναι η μεταβολή για αδιαβατική διαδικασία ενώ το ολοκλήρωμα του δευτέρου μέρους είναι η συνεισφορά της διαρροής θερμότητας και της ανάδευσης. Στην περίπτωση όπου $k(T - T_s) = 0$ και P σταθερό τότε $(dT/dt) = P/C$ έχει την ίδια τιμή για όλα τα t και η εξίσωση 20 δίνει

$$\Delta T = T_f - T_i - (dT/dt)(t_f - t_i) \quad \text{εάν} \quad k(T_f - T_i) = 0 \quad 18.$$

όπου ΔT είναι η κάθετη απόσταση μεταξύ δύο παραλλήλων $T(t)$ (σχήμα 9.2.α). Η απόσταση αυτή είναι η ίδια σε οποιοδήποτε t . Μια ρεαλιστικότερη προσέγγιση είναι $k(T - T_s)$ να είναι μικρό αλλά διάφορο του μηδενός και $P =$ σταθερό. Τότε το διάγραμμα έχει την μορφή 9β όπου ο αρχικός ρυθμός διαρροής στον χρόνο t_i διαφέρει από τον τελικό t_f . Σ αυτή την περίπτωση μπορεί να δειχθεί ότι η ΔT δίνεται από την εξίσωση

$$\Delta T = (T_f - T_i) - (dT/dt)_i(t_d - t_i) - (dT/dt)_f(t_f - t_d) \quad 19.$$

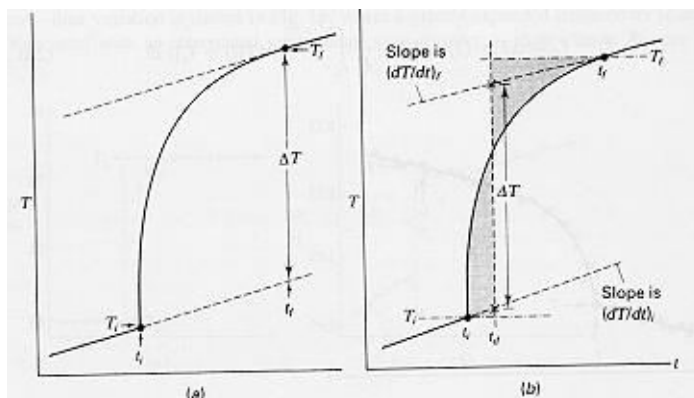
όπου ο χρόνος t_d επιλέγεται έτσι ώστε οι δύο σκιασμένες περιοχές του έχουν ίση επιφάνεια.

Ο υπολογισμός αυτός μπορεί να γίνει με τη βοήθεια του Origin και προσομοιώνοντας την καμπύλη με εκθετική μορφή και κατόπιν επιλύοντας την εξίσωση στο σημείο όπου υπάρχει ισότητα των εμβαδών.

Εναλλακτικοί τρόποι προσδιορισμού του ΔT

Υπάρχουν και άλλοι τρόποι να υπολογίσουμε την διάφορα ΔT . Μια τροποποίηση περιγράφεται στη βιβλιογραφία [1] και αφορά την ισότητα των εμβαδών των τριγώνων και όχι την ισότητα των επιφανειών που βρίσκονται κάτω από την καμπύλη. Εάν λάβουμε υπ όψιν μας ότι τα τρίγωνα τα όποια σχηματίζονται είναι όμοια και τις ισότητες

των εμβαδών καταλήγουμε σε μια δευτεροβάθμια εξίσωση της οποίας μόνο η μια ρίζα είναι αποδεκτή. Η ρίζα αυτή μας δίνει το t_d . Η δεύτερη είναι η μέθοδος του 0.63. Δηλαδή ορίζοντας το σημείο της αρχικής και της τελικής θερμοκρασίας έχουμε τη διαφορά τους και στο σημείο 0.63της διαφοράς προσδιορίζεται το t_d . $T_m - T_i / T_f - T_i = 0,63$
Πρέπει όσο το δυνατόν να διατηρούμε συνθήκες επαναλήψιμες στην ανάδευση στην πλήρωση του θερμιδόμετρου και στην θέση του θερμομέτρου



Σχήμα B9.2.2: Προσδιορισμός της αδιαβατικής ΔT από πειραματικές μετρήσεις $T(t)$ θερμοιδόμετρου όταν (α) Δεν υπάρχει διαρροή θερμότητας αλλά σταθερή ανάδευση. (β) μικρή διαρροή θερμότητας και προσφορά έργου ανάδευσης. Η τιμή του χρόνου t_d επελέγη ώστε οι γραμμοσκιασμένες επιφάνειες να έχουν ίσα εμβαδά.

B9.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Ο προσδιορισμός της θερμοχωρητικότητας του θερμιδόμετρου γίνεται όπως ακριβώς στην προηγούμενη άσκηση. 250 ml νερού τοποθετούνται στο θερμιδόμετρο. Κατόπιν ζυγίζεται ποσότητα 1.8g KNO_3 το οποίο λειοτριβείται ώστε να είναι όσο το δυνατόν πιο λεπτόκοκκο και διαλύεται με τη βοήθεια μαγνητικού αναδευτήρα. Η θερμοκρασία καταγράφεται ανά 1 λεπτό επί 8 λεπτά και λαμβάνεται η διαφορά θερμοκρασίας από το διάγραμμα (βλ σχήμα9.4). Το πείραμα επαναλαμβάνεται προσθέτοντας στο διάλυμα ίδια ποσότητα άλατος. Η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται δέκα φορές. Η πυκνότητα του νερού μετρείται με το πυκνόμετρο ή βρίσκεται από τους πίνακες.

B9.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Η ποσότητα θερμότητας που εκλύεται ή απορροφάται κατά την διάλυση πρέπει να διορθωθεί ώστε να συμπεριληφθεί και η θερμοχωρητικότητα του θερμιδόμετρου

$$q_{\text{διαλ}} = -[q + q_{\text{θερμδ}}]$$

$$q_{\text{διαλ}} = -[mc\Delta\theta + q_{\text{θερμδ}}\Delta\theta] \quad 20.$$

όπου m = μάζα του διαλύματος

$\Delta\theta$ = η μείωση της θερμοκρασίας του διαλύματος

$q_{\text{θερμδ}}$ = θερμοχωρητικότητα θερμιδόμετρου

c =η θερμοχωρητικότητα του νερού η οποία λαμβάνεται από τους πίνακες για την θερμοκρασία του νερού

2. Η ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης δίδεται από τον τύπο

$$\Delta H_{\text{int}} = \frac{\sum_{i=1}^n \Delta H_i}{\sum_1^n N_i} \quad 21.$$

Όπου N_i ο αριθμός των moles του KNO_3 που προστέθηκαν κάθε φορά. Υπολογίστε την συγκέντρωση (molality) mol/1000g νερού, την αραίωση (mole/mole) και την ολοκληρωμένη θερμότητα διάλυσης για κάθε προσθήκη άλατος. Υπολογίστε και την ΔH_{int} . Παρουσιάστε τα αποτελέσματα σας υπό μορφή πινάκων όπου να φαίνονται σε αντίστοιχες στήλες η μάζα του άλατος (άθροισμα), η διαφορά θερμοκρασίας, η μάζα του διαλύματος (άθροισμα της μάζας της διαλυμένης ουσίας και της μάζας του διαλύτη), η ποσότητα θερμότητας η συγκέντρωση του διαλύματος, το ποσόν θερμότητας ανά mole, και η αραίωση του διαλύματος σε mole/mole).

3. Κατασκευάστε διάγραμμα $\Delta H_{\text{int}}/\text{mole}$ (σε Joule/mol) ως προς την αραίωση (mole/mole). Προσαρμόστε την γραφική παράσταση σε ευθεία (κατά προσέγγιση). Από την τομή της καμπύλης με τον άξονα των y προσδιορίστε την θερμότητα διάλυσης άπειρης αραίωσης και συγκρίνετέ την με την τιμή της βιβλιογραφίας. Δικαιολογήστε τις αποκλίσεις που παρατηρούνται.

4. Η διαφορική θερμότητα διάλυσης θα δίνεται από:

$$\frac{d(m\Delta H_{\text{int}})}{dm} = \Delta H_{\text{int}} + m \frac{d\Delta H_{\text{int}}}{dm} \quad 25.$$

5. Ποια είναι τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος. Ποιες βελτιώσεις της πειραματικής διαδικασίας θα μπορούσατε να προτείνετε;

6. Συσχετίστε την ενθαλπία διάλυσης με την ενθαλπία κρυσταλλικού πλέγματος για το NaCl.

7. Δείξτε ότι η μεταβολή της ενθαλπίας και του όγκου για ιδανικά διαλύματα δύο συστατικών είναι μηδέν.

8. Πώς μεταβάλλεται η διαλυτότητα ενός άλατος ($\Delta H > 0$) και ενός αερίου ($\Delta H < 0$) σε διάλυμα σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία.

9. Η ενθαλπία κρυσταλλικού πλέγματος είναι για το NaCl 780 KJ/mol ενώ για το KCl 711 KJ/mol. Οι ενθαλπίες εφυδάτωσης είναι για τα ιόντα Na^+ , K^+ , Cl^- είναι 406, 322, 363 KJ/mol. Υπολογίστε τη θερμότητα διάλυσης για τα δυο άλατα.

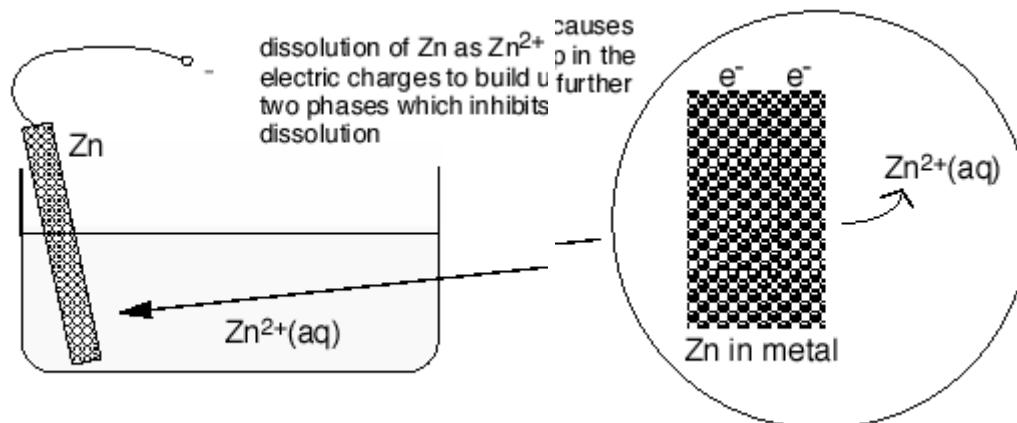
B9.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Canagaratha *J Chem Educ*, **65**, 2, (1988, 126-129)

ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΕΙΑ

B10.1 Εισαγωγή

Η σύνδεση της χημείας με τη δράση ηλεκτρικού ρεύματος ξεκινά από το 1793 όταν ο Volta ανακάλυψε ότι βάζοντας ανόμοια μέταλλα στις δύο άκρες ενός βρεγμένου χαρτιού προκαλούσε διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος. Οι Nicholson και Carlisle χρησιμοποιώντας το στοιχείο του Βόλτα σα πηγή ρεύματος έδειξαν ότι το ηλεκτρικό ρεύμα μπορεί να διασπάσει το νερό σε υδρογόνο και οξυγόνο. Το συμπέρασμα του ιστορικού αυτού πειράματος ήταν ότι τα άτομα του υδρογόνου και οξυγόνου συνδέονται με ηλεκτροστατικές δυνάμεις στο μόριο του νερού. Το 1812 ο Σουηδός χημικός Berzelius γενίκευσε το συμπέρασμα αυτό για όλες τις ενώσεις δηλαδή ότι τα άτομα φέρουν ηλεκτρικό φορτίο που θα έπρεπε να ήταν θετικό για τα μέταλλα και αρνητικό για τα αμέταλλα. Στην ηλεκτρόλυση η παρεχόμενη διαφορά δυναμικού υπερικχύει από την έλξη μεταξύ των δυο αντίθετα φορτισμένων ατόμων ωθώντας τα φορτισμένα άτομα μακριά με τη μορφή *ιόντων* διασπώντας την ένωση. Ένα αιώνα αργότερα η θεωρία του Lewis για το ζεύγος των ηλεκτρονίων το οποίο διαμοιράζεται μεταξύ δυο ατόμων πρόσφερε μια προχωρημένη ερμηνεία για τη φύση του χημικού δεσμού. Ο ηλεκτρισμός σα μέσο πρόκλησης χημικών αντιδράσεων εν τω μεταξύ συνέχισε να παίζει σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη της χημείας. Ο Davey παρασκεύασε στοιχειακό νάτριο με ηλεκτρόλυση τήγματος υδροξειδίου του νατρίου. Ο βοηθός του Faraday έδειξε ότι υπήρχε μια σταθερή σχέση μεταξύ του ηλεκτρικού φορτίου και της μάζας των προϊόντων της ηλεκτρόλυσης. Ο Maxwell από αυτό συμπέρανε την ύπαρξη του ‘μορίου ηλεκτρισμού’ αλλά η λέξη αυτή δεν έγινε αποδεκτή για έννοια του ηλεκτρονίου μέχρι το τέλος του αιώνα .



B10.2 Ηλεκτροουδετερότητα

Η φύση φαίνεται ότι ανθίσταται ισχυρά σε κάθε διαδικασία που οδηγεί σε περίσσεια θετικών ή αρνητικών φορτίων σε ένα σώμα. Ας υποθέσουμε ότι ένα κομμάτι μεταλλικού Zn βυθίζεται σε καθαρό νερό. Μερικά άτομα Zn διαλύονται στο νερό ως ιόντα Zn^{2+} ενώ τα ηλεκτρόνια τους παραμένουν στο μέταλλο.



Καθώς η διάλυση συνεχίζεται τα ηλεκτρόνια που παραμένουν στο μέταλλο δημιουργούν ένα αρνητικό φορτίο το οποίο δυσκολεύει όλο και περισσότερο τα θετικά ιόντα από το να

εγκαταλείψουν την φάση του μετάλλου. Η εμφάνιση θετικού φορτίου στον διαλύτη συνεισφέρει στην αναστολή αυτή. Πολύ σύντομα η διάλυση του μετάλλου σταματά δίνοντας ένα πολύ αραιό υδατικό διάλυμα της τάξης του 10^{-10} M. Εάν όμως υπήρχε τρόπος να απομακρυνθούν τα ηλεκτρόνια από το μέταλλο και τα θετικά ιόντα από το διάλυμα δεν θα υπήρχε η περίσσεια του αρνητικού φορτίου στο μέταλλο. Ένας τρόπος να το πετύχουμε είναι να διώξουμε τα ηλεκτρόνια μέσω ενός εξωτερικού κυκλώματος. Ένας άλλος τρόπος είναι να προσθέσουμε ένα καλό δέκτη ηλεκτρονίων (οξειδωτικό) σε επαφή με το ηλεκτρόδιο. Ένα καλό οξειδωτικό είναι το πρωτόνιο γι' αυτό τα οξέα προσβάλλουν πολλά μέταλλα. Για πολύ ενεργά μέταλλα όπως είναι το νάτριο είναι ικανοποιητικό οξειδωτικό ακόμα και το νερό.

Η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται με αυτόν τον τρόπο είναι της τάξης των λίγων volts και αντιστοιχεί σε διαφορές συγκεντρώσεων ιόντων μη ανιχνεύσιμες με τις συνήθεις χημικές μεθόδους. Η απαγόρευση αυτή, απόρροια της αρχής της *ηλεκτροουδετεροτητας* είναι μια απλή συνέπεια του γεγονότος ότι απαιτείται θερμοδυναμικό έργο για να διαχωριστούν αντίθετα φορτισμένα σωματίδια ή να έλθουν πλησιέστερα δυο ομώνυμα φορτισμένα σωματίδια. Το επί πλέον αυτό έργο αυξάνει την ΔG της διαδικασίας κάνοντάς την λιγότερο αυθόρμητη.

Ο μοναδικός τρόπος για να προχωρήσει η αντίδραση αυτή είναι να γίνεται παράλληλα με μια άλλη διαδικασία η οποία να επαναφέρει την ηλεκτροουδετερότητα στις δυο φάσεις. Ένας απλός τρόπος είναι να βυθίσουμε τον Zn σε διάλυμα θεικού χαλκού αντί για νερό. Στο απλό αυτό πείραμα η επιφάνεια του Zn καλύπτεται από ένα λεπτό στρώμα μαύρου μεταλλικού χαλκού. Η αντίδραση αυτή είναι μια απλή οξειδοαναγωγή μια μεταφορά δυο ηλεκτρονίων από τον Zn στο Cu:



Η διάλυση του Zn δεν αναστέλλεται πια από το αρνητικό φορτίο του μετάλλου διότι η περίσσεια των ηλεκτρονίων αφαιρείται από αυτό από τα ιόντα του που έρχονται σε επαφή μαζί του. Ταυτόχρονα το διάλυμα διατηρείται ουδέτερο αφού για κάθε ιόν Zn^{2+} που εισέρχεται ένα ιόν Cu^{2+} αφαιρείται. Η κύρια αντίδραση: $\text{Zn(s)} + \text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{Cu(s)}$ ολοκληρώνεται γρήγορα.

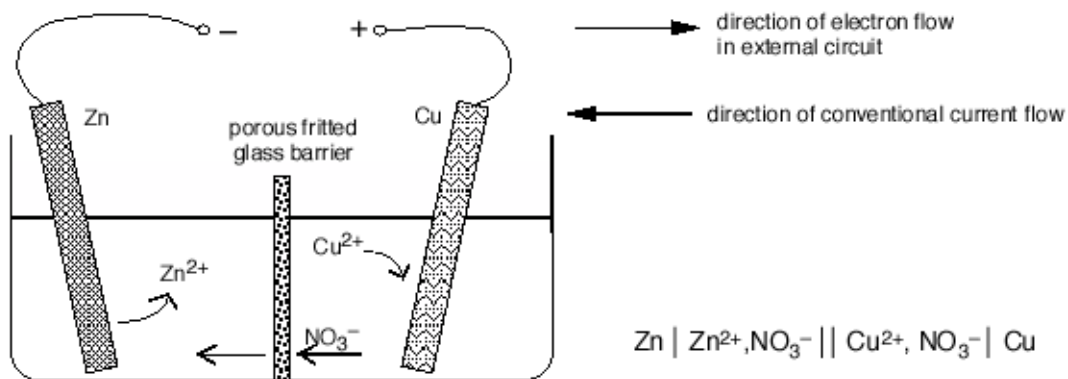


Figure 2: A simple electrochemical cell

B10.3 Διαφορά δυναμικού στις διεπιφάνειες

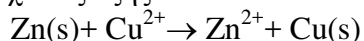
Η ηλεκτροχημεία ασχολείται με τη μελέτη των αντιδράσεων στις οποίες φορτισμένα σωματίδια (ιόντα ή ηλεκτρόνια) περνούν την διεπιφάνεια μεταξύ δυο φάσεων –μιας μεταλλικής φάσης (ηλεκτροδίου) και μια υγρής φάσης (ηλεκτρολύτη). Μια διαδικασία τέτοια συνήθως είναι γνωστή σαν *ηλεκτροδιακή* διαδικασία. Οι ηλεκτροδιακές διαδικασίες γίνονται στις επιφάνειες των ηλεκτροδίων και έχουν σαν αποτέλεσμα μικρή ανισορροπία στα φορτία του ηλεκτροδίου και του διαλύματος. Το αποτέλεσμα είναι μια *διεπιφανειακή διαφορά δυναμικού* η οποία επιδρά ουσιαστικά στην φορά και την ταχύτητα της αντίδρασης. Η σημασία της ηλεκτροχημείας έγκειται στον τρόπο με τον οποίο διαφορές δυναμικού σχετίζονται με την θερμοδυναμική και κινητική των αντιδράσεων στα ηλεκτρόνια. της αντίδρασης. Ειδικότερα ο χειρισμός της διαφοράς δυναμικού παρέχει ένα εξωτερικό τρόπο ελέγχου της αντίδρασης που γίνεται στο ηλεκτρόδιο.

Η διαφασική διαφορά αυτή δυναμικού που αναπτύσσεται στο ηλεκτρόδιο-διάλυμα μολονότι μικρή αναπτύσσεται σ' ένα στρώμα μορίων νερού και ιόντα που προσβάλλουν την επιφάνεια σε απόσταση μόλις λίγων ατομικών διαμέτρων. Έτσι μια μικρή τάση μπορεί να παράγει τεράστια βαθμίδα δυναμικού. Μια διαφορά δυναμικού 1 volt σε ένα στρώμα πάχους 10^{-8} cm δίνει βαθμίδα 100 εκατομμύρια volts/cm !

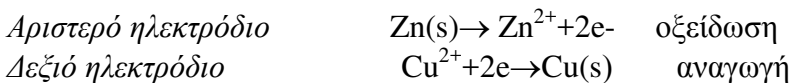
B10.4 Ηλεκτροχημικά στοιχεία

Οι αντιδράσεις μεταφοράς ηλεκτρονίου γίνονται στις επιφάνειες μετάλλων βυθισμένων σε διαλύματα και έτσι δεν μπορεί να συνδεθούν με κάποιο όργανο για να μετρήσουμε την διαφορά δυναμικού τους. Εάν όμως έχουμε δυο διαφορετικές διεπιφάνειες μετάλλου-διαλύματος είναι δυνατόν να μετρήσουμε την διαφορά δυναμικού μεταξύ τους. Η διάταξη αυτή αποτελεί ένα *γαλβανικό στοιχείο*. Ένα τυπικό γαλβανικό στοιχείο αποτελείται από δυο μέταλλα βυθισμένα κάθε ένα σε αντίστοιχο διάλυμα άλατος του στοιχείου (σχήμα 2). Τα δυο διαλύματα συνδέονται μεταξύ τους με πορώδες διάφραγμα το οποίο προστατεύει από τη γρήγορη ανάμιξη των διαλυμάτων επιτρέπει όμως στα ιόντα να διαχέονται. Όταν τα δυο μεταλλικά μέρη συνδεθούν με κάποιο σύρμα η περίσσεια των ηλεκτρονίων που απομένει στο αριστερό ηλεκτρόδιο ρέει κατά μήκος του αγωγού προς τα δεξιά όπου ανάγει τα ιόντα Cu^{2+} σε μεταλλικό Cu.

Η συνολική αντίδραση έχει ως εξής:



ενώ στα δυο μέρη γίνονται ξεχωριστά οι ημιαντιδράσεις



Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο επιτρέπει μεγάλο έλεγχο στην πορεία της αντίδρασης. Εάν το εξωτερικό κύκλωμα διακοπεί τότε η αντίδραση διακόπτεται. Εάν στο κύκλωμα παρεμβληθεί μια μεταβλητή αντίσταση τότε η ρύθμιση της αντίστασης μας επιτρέπει τον έλεγχο της ταχύτητας της αντίδρασης. Εάν τοποθετήσουμε ένα τροφοδοτικό μεταξύ τους μπορούμε να αναστρέψουμε την αντίδραση προς την μη αυθόρμητη πλευρά. Τοποθετώντας ένα αμπερόμετρο στο εξωτερικό κύκλωμα μπορούμε να μετρήσουμε την

ποσότητα του φορτίου που πέρασε και συνεπώς τα mol των αντιδρώντων που μετατράπηκαν σε προϊόντα στο στοιχείο.

B10.5. Μεταφορά φορτίου εντός του γαλβανικού στοιχείου

Για να λειτουργήσει το στοιχείο του σχήματος 2 δεν πρέπει μόνο να υπάρχει εξωτερικό ηλεκτρικό κύκλωμα μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων αλλά και τα δυο διαλύματα ηλεκτρολυτών πρέπει να βρίσκονται σε επαφή. Θετικό φορτίο προστίθεται στο αριστερό διαμέρισμα του στοιχείου με την μορφή των ιόντων Zn^{2+} και αφαιρείται από το δεξιό (Cu^{2+}). Το φορτίο λοιπόν που μεταφέρεται από τα ηλεκτρόνια στο εξωτερικό κύκλωμα πρέπει να αντισταθμίζεται από ιοντική μεταφορά μεταξύ των δυο διαλυμάτων. Η ιονική αυτή μεταφορά δεν περιλαμβάνει μόνο τα ιόντα Zn Cu που είναι ηλεκτροενεργά αλλά επίσης και τα ανιόντα (εδώ NO_3^-). Η περίσσεια των κατιόντων χαλκού στο διάλυμα του αριστερού ημιστοιχείου θα μπορούσε να ισοσταθμιστεί με συσσώρευση των κατιόντων δεξιά ή διάχυση των νιτρικών ανιόντων αριστερά. Και οι δυο διαδικασίες συμβαίνουν στην πραγματικότητα και το ποσοστό των εξαρτάται από τις σχετικές τους *ευκινησίες*. Στα απλούστερα γαλβανικά στοιχεία το πορώδες διάφραγμα είναι ικανοποιητικό αλλά για ακριβέστερες μετρήσεις πρέπει να χρησιμοποιείται μια γέφυρα άλατος. Η γέφυρα αυτή αποτελείται από ένα ανεστραμμένο σωλήνα σχήματος U ο οποίος γεμίζεται με KCl και κλείνεται στις άκρες με πορώδες διάφραγμα. Ο σκοπός της είναι να μειώσει το *δυναμικό σύνδεσης* που αναπτύσσεται όπως είπαμε όταν οι δυο υγρές φάσεις βρίσκονται σε επαφή. Η διαφορά *σύνδεσης* συνδυάζεται με το δυναμικό των ημιστοιχείων. Με τη χρήση της γέφυρας άλατος δημιουργούνται δυο τέτοιες συνδέσεις και τα δυναμικά τείνουν να αλληλοεξουδετερωθούν.

B10.6 Συμβολισμός στοιχείου

Για να διευκολυνθούμε στη περιγραφή των στοιχείων χρησιμοποιούμε ένα ιδιαίτερο συμβολισμό. Το στοιχείο του σχήματος 2 συμβολίζεται:



Όπου οι κάθετες γραμμές συμβολίζουν οριακές επιφάνειες μεταξύ μετάλλου-διαλύματος ενώ η διπλή κάθετη γραμμή φάση δηλώνει γέφυρα άλατος μεταξύ των διαλυμάτων. Σα σύμβαση το είδος που υφίσταται αναγωγή όταν η συνολική αντίδραση προχωρεί προς τα δεξιά γράφεται δεξιά, ενώ το είδος που υφίσταται οξείδωση αριστερά. Ο συμβολισμός αυτός είναι ανεξάρτητος από τον χώρο που γίνονται οι δράσεις. Η άνοδος είναι ο χώρος που γίνεται *οξείδωση* η κάθοδος είναι ο χώρος που γίνεται *αναγωγή*. Εάν η ροή των ηλεκτρονίων γίνεται από αριστερά προς τα δεξιά όταν στο στοιχείο συμβαίνει αυθόρμητη δράση το δυναμικό του δεξιού ηλεκτροδίου θα είναι υψηλότερο ενώ το δυναμικό του στοιχείου θετικό. Η συμβατική ροή του ρεύματος είναι από τον θετικό προς τον αρνητικό πόλο αντίθετα από την ροή των ηλεκτρονίων. Αν δηλαδή η φορά των ηλεκτρονίων είναι από το αριστερό ηλεκτρόδιο προς το δεξιά ένα γαλβανόμετρο τοποθετημένο στο εξωτερικό κύκλωμα θα δείχνει ρεύμα από δεξιά προς αριστερά.

B10.7 Ηλεκτρόδια και αντιδράσεις πάνω στα ηλεκτρόδια

Η αντίδραση που γίνεται με μεταφορά ηλεκτρονίου σε κάθε ηλεκτρόδιο λέγεται *αντίδραση ηλεκτροδίου*. Η ουσία που χάνει η κερδίζει ηλεκτρόνια λέγεται *ηλεκτροενεργή*. Για παράδειγμα στο στοιχείο Zn/Cu του παραδείγματος που η αντίδραση συμπεριλαμβάνει ένα μέταλλο και το ενυδατωμένο κατιόν του το ηλεκτρόδιο αυτό ονομάζεται *ηλεκτρόδιο μέταλλου-μεταλλικού ιόντος*. Άλλα είδη ηλεκτροδίων είναι ηλεκτρόδια *ιόντος-ιόντος*. Πολλές αντιδράσεις συμπεριλαμβάνουν μόνο ιόντα πχ $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Εφ' όσον δεν υπάρχει ηλεκτροενεργό μέταλλο κάποιο άλλο μέταλλο πρέπει να χρησιμοποιηθεί σαν αγωγός. Ένα τέτοιο μέταλλο πρέπει να είναι αδρανές όπως είναι η πλατίνα για να αποφεύγονται περιπλοκές. Το ημιστοιχείο γράφεται $\text{Pt(s)} | \text{Fe}^{2+}(\text{aq}) | |$ και η ημιαντίδραση που γίνεται είναι $\text{Fe}^{2+}(\text{aq}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{3+}(\text{aq})$

Η αντίδραση αυτή γίνεται στην επιφάνεια των ηλεκτροδίων. Το ηλεκτροδραστικό ιόν διαχέεται στην επιφάνεια και προσροφάται από δυνάμεις Coulomb και Van der Waals. Εφ' όσον συμβαίνει αυτό τα εφυδατωμένα μόρια διαλύτη που συνήθως είναι προσκολλημένα αντικαθίστανται. Η διαδικασία αυτή απαιτεί ενέργεια. Εάν απαιτείται μεγάλο ποσόν τότε ένα μικρό ποσοστό Η αντίδραση μεταφοράς ηλεκτρονίου συμβαίνει μέσω κβαντομηχανικού tunnelling.

Ηλεκτρόδια αερίου Μερικές αντιδράσεις συμπεριλαμβάνουν αέρια όπως πχ H_2 , O_2 , ή Cl_2 . Οι αντιδράσεις αυτές γίνονται στην επιφάνεια μεταλλικών αγωγών όπως πλατίνας. Μια τυπική αντίδραση που παρουσιάζει εμπορικό ενδιαφέρον είναι η οξείδωση του ανιόντος χλωρίου προς αέριο χλώριο.

Ηλεκτρόδια μη διαλυτών αλάτων Ένα παράδειγμα αυτού του είδους είναι το ηλεκτρόδιο αργύρου-χλωριούχου αργύρου που είναι πολύ διαδεδομένο στις ηλεκτροχημικές μετρήσεις. Αποτελείται από ένα σύρμα αργύρου επικαλυμμένο με χλωριούχο άργυρο. Η ημιαντίδραση είναι $\text{AgCl(s)} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag(s)} + \text{Cl}^-(\text{aq})$ και ο συμβολισμός του ηλεκτροδίου $| | \text{Cl}^-(\text{aq}) | \text{AgCl(s)} | \text{Ag(s)}$.

B10.8 Κανονικά δυναμικά ημιστοιχείων και ηλεκτροχημική σειρά

Αν και πολλές εφαρμογές ηλεκτροχημικών στοιχείων συμπεριλαμβάνουν μετρήσεις ροής ρεύματος η πιο σημαντική είναι η μέτρηση της διαφοράς δυναμικού μεταξύ των ηλεκτροδίων απουσία φορτίου. Το δυναμικό αυτό αναφέρεται ως κανονικό δυναμικό στοιχείου ή ΗΕΔ ηλεκτρεργετική δύναμη (emf) του στοιχείου και είναι η διαφορά μεταξύ του δυναμικού ημιστοιχείου δεξιά και αριστερά;

$$E_{\text{cell}} = \Delta V = V_{\text{right}} - V_{\text{left}}$$

Κάθε ένα από τα δυναμικά των ημιστοιχείων είναι η διαφορά μεταξύ του ηλεκτροδίου και του διαλύματος έτσι

$$E_{\text{cell}} = V_{\text{Cu}} - V_{\text{sol}} + V_{\text{sol}} - V_{\text{Zn}}$$

Το δυναμικό των ημιστοιχείων δεν μπορεί να μετρηθεί ευθέως. Εάν χρησιμοποιήσουμε ένα βολτάμετρο βυθίζοντας την άκρη του στο διάλυμα δημιουργούμε ένα άλλο ημιστοιχείο. Έτσι χρησιμοποιείται σαν πρότυπο ένα άλλο δυναμικό το οποίο αυθαίρετα ονομάζεται μηδέν. Ένας σύντομος πίνακας με κανονικά δυναμικά στους 25°C , 101kPa, 1M)

Half-Reaction

volts

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	- 3.04
$\text{Al}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}$	- 1.68
$\text{Zn}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$	- 0.76
$\text{Fe}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}$	- 0.44
$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$	- 0.41
$\text{Ni}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}$	- 0.26
$\text{Pb}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}$	- 0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{Cu}^{+2} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.34
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$	0.52
$\text{Fe}^{+3} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0.77
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$	0.80
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	0.82
$\text{Br}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Br}^-$	1.07
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Au}^{+3} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au}$	1.52

Οι αντιδράσεις είναι γραμμένες στον πίνακα σαν αναγωγές. Το στοιχείο που βρίσκεται στα αριστερά είναι οξειδωτικό. Το στοιχείο δεξιά είναι το αναγωγικό. Οι αντιδράσεις είναι δηλαδή καθοδικές. Για να βρούμε την ανοδική αντίδραση αντιστρέφουμε την διεύθυνση αναστρέφοντας και το πρόσημο έτσι η αντίδραση γίνεται οξείδωση.

Ο πίνακας των κανονικών δυναμικών μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να προβλέψουμε την κατεύθυνση μιας χημικής αντίδρασης, την ΗΕΔ ενός γαλβανικού στοιχείου καθώς και τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης .

B10.9 Ηλεκτροχημική Διάβρωση

Διάβρωση είναι η καταστροφική προσβολή ενός μετάλλου από χημική ή ηλεκτροχημική αντίδραση με το περιβάλλον του. Τα περισσότερα από τα μέταλλα προτιμούν να βρίσκονται κάτω από συνηθισμένες συνθήκες σαν κατιόντα παρά ουδέτερα μέταλλα. Αυτός είναι ο λόγος για τον οποίο πρέπει να δώσουμε ενέργεια για να εξορύξουμε ένα μέταλλο από τα ορυκτά του. Αφού έχουμε ένα μέταλλο σε καθαρή κατάσταση αυτό τείνει να επιστέψει αυθόρμητα στην πιο σταθερή κατάσταση. Το μέταλλο λοιπόν τείνει να χάσει ηλεκτρόνια με την παρουσία ενός οξειδωτικού.

Ας θεωρήσουμε την αντίδραση $2\text{H}_2\text{O}(l) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2(g) + 2\text{OH}^-(aq)$ $E_0 = -0.83\text{V}$. Το πρότυπο δυναμικό αντιστοιχεί σε συγκέντρωση OH^- 1mol/Lit. Σε $\text{pH}=7$ από την εξίσωση Nernst το $E = -0.42\text{V}$ περίπου το ίδιο με την αντίδραση $\text{Fe}^{2+}(aq) + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}(s)$ $E_0 = -0.44\text{V}$. Ο σίδηρος έχει λοιπόν μικρή τάση να οξειδωθεί σε καθαρό νερό γι αυτό χρησιμοποιείται για την κατασκευή σωλήνων.

Όταν όμως ο σίδηρος εκτίθεται σε υγρασία με οξυγόνο και νερό τότε $\text{O}_2(g) + 4\text{H}^+(aq) + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}(l)$ $E_0 = +1.23\text{V}$. Έτσι οξυγόνο και νερό μπορούν να οξειδώσουν το σίδηρο. Μια σταγόνα νερού στην επιφάνεια του σιδήρου δρα σαν μικροσκοπικό ηλεκτροχημικό στοιχείο. Στις άκρες της σταγόνας διαλυμένο οξυγόνο οξειδώνει τον σίδηρο. Τα ηλεκτρόνια που αποσύρονται από το μέταλλο αποδίδονται σε άλλο σημείο του μετάλλου

κάτω από περιοχές πτωχές σε οξυγόνο όπως το κέντρο της σταγόνας. Τα άτομα σιδήρου δίνουν τα ηλεκτρόνια τους σχηματίζουν ιόντα σιδήρου Fe^{+2} και κατευθύνονται προς την σταγόνα. Η διαδικασία αυτή δημιουργεί μικροσκοπικά βαθουλώματα στην μεταλλική επιφάνεια. Τα ιόντα σιδήρου οξειδώνονται περαιτέρω σε Fe^{3+} ο οποίος κατακάθεται σαν $Fe_2O_3 \cdot H_2O$ σε καφετί χρώματος αδιάλυτη σκουριά.

Ποια σημεία του μετάλλου χρησιμεύουν σαν άνοδοι ή κάθοδοι εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Σημεία που έχουν υποστεί πίεση κατά την προηγούμενη μεταλλουργική κατεργασία συνήθως έχουν μεγαλύτερη ελεύθερη ενέργεια και έτσι τείνουν να γίνονται ανοδικά. Όλα τα μέρη του μετάλλου που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα πρακτικά επικαλύπτονται από ένα στρώμα οξειδίου του μετάλλου το οποίο τείνει να προστατεύει το μέταλλο από την περαιτέρω ηλεκτρόλυση. Μέταλλα όπως το αλουμίνιο και το ανοξείδωτο ατσάλι έχουν πολύ αποτελεσματικά οξείδια. Εάν όμως ένα μέρος του μετάλλου κρύβεται από την ατμόσφαιρα τότε στο σημείο εκείνο που δεν υπάρχει το προστατευτικό οξείδιο αρχίζει να σχηματίζεται η σκουριά. Το γεγονός ότι αυτά τα μέρη είναι κρυμμένα δείχνει τη δυσκολία που έχουμε να ανιχνεύσουμε και να ελέγξουμε τη σκουριά.

Σε αντίθεση με τα ανοδικά σημεία που είναι εντοπισμένα η καθοδική αντίδραση μπορεί να γίνει παντού στο μέταλλο. Επειδή τα οξείδια των μετάλλων είναι ημιαγωγοί οι περισσότερες επικαλύψεις δεν αναστέλλουν τη ροή ηλεκτρονίων προς την επιφάνεια έτσι κάθε περιοχή εκτεθειμένη στο οξυγόνο γίνεται κάθοδος. Η τάση των σημείων αυτών να γίνουν ανοδικά είναι η αιτία για τη συνήθη διάβρωση.

Κάθε υποψήφιος αγοραστής ενός μεταχειρισμένου αυτοκινήτου γνωρίζει ότι πρέπει να ελέγχει τις ενώσεις μεταξύ διαφορετικών μερών κάτω από το στρώμα της βαφής. Όταν αρχίσει η αντίδραση σκουριάς ανατροφοδοτείται και συνεχίζεται. Μια αιτία για αυτό είναι ότι κάποια από τα προϊόντα της αναγωγής του O_2 είναι τα ιόντα υδροξειδίου. Το υψηλό pH της καθοδικής περιοχής τείνει να καταστρέψει την επικάλυψη του οξειδίου και να μαλακώσει τα βαμμένα μέρη ούτως ώστε τα μέρη αυτά να γίνουν ανοδικά. Η μεγαλύτερη παραγωγή ηλεκτρονίων πολλαπλασιάζει τις ανοδικές θέσεις κλπ.

Μια κοινή αιτία διάβρωσης είναι αν έχουμε δυο ανόμοια μέταλλα σε επαφή όπως πχ σε κολλήσεις. Η υγρασία που συγκεντρώνεται στο σημείο της ένωσης δρα σαν ηλεκτρολύτης και σχηματίζεται ένα γαλβανικό στοιχείο όπου τα δυο μέταλλα είναι τα ηλεκτρόδια. Η υγρασία και τα άλατα που αποτίθενται δρουν σαν εξωτερικός αγωγός προκαλώντας γρηγορότερη διάβρωση. Η διάβρωση από ανόμοια μέταλλα μπορεί να συμβεί ακόμη κι αν τα δυο μέταλλα δεν βρίσκονται από την αρχή σε άμεση επαφή. Παράδειγμα στις οικιακές σωληνώσεις όπου υπάρχει πάντα μια ποσότητα διαλυμένων ιόντων χαλκού στο νερό. Όταν το νερό αυτό διέρχεται από ανοξείδωτο ή επιχρωμιωμένο σωλήνα τότε ο χαλκός προκαλεί διάλυση του μετάλλου σαν πράσινο ίζημα στις ενώσεις των σιφωνίων.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Atkins *Physical Chemistry* Fifth edition Oxford university press Oxford 1994

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ Ι: ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΤΗΣ ΣΤΑΘΕΡΑΣ FARADAY

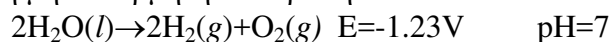
B11.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η ηλεκτρόλυση αραιού διαλύματος θειικού οξέος έχει ως προϊόντα μοριακό υδρογόνο στην κάθοδο και οξυγόνο στην άνοδο. Οι όγκοι των αερίων προσδιορίζονται ως συνάρτηση του ηλεκτρικού φορτίου που απαιτείται για την απελευθέρωση τους.

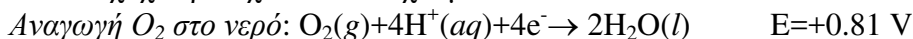
B11.2 ΘΕΩΡΙΑ

Ηλεκτρόλυση είναι η διαδικασία που οδηγεί μια αντίδραση σε μη αυθόρμητη κατεύθυνση χρησιμοποιώντας μια εξωτερική πηγή ηλεκτρικού ρεύματος. Το *ηλεκτρολυτικό στοιχείο* όπως ονομάζεται η διάταξη διαφέρει από το γαλβανικό στοιχείο διότι τα δυο ηλεκτρόδια μοιράζονται το ίδιο διάλυμα ηλεκτρολύτη και οι συγκεντρώσεις των διαλυμάτων συνήθως απέχουν πολύ από το σημείο ισορροπίας. Η οξειδωση συμβαίνει στην άνοδο και η αναγωγή στην κάθοδο, τα ηλεκτρόνια κατευθύνονται στο εξωτερικό κύκλωμα από την άνοδο προς την κάθοδο, ενώ μέσω του ηλεκτρολυτικού διαλύματος το ρεύμα μεταφέρεται από τα ιόντα (τα κατιόντα κινούνται προς την κάθοδο ενώ τα ανιόντα προς την άνοδο).

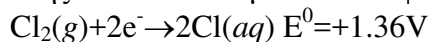
Για να οδηγήσουμε μια αντίδραση προς μια μη αυθόρμητη διεύθυνση πρέπει να της δώσουμε μια τάση μεγαλύτερη από την τάση που θα έδινε η αυθόρμητη αντίδραση. Για παράδειγμα για τη μη αυθόρμητη αντίδραση:



πρέπει να εφαρμόσουμε τουλάχιστον 1.23V προκειμένου να υπερνικήσουμε την τάση που έχει το σύστημα να ωθεί τα ηλεκτρόνια προς την αντίθετη διεύθυνση. Πρακτικά το ρεύμα που δίνουμε πρέπει να έχει τάση μεγαλύτερη από το δυναμικό (την ΗΕΔ) του στοιχείου. Το επί πλέον δυναμικό που απαιτείται εξαρτάται από τον τύπο των ηλεκτροδίων ονομάζεται *υπέρταση*. Για ηλεκτρόδια πλατίνας αυτό είναι ίσο περίπου με 0.6 V. Έτσι 1.8V τάση απαιτείται για την ηλεκτρόλυση του νερού όταν χρησιμοποιούνται ηλεκτρόδια πλατίνας. Εφ' όσον στο διάλυμα βρίσκονται και άλλα ιόντα π.χ χλωριούχα τότε θα έχουμε:



Αναστροφή της αντίδρασης απαιτεί δυναμικό 0.81 Εφ' όσον Cl⁻ βρίσκονται στο νερό



Έτσι λοιπόν φαίνεται ότι το δυναμικό που δίνουμε δεν επαρκεί για να ανάγει τα χλωριούχα. Η παρουσία όμως άλλων ενώσεων επηρεάζει τα τελικά προϊόντα καθώς στην πράξη χρησιμοποιούνται μεγαλύτερες τάσεις από αυτές που προβλέπονται..

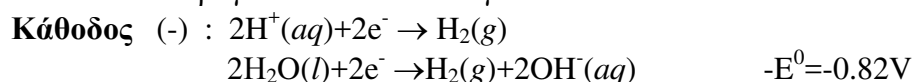
Ηλεκτρόλυση νερού

Το καθαρό νερό δεν είναι αγωγίμο αφού δίσταται ελάχιστα (H^+ και OH^- 10^{-7} mol/lit κάθε ιόν). Έτσι λοιπόν πρέπει να προσθέσουμε ένα ηλεκτρολύτη στο διάλυμα (μια ιοντική ένωση όπως είναι το θειικό οξύ). Το θειικό οξύ δίσταται πλήρως σε υδατικά διαλύματα :

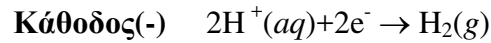
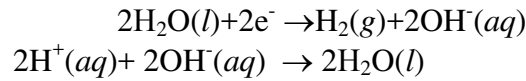


Το νερό δίσταται ελάχιστα : $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$

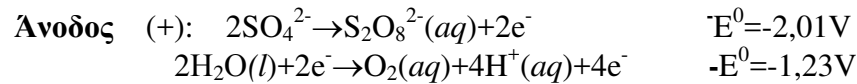
Χρησιμοποιείται η συσκευή του σχήματος B11-1 κατά Hoffman. Στην κάθοδο κατευθύνονται το κατιόντα υδρογόνου τα οποία ανάγονται:



Οι δυο αντιδράσεις αναγωγής είναι ισοδύναμες αφού σε όξινο διάλυμα τα ιόντα OH^- αντιδρούν και σχηματίζουν H_2O . Η τελική ημιαντίδραση είναι το άθροισμα των δυο ημιαντιδράσεων:

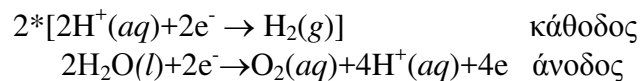


Στην **άνοδο** όπου κατευθύνονται τα θεικά ανιόντα οι ημιαντιδράσεις οξειδωσης είναι:



Στην πρώτη ημιαντίδραση το θεικό ιόν οξειδώνεται προς το υπεροξυθεικό ιόν στην οποία το O έχει αριθμό οξειδωσης -1. Έτσι έχουμε οξειδωση του O από (-2 σε -1). Από τις δυο ημιαντιδράσεις επικρατεί εκείνη που έχει το μεγαλύτερο (αλγεβρικά) δυναμικό οξειδωσης και επομένως περιμένουμε να οξειδωθεί το H_2O και όχι η θεϊκή ρίζα SO_4^{2-} . Η υπέρταση πρέπει να λαμβάνεται επίσης υπ όψιν για την πρόβλεψη των τελικών προϊόντων όμως εδώ η διαφορά δυναμικών οξειδωσης είναι πολύ μεγάλη.

Η συνολική αντίδραση προκύπτει σαν άθροισμα των ημιαντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα στα ηλεκτρόδια:



Έτσι σαν αποτέλεσμα έχουμε την έκλυση αερίων H_2 στην κάθοδο και O_2 στην άνοδο με λόγο όγκων 2/1.

Τα προϊόντα της ηλεκτρόλυσης

Το φορτίο Q που μεταφέρεται από n ιόντα σθένους z είναι:

$$Q = \int_0^t I dt. \quad 1.$$

Εάν η ένταση του ρεύματος παραμένει σταθερή τότε:

$$Q = n \cdot z \cdot e = i \cdot t \quad 2.$$

όπου i είναι η ένταση του ρεύματος κατά το χρόνο t, e είναι το φορτίο του ηλεκτρονίου, z είναι ο αριθμός ηλεκτρονίων. Η μάζα των ιόντων που εκλύονται είναι: $M = n m$ όπου m = μάζα ενός ιόντος:

$$M = \frac{m}{ze} it = Ait \quad \text{Πρώτος νόμος ηλεκτρόλυσης Faraday} \quad 3.$$

Ο αριθμός των ιόντων που εκφορτίζονται σε ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος ή κάθοδος), είναι ανάλογος της ποσότητας ηλεκτρισμού που διέρχεται από το ηλεκτρολυτικό διάλυμα.

Το μέγεθος :

$$A = \frac{m}{ze} \quad 4.$$

είναι το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του ιόντος το οποίο εκφράζει την μάζα της ουσίας που ανάγεται ή οξειδώνεται κατά την διέλευση της μονάδας του φορτίου.

Εάν πολλαπλασιάσουμε τον αριθμητή και τον παρονομαστή με την σταθερά Avogadro N_A παίρνουμε τον δεύτερο νόμο της ηλεκτρόλυσης του Faraday

$$A = \frac{N_A m}{N_A z e} = \frac{M_m}{F z} \quad 5.$$

Ο αριθμός των ιόντων που εκφορτίζονται σε ένα ηλεκτρόδιο (άνοδος ή κάθοδος), είναι αντιστρόφως ανάλογος του φορτίου του ιόντος.

όπου $F=N_A e$ είναι η σταθερά του Faraday και M_m είναι το μοριακό βάρος του ιόντος που εκλύεται. Από τις σχέσεις 3 και 4:

$$M = M_m \frac{it}{F z} \quad 6.$$

Αν αντικαταστήσουμε τις μάζες στην 6 με τούς όγκους έχουμε :

$$V = V_m \frac{it}{F z} \quad 7.$$

και μετατρέποντας τον V_m μέσω της καταστατικής εξίσωσης των ιδανικών αερίων :

$$F = \frac{it}{z} \frac{T}{V_p} \frac{V_{m0} p_0}{T_0} \quad 8.$$

όπου V ο όγκος του αερίου που εκλύεται, V_m είναι ο γραμμομοριακός όγκος και T είναι η θερμοκρασία στις συνθήκες του πειράματος (V_{m0} , p_0 , T_0 είναι ο γραμμομοριακός όγκος, η πίεση και η θερμοκρασία των πρότυπων συνθηκών) και p η πίεση του αερίου στην προχοίδα (Ισχύει ότι $p=b-0.9p_w$ όπου b είναι η ατμοσφαιρική πίεση και p_w η μερική πίεση των ατμών του νερού .Ο παράγοντας 0.9 λαμβάνει υπ' όψιν το γεγονός ότι η μερική πίεση του διαλυμένου H_2SO_4 είναι 0,9 φορές της τάσης ατμών του νερού. Η τάση των ατμών του νερού λαμβάνεται από τούς πίνακες για την θερμοκρασία του πειράματος.)



Σχήμα B11.3.1: Συσκευή ηλεκτρόλυσης κατά Hoffman. Συνδεσμολογία του πειράματος.

B11.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Απαιτούνται 200ml περίπου διαλύματος 20%, H_2SO_4 για την πλήρωση των δυο προχοϊδων. Σ ένα προκαταρκτικό πείραμα, που εκτελείται για να κορεστεί το διάλυμα με αέρια, η ένταση του ρεύματος ρυθμίζεται μεταξύ 200 και 400 mA. Η διέλευση του ρεύματος σταματά έπειτα από δέκα λεπτά και οι προχοϊδες συμπληρώνονται πάλι με το 20% H_2SO_4 . Χρειάζεται μεγάλη προσοχή ώστε να μη μείνουν φυσαλίδες στις προχοϊδες. Στη συνέχεια μετρούνται οι όγκοι του O_2 και του H_2 που εκλύονται στην άνοδο και την κάθοδο ενώ καταγράφεται η ένταση του ρεύματος και ο χρόνος σε δευτερόλεπτα. Η επιφάνεια του οξέος που υπάρχει στη δεξαμενή (πίσω δοχείο) πρέπει να είναι περίπου στο ίδιο ύψος με τις δύο προχοϊδες. Η ατμοσφαιρική πίεση και η θερμοκρασία του εργαστηρίου καταγράφονται επίσης. *Ο χειρισμός τού H_2SO_4 πρέπει να γίνεται με μεγάλη προσοχή λόγω τής επικινδυνότητας του.*

B11.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Υπολογίστε το φορτίο που πέρασε από το διάλυμα ανά χρονικό διάστημα λαμβάνοντας υπόψη τη μεταβολή στην ένταση του ρεύματος κατά την διάρκεια της ηλεκτρόλυσης.
2. Σχεδιάστε την γραφική παράσταση του όγκου των αερίων σε συνάρτηση με το φορτίο που διήλθε από το διάλυμα. Από την κλίση των ευθειών προσδιορίστε τη σταθερά του Faraday. Χρησιμοποιώντας την εξίσωση $F=N_Ae$ υπολογίστε το στοιχειώδες φορτίο του ηλεκτρονίου. Υπολογίστε τα σφάλματα με την μέθοδο των οριακών κλίσεων. Συγκρίνετε τα αποτελέσματα για κάθε αέριο.
3. Ποια ήταν τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος. Συγκρίνετε τα αποτελέσματα για κάθε αέριο. [1]
5. Αναφέρετε εφαρμογές του φαινομένου της ηλεκτρόλυσης. Εξηγήστε αναλυτικά τι είναι η υπέρταση και με ποια φαινόμενα αιτιολογείται.[2].
6. Εξηγήστε ηλεκτροχημικά το φαινόμενο της οξειδωσης του σιδήρου. Πως μπορούμε να προστατέψουμε τον σίδηρο από οξειδωση ;
7. Ποια θα ήταν τα προϊόντα των αντιδράσεων(πρωτεύουσες και δευτερεύουσες αντιδράσεις) στα υδατικά διαλύματα $NaCl$, $AgNO_3$ λαμβάνοντας υπ όψιν και την διάσταση του διαλύτη.
8. Απαντήστε επίσης και στις ερωτήσεις 4 ,5, 6 και 7 της σελίδας 102.

B11.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Zhou J. *Chem. Educ.* **73** ,8,786-787
2. Runo Peters ,*J. Chem. Educ.* **70**,9,708-713

ΗΛΕΚΤΡΟΛΥΣΗ ΙΙ :ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΦΟΡΤΙΩΝ ΚΑΙ ΗΛΕΚΤΡΟΧΗΜΙΚΩΝ ΙΣΟΔΥΝΑΜΩΝ

B11.2.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Από τις ποσότητες των στοιχείων οι οποίες αποτίθενται ή διαλύονται στα ηλεκτρόδια κατά τη διάρκεια της ηλεκτρόλυσης, προσδιορίζονται τα φορτία που διήλθαν καθώς και τα ηλεκτροχημικά ισοδύναμα των μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν ως ηλεκτρόδια.

B11.2.2 ΘΕΩΡΙΑ

Όταν ένα μέταλλο βρίσκεται σε επαφή με τα άλατα του, ένα μέρος από τα ιόντα του διαλύεται. Η διάλυση αυτή η οποία είναι αυθόρμητο φαινόμενο δημιουργεί περίσσεια ηλεκτρονίων στο μέταλλο και επομένως αρνητικό φορτίο. Η τάση αυτή του μετάλλου σχετίζεται με την ΗΕΔ του στοιχείου και ταξινομείται με την ηλεκτροχημική σειρά. Η εξάρτηση της ΗΕΔ του γαλβανικού στοιχείου από την συγκέντρωση δίνεται από την εξίσωση Nernst.

Πριν εφαρμόσουμε τάση για να οδηγήσουμε τα ιόντα αυτά στα αντίστοιχα ηλεκτρόδια έχουμε την εμφάνιση *διπλοστιβάδας* με αρνητικά φορτία στην πλευρά του μετάλλου και θετικά φορτία στην πλευρά του διαλύματος. Η διπλοστιβάδα αυτή σύμφωνα με το μοντέλο που του Helmholtz διακρίνεται σε εσωτερική και διάχυτη.

Όταν θέσουμε τα δύο αυτά διαμερίσματα κάτω από δυναμικό τότε τα ιόντα που βρίσκονται διαλυμένα στα άλατα προσανατολίζονται προς τα αντίστοιχα ηλεκτρόδια, φθάνουν στην ζώνη αγωγιμότητας του αντίστοιχου ηλεκτροδίου όπου συσσωρεύονται. Η συσσώρευση αυτή δημιουργεί την πόλωση του ηλεκτροδίου.

Εφ' όσον η τάση που δίνεται από το εξωτερικό κύκλωμα υπερβαίνει κάποια συγκεκριμένη τιμή που είναι χαρακτηριστική για το σύστημα επέρχεται αποπόλωση των ηλεκτροδίων. Τα ανιόντα αφού φθάσουν στην άνοδο αποβάλλουν ηλεκτρόνια και έτσι υφίστανται οξείδωση ενώ τα κατιόντα φθάνουν στην κάθοδο προσλαμβάνουν ηλεκτρόνια και υφίστανται αναγωγή.

Οι αντιδράσεις που συμβαίνουν είναι οι εξής

α) Δοχείο AgNO_3 Ηλεκτρόδια αργύρου

Κάθοδος (-) : $\text{Ag}^+ + 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}$ Αναγωγή

Άνοδος (+) : $\text{Ag} - 1\text{e} \rightarrow \text{Ag}^+$ Οξείδωση

β) Δοχείο CuSO_4 Ηλεκτρόδια χαλκού

Κάθοδος (-) : $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}$ Αναγωγή

Άνοδος (+) : $\text{Cu} - 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}^{2+}$ Οξείδωση

Οι δράσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα τη διάλυση του μετάλλου το οποίο αποτελεί την άνοδο και την απόθεση μετάλλου στο ηλεκτρόδιο της καθόδου.

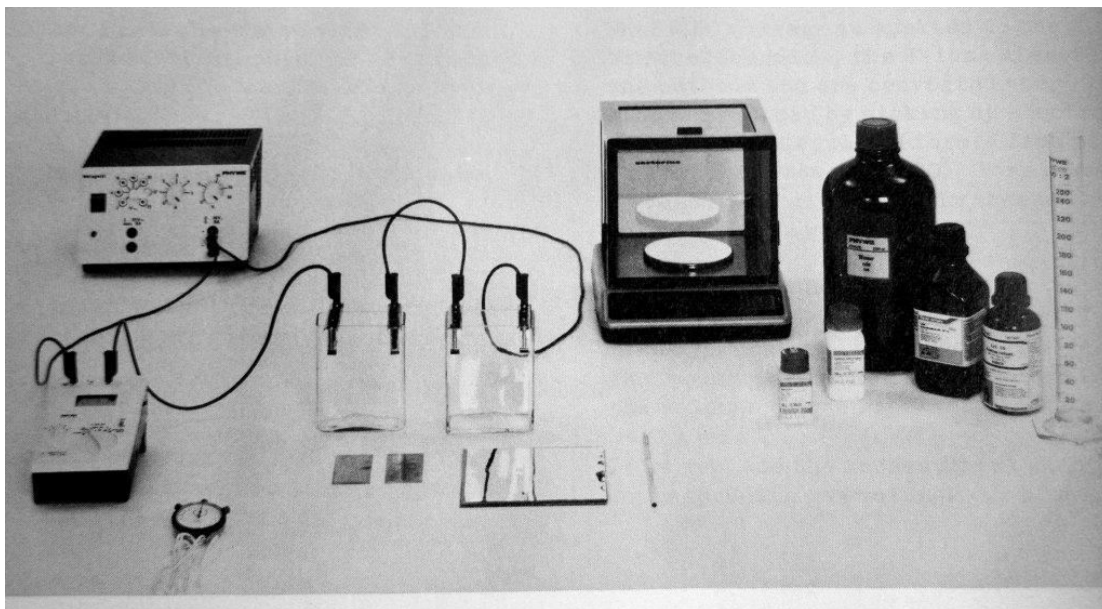
Σύμφωνα με τον πρώτο νόμο της ηλεκτρόλυσης του Faraday η μάζα μιας ηλεκτροαποθετούμενης ένωσης είναι ανάλογη προς το φορτίο που απαιτήθηκε για την εναπόθεση όπου i είναι η ένταση του ρεύματος κατά το χρόνο t .

$$M = Ait \quad 1.$$

$$\text{Η ποσότητα } A: \quad A = \frac{M}{it} = \frac{nM}{nze} = \frac{m}{ze} = \frac{M_m}{Fz} \quad 2.$$

ορίζεται ως *Ηλεκτροχημικό ισοδύναμο του ιόντος* όπου m είναι η μάζα ενός ιόντος n ο αριθμός ιόντων, z είναι το ο αριθμός ηλεκτρονίων για την συμπλήρωση της ημιαντίδρασης, e το στοιχειώδες φορτίο και F η σταθερά του Faraday. Αν συνδυάσουμε την 1 και 2 λαμβάνουμε για το φορτίο

$$Q = \frac{M F z}{M_m} \quad 3.$$



Σχήμα B11.2.3.1 Πειραματική διάταξη

B11.2.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Παρασκευάζουμε τα εξής διαλύματα

- α) 40g CuSO_4 και 10 ml πυκνού H_2SO_4 σε τελικό όγκο 250 ml απιονισμένου νερού
 β) 15 g AgNO_3 σε τελικό όγκο 250 ml απιονισμένου νερού.

Αναδεύουμε έως διάλυσης

Δύο τεμάχια Cu και δύο τεμάχια Ag καθαρίζονται με ακετόνη και αφήνονται να στεγνώσουν στον αέρα. Ζυγίζονται ανά ένα με την μέγιστη δυνατή ακρίβεια Τα δοχεία συνδέονται με το ρεύμα όπως φαίνεται στο σχήμα 2. Η ηλεκτρόλυση γίνεται με σταθερή τάση ενώ ανά τακτά διαστήματα (15sec) καταγράφεται η ένταση του ρεύματος. Η διάρκεια της ηλεκτρόλυσης είναι περίπου 15 λεπτά. Ακολουθεί καθαρισμός και ξήρανση των ηλεκτροδίων. Τέλος τα τεμάχια ζυγίζονται πάλι και λαμβάνονται οι διαφορές των βαρών ανά ηλεκτρόδιο από την ηλεκτρόλυση που προηγήθηκε.

B11.2.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Προσδιορίστε τα φορτία που διήλθαν από την εξίσωση 3 καθώς και από ολοκλήρωση της αντίστοιχης συνάρτησης του ρεύματος ως προς τον χρόνο. Συγκρίνετε τις τιμές σας.

2 Από την εξίσωση 3 και τις διαφορές βάρους προσδιορίστε τα ηλεκτροχημικά ισοδύναμα του Cu και του Ag. Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τις θεωρητικές

τιμές. Για τον Ag προσδιορίστε το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο μόνο από την διαφορά βάρους της ανόδου. Γιατί προστέθηκε H_2SO_4 στο διάλυμα του θεικού χαλκού;

3. Ποιά είναι τα συστηματικά σφάλματα τού πειράματος. Τι μεθόδους θα προτείνετε για την βελτίωση της καθόδου του αργύρου. Σχολιάστε τα σφάλματα στα αποτελέσματα.

4. Ποιες είναι οι διαφορές μεταξύ γαλβανικών και ηλεκτρολυτικών στοιχείων. Δώστε τις διαφορές συνοπτικά υπό μορφή πίνακα.

5. Περιγράψτε ένα αντίστοιχο γαλβανικό στοιχείο με τα μέταλλα του πειράματος. Εξηγήστε ποια θα είναι η διαφορά δυναμικού, η ροή των ηλεκτρονίων, η άνοδος και η κάθοδος. Δώστε την συμβολική του σημείωση και τις ημιαντιδράσεις που συνοδεύουν.

6. Τι είδους στοιχεία χρησιμοποιούνται στις αλκαλικές και επαναφορτιζόμενες μπαταρίες. Δώστε τις αντιδράσεις.

7. Για την αντίδραση $Ag_2O + Zn \rightarrow 2Ag + Zn(OH)_2$ $V = +1.561$ V η οποία αναλύεται στις εξής ημιαντιδράσεις ($2Ag^+ + 2e \rightarrow 2Ag$ $V = +0.798$ V και $Zn \rightarrow 2e + Zn^{2+}$ $V = +0.763$ V) προέκυψαν οι εξής τιμές :

Θερμοκρασία K	HEΔ (Volt)
273	1.5958
280	1.5947
287	1.5936
292	1.5928
298	1.592
302	1.5918
309	1.5912
314	1.5907
316	1.5906

Υπολογίστε την πρότυπη ελεύθερη ενέργεια, την ενθαλπία και την εντροπία της αντίδρασης. ΔG^0 ΔS^0 ΔH^0 . Πως ορίζονται οι πρότυπες συνθήκες;

8. Εάν για διάφορα στοιχεία μετρήθηκαν οι αντίστοιχες HEΔ στους 25 °C

Συμβολισμός στοιχείου	HEΔ (Volt)
$Pb/Pb^{+2}aq(1.0M) \parallel Cu^{+2}aq(1.0M)/Cu$	0.466
$Fe/Fe^{+2}aq(1.0M) \parallel Cu^{+2}aq(1.0M)/Cu$	0.777
$Zn/Zn^{+2}aq(1.0M) \parallel Fe^{+2}aq(1.0M)/Fe$	0.323
$Zn/Zn^{+2}aq(1.0M) \parallel Cu^{+2}aq(1.0M)/Cu$	1.100
$Zn/Zn^{+2}aq(1.0M) \parallel Pb^{+2}aq(1.0M)/Pb$	0.638
$Fe/Fe^{+2}aq(1.0M) \parallel Pb^{+2}aq(1.0M)/Pb$	0.313

Υπολογίστε τη ΔG^0 της οξειδοαναγωγικής αντίδρασης.

B11.2.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Gammon *Γενική Χημεία* 6η έκδοση 1999 εκδόσεις Τραυλός Αθήνα 803-850

**ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΔΥΝΑΜΙΚΩΝ ΔΙΑΧΥΣΕΩΣ
ΕΞΙΣΩΣΗ NERNST**

B12.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στη διεπιφάνεια ιοντικών διαλυμάτων διαφορετικής συγκέντρωσης παρατηρείται διαφορά δυναμικού, το μέγεθος της οποίας εξαρτάται από την αναλογία των συγκεντρώσεων και τους αριθμούς μεταφοράς των κατιόντων και των ανιόντων. Η διαφορά δυναμικού μετρείται για διάφορους ηλεκτρολύτες ως συνάρτηση του λόγου συγκεντρώσεων διαμέσου μιας μεμβράνης cellophane και μιας εκλεκτικά περατής μεμβράνης και προσδιορίζονται οι αριθμοί μεταφοράς των ιόντων του ηλεκτρολύτη.

B12.2 ΘΕΩΡΙΑ

Δυναμικό ηλεκτροδίου

Το χημικό δυναμικό ενός μετάλλου (ή ιόντος) σε διαλύματα δίνεται από:

$$\begin{array}{ll} \text{Μέταλλα} & \mu' = \mu^{\circ} + RT \ln a' \\ \text{Ιόντα:} & \mu = \mu^{\circ} + RT \ln a \end{array} \quad 1.$$

Όπου μ° , $\mu^{\circ'}$ είναι το πρότυπο χημικό δυναμικό του μετάλλου και του ιόντος, R η σταθερά των αερίων, T η απόλυτη θερμοκρασία, a' η ενεργότητα του μετάλλου και a η ενεργότητα του ιόντος. Για καθαρά μέταλλα $a'=1$. Η ενεργότητα των ιόντων προσδιορίζεται από την συγκέντρωση c και τον συντελεστή ενεργότητας f (Πίνακας 1)

$$a = f c \quad 2.$$

Η διαφορά δυναμικού που δημιουργείται εξ' αιτίας της μεταφοράς ιόντων από το μέταλλο στο διάλυμα δίνεται από:

$$\Delta\phi = \phi - \phi' \quad 3.$$

Όπου ϕ, ϕ' είναι το δυναμικό κάθε διαμερίσματος. Εάν n είναι το φορτίο του ιόντος και F η σταθερά του Faraday για την κατάσταση της ηλεκτροχημικής ισορροπίας (χωρίς διέλευση ρεύματος) :

$$\Delta\phi = (\mu - \mu') / nF \quad 4.$$

και με την (1) γίνεται:

$$\Delta\phi = \Delta\phi^{\circ} + (RT/nF) \ln a/a' \quad 5.$$

Εδώ:

$$\Delta\phi^{\circ} = (\mu^{\circ} - \mu^{\circ}') / nF \quad 6.$$

είναι το πρότυπο δυναμικό για $a'=1$ και $a=1 \text{ mol/l}$.

Η εξίσωση (5) είναι ίδια με την εξίσωση του Nernst αν αντικαταστήσει κανείς την a/a' με την c του διαλύματος. Η διαφορά δυναμικού U μεταξύ των δύο ηλεκτροδίων:

$$U = \Delta\phi_1 - \Delta\phi_2 \quad 7.$$

Για $v_1 = v_2$ και $a_1' = a_2'$

$$U = \Delta\phi_1^{\circ} - \Delta\phi_2^{\circ} + (RT/nF) \ln a_2/a_1 \quad 8.$$

Ισορροπία μεμβράνης

Αν θεωρήσουμε δυο διαλύματα KCl διαφορετικών συγκεντρώσεων τα οποία διαχωρίζονται από μια ημιπερατή μεμβράνη (η οποία επιτρέπει την διέλευση ιόντων K^+ αλλά όχι Cl^-). Τα ιόντα K^+ τείνουν να διαχυθούν μέσω της μεμβράνης από το πυκνότερο προς το αραιότερο διάλυμα. Η διαδικασία αυτή έχει σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση αρνητικού φορτίου στο πυκνότερο διάλυμα και θετικού φορτίου στο αραιότερο διάλυμα. Το αρνητικό φορτίο προκαλεί επιτάχυνση των κατιόντων από το αραιότερο διάλυμα και επιβράδυνση της διάχυσης. Τελικώς επιτυγχάνεται ισορροπία μεταξύ των διαφορετικών ταχυτήτων διάχυσης του K^+ . Έτσι το πυκνότερο διάλυμα θα βρίσκεται σε υψηλότερο ηλεκτρικό δυναμικό από το αραιότερο.

Η συνθήκη ισορροπίας επιβάλλει το ηλεκτροχημικό δυναμικό να είναι το ίδιο και για τα δύο διαλύματα.

Δυναμικό διαχύσεως

Αν θεωρήσουμε δυο διαλύματα διαφορετικών συγκεντρώσεων τα οποία διαχωρίζονται από μια περατή μεμβράνη (cellulose). Τότε λόγω της διάχυσης ανιόντα και κατιόντα θα κινούνται από την περιοχή της υψηλής συγκέντρωσης στην περιοχή της χαμηλής συγκέντρωσης. Τα κατιόντα και τα ανιόντα του ηλεκτρολύτη έχουν γενικά διαφορετικές ταχύτητες. Έτσι τα πιο ευκίνητα ιόντα διαχέονται πρώτα αρχικά και δημιουργούν μια διαφορά φορτίου. Η διαφορά αυτή έχει σαν αποτέλεσμα να επιβραδύνει τα ταχύτερα κινούμενα ιόντα και να επιταχύνει τα βραδύτερα κινούμενα ιόντα όπως προηγουμένως

Ο αριθμός μεταφοράς ιόντος είναι η συνεισφορά κάθε είδους ιόντων στο ολικό μεταφερόμενο ρεύμα ενώ η ευκινησία ιόντος είναι ο λόγος της απόλυτης ταχύτητας του ιόντος προς την ένταση του ηλεκτρικού πεδίου.

Οι αριθμοί μεταφοράς των κατιόντων u_+ και των ανιόντων u_- μπορούν να υπολογιστούν από τις ευκινησίες των ιόντων :

$$t_{\pm} = u_{\pm} / (u_+ + u_-) \quad 9.$$

Είναι εύκολο να δειχθεί ότι:

$$t_+ + t_- = 1 \quad 10.$$

Για ένα ηλεκτρολύτη με διαφορετικές συγκεντρώσεις c_1 και c_2 και ενεργότητες αλλά το ίδιο πρότυπο χημικό δυναμικό μ^0 το δυναμικό διαχύσεως είναι:

$$\Delta\phi_D = (t_- - t_+) \frac{RT}{vF} \ln \alpha_2 / \alpha_1 \quad 11.$$

Για την περίπτωση της ημιπερατής μεμβράνης $t_- = 0$ οπότε

$$\Delta\phi_D = \frac{RT}{nF} \ln \alpha_2 / \alpha_1 \quad 12.$$

Στην περίπτωση της περατής μεμβράνης ο λόγος των συγκεντρώσεων και συνεπώς το δυναμικό διάχυσης μεταβάλλεται με την πάροδο του χρόνου. Για να συσχετισθεί με τις αρχικές συγκεντρώσεις το δυναμικό πρέπει να μετρηθεί γρήγορα πριν επιτευχθεί η

ισορροπία. Σε αντίθεση με αυτό το δυναμικό μιας ημιπερατής μεμβράνης σχηματίζεται από διάχυση μόνο ενός τύπου ιόντων και παραμένει σταθερό κατά την διάρκεια μεγαλύτερης περιόδου. Το ρεύμα που διέρχεται από τα διαλύματα επίσης ασκεί επίδραση στο δυναμικό διάχυσης που μετρήθηκε. Μπορεί να παρατηρηθεί διαφορά μεγαλύτερη από 5 mV κατά την διάρκεια των μετρήσεων. Εάν μια μέτρηση διαφέρει κατά 5mV η τιμή αυτή πρέπει να απορριφθεί.

C(mol/l)	HCl	NaCl	KCl
0.001	0.9656	0.9659	0.9652
0.002	0.9521	0.9531	0.9520
0.005	0.9285	0.9296	0.9274
0.01	0.9043	0.9059	0.9022
0.02	0.8755	0.8767	0.8706
0.05	0.8304	0.8285	0.8182
0.1	0.7964	0.7858	0.7707
0.2	0.7667	0.7414	0.7200
0.5	0.7571	0.6885	0.6552
1.0	0.8090	0.6644	0.611

Πίνακας B12-1 Συντελεστές ενεργότητας για HCl.καί KCl.

B12.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

A)Παρασκευές διαλυμάτων διατήρησης (1L) .

0.1N HCl Σε ογκομετρική φιάλη των 1000 ml ρίξτε το περιεχόμενο μιας αμπούλας HCl και συμπληρώστε μέχρι τα 1000 ml με απεσταγμένο νερό.

0.01N HCl σε 1000 ml με αραιώση από το 0.1 N HCl

0.001N HCl σε 1000 ml αντίστοιχα από το διάλυμα 0.01N HCl..

1N NaCl σε 1000 ml

1N KCl σε 1000 ml

B)Παρασκευές διαλυμάτων εργασίας

1. Προσδιορισμός δυναμικού διάχυσης HCl μέσω ημιπερατής μεμβράνης. Απαιτούνται επίσης τα εξής διαλύματα εργασίας.

0.05N HCl και

0.02N HCl με αραιώση από το 0.1N HCl σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml.

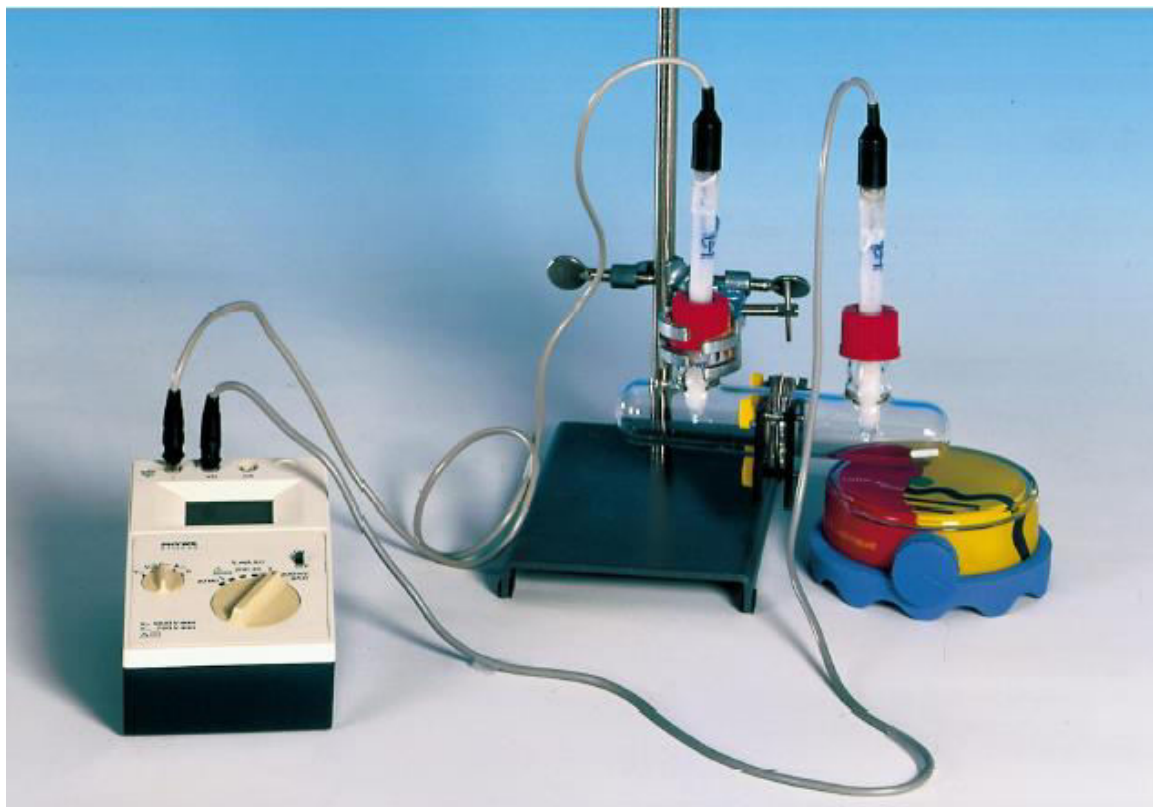
0.005N HCl και

0.002N HCl με αντίστοιχη αραιώση από το 0.01N HCl σε ογκομετρικές φιάλες των 100 ml.

2. Προσδιορισμός δυναμικού διάχυσης KCl μέσω εκλεκτικά περατής μεμβράνης
Απαιτούνται τα ακόλουθα διαλύματα:

$0.01\ N\ KCl$ Αραίωση του $1\ N\ KCl$ σε μια ογκομετρική φιάλη σε $100\ ml$.

$0.001\ N\ KCl$ Αραίωση του $0.01\ N\ KCl$ αντιστοίχως σε $100\ ml$.



Φωτογραφία B12.3.1 Πειραματική συσκευή

1. Δοχείο
2. Ηλεκτρόδιο μεταφοράς
3. Χρονόμετρο
4. Ψηφιακό πολύμετρο
5. Μπαταρία
6. Θερμόμετρο $-10...50^{\circ}C$
7. Ποτήρι $100\ ml$
8. Ογκομετρικές φιάλες των $100\ ml$ και $1000\ ml$
9. Ογκομετρικές πιπέτες των $10\ ml$, $50\ ml$, $100\ ml$
10. Βαθμολογημένη πιπέτα του $1\ ml$
11. Πουάρ
12. Πλαστικό μπουκάλι των $1000\ ml$

13. Υδροβολέας
14. Κύλινδρος
15. Χωνί
16. Κουτάλι
17. Γυάλινοι ράβδοι
18. Μembrάνη περατή για κατιόντα
19. Φύλλα Cellophane
20. KCl
21. NaCl
22. HCl, 0.1M
23. Απεσταγμένο νερό 1000 ml
24. Ζυγός

1 Προσδιορισμός δυναμικού διάχυσης HCl μέσω μεμβράνης cellophane.

Τεντώστε το φιλμ της cellophane πάνω από το άνοιγμα του δοχείου, τοποθετείστε το δεύτερο μισό στην κορυφή και πιέστε τις βίδες που περνούν μέσω του φιλμ. Στη συνέχεια βιδώστε τα δυο τμήματα μεταξύ τους. Γεμίστε τα δυο τμήματα του δοχείου μετρήσεων, όσο το δυνατόν συγχρόνως, με 90-100 ml περίπου από τα ξεχωριστά διαλύματα μετρήσεων με την βοήθεια ενός ποτηριού των 100 ml. Μετρήστε τα δυναμικά ασυμμετρίας των ηλεκτροδίων στον κύλινδρο με 1N KCl και λάβετε το υπόψη στους υπολογισμούς σας. Ξεπλύνετε τα ηλεκτρόδια με απεσταγμένο νερό και βυθίστε τα στα διαλύματα μετρήσεως για περίπου 15 sec και προσδιορίστε το δυναμικό διαχύσεως (μέση τιμή), χρησιμοποιώντας το ηλεκτρόδιο που είναι συνδεδεμένο με την γείωση του πολύμετρου για την χαμηλή συγκέντρωση. Επιστρέψτε τα ηλεκτρόδια στον κύλινδρο και ελέγξτε το δυναμικό ασυμμετρίας. Επαναλάβετε τη μέτρηση δύο φορές κατά διαστήματα 2 min. Μετρήστε την θερμοκρασία των διαλυμάτων. Όταν αλλάζετε την συγκέντρωση ξεπλύνετε καλά το δοχείο μετρήσεων με απεσταγμένο νερό. Η πρώτη σειρά μετρήσεων γίνεται με διαλύματα HCl. Η μία πλευρά περιέχει πάντοτε περίπου 100 ml διαλύματος 0.001 N HCl, και διαλύματα των ακόλουθων συγκεντρώσεων χρησιμοποιούνται από την άλλη πλευρά:

0.1 N, 0.05 N, 0.02 N, 0.01 N, 0.005 N, 0.002 N.

2. Προσδιορισμός δυναμικού διάχυσης KCl μέσω εκλεκτικά περατής μεμβράνης

Γεμίστε το δοχείο μετρήσεων χρησιμοποιώντας ακριβώς 90 ml από το διάλυμα 0.001 N KCl. Τοποθετείστε το μαγνητάκι στο τμήμα που περιέχει το διάλυμα 0.001 N KCl. Μετρήστε το δυναμικό ασυμμετρίας των ηλεκτροδίων στον κύλινδρο με το 1 N KCl και λάβετε το υπόψη στους υπολογισμούς. Το ηλεκτρόδιο που συνδέεται με τη γείωση τοποθετείται στο θάλαμο όπου υπάρχει το διάλυμα 0.01N KCl. Ξεπλύνετε τα ηλεκτρόδια με απεσταγμένο νερό στεγνώστε τα και μετρήστε το δυναμικό της μεμβράνης, αφήνοντας μερικά λεπτά το δυναμικό να ισορροπήσει. Προσθέστε μικρά ποσά διαλύματος 1 N KCl (π.χ. 5 φορές από 0.1 ml, 3 φορές από 0.2 ml, 5 φορές από 1 ml) στο τμήμα του δοχείου που περιέχει το μαγνητάκι και μετά 30 sec ανάδευσης μετρήστε το δυναμικό της μεμβράνης.

Πάντοτε διατηρείτε την μεμβράνη για τα κατιόντα σε απεσταγμένο νερό.

Κατά την διάρκεια των πειραμάτων, διατηρείστε τα ηλεκτρόδια αναφοράς του AgCl σε ένα κύλινδρο με διάλυμα 1N KCl, χωρίς τα προστατευτικά πώματα.

B12.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Από τα πειραματικά αποτελέσματα με την βοήθεια και του πίνακα 1 κάνετε τα διαγράμματα $\Delta\phi$ ως προς $\ln a_2/a_1$. Για την περίπτωση της ημιπερατής μεμβράνης χρησιμοποιείτε την διόρθωση της συγκέντρωσης $c_2 = [c_0 V_0 + c_x V_x] / V_0 + V_x$ όπου c_0 V_0 η αρχική συγκέντρωση και ο όγκος και c_x V_x η προστιθέμενη συγκέντρωση και ο όγκος του διαλύματος.

2. Από τις εξισώσεις 10 και 11 προκύπτει ότι $t_{\pm} = 1/2 \cdot [1 \pm A(vF/RT)]$ όπου A είναι η κλίση της ευθείας. Από την σχέση αυτή και την κλίση της ευθείας για το HCl προσδιορίστε τους αριθμούς μεταφοράς των ιόντων H και Cl. Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τις τιμές που υπολογίζονται από τις ευκινήσεις ιόντων της βιβλιογραφίας. Σχολιάστε τα αποτελέσματά σας.

3. Από την κλίση του διαγράμματος για το KCl βρείτε το δυναμικό διάχυσης για την ημιπερατή μεμβράνη και συγκρίνετε την με την θεωρητική τιμή που προβλέπει η εξίσωση 12. Το δυναμικό αυτό αναμένεται να είναι το ίδιο για κάθε ηλεκτρολύτη 1:1; Σχολιάστε.

4. Ποια είναι τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος.

5. Ποιές εφαρμογές του μοντέλου της ημιπερατής μεμβράνης μπορείτε να αναφέρετε; Τι είναι η ισορροπία Donnan;

6. Περιγράψτε την λειτουργία ενός πρότυπου στοιχείου Ag/AgCl. Γιατί χρησιμοποιείται KCl στις γέφυρες άλατος;

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΝΕΡΓΕΙΑΣ ΕΝΕΡΓΟΠΟΙΗΣΗΣ ΙΞΩΔΟΥΣ ΡΟΗΣ ΕΝΟΣ ΡΕΥΣΤΟΥ (ΙΞΩΔΟΜΕΤΡΙΑ)

B13.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Αποτελεί γενική ιδιότητα των ρευστών (υγρών και αερίων) να αντιδρούν στη μεταβολή διεύθυνσής τους με μία δύναμη ανάλογη τού ρυθμού μεταβολής της ταχύτητας ως προς την διεύθυνση. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ιξώδες* τού ρευστού. Στο παρόν πείραμα προσδιορίζεται το *ιξώδες* της γλυκερόλης για διαφορετικές θερμοκρασίες και η ενεργεία ενεργοποίησης της *ιξώδους* ροής από τις παραμέτρους της ευθείας προσαρμογής.

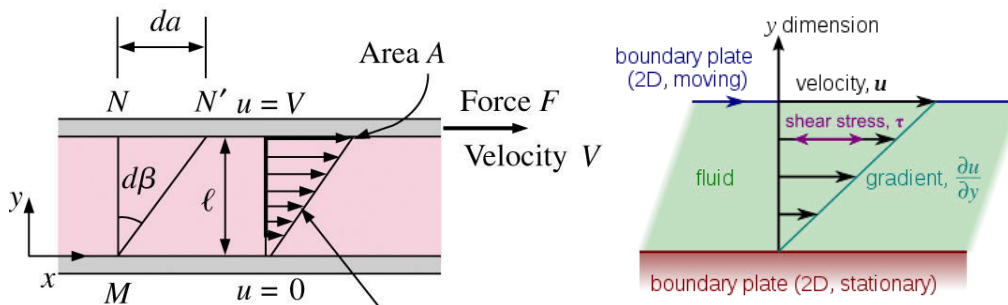
B13.2 ΘΕΩΡΙΑ

Ας θεωρήσουμε δύο παράλληλα επίπεδα επιφάνειας A και D με απόσταση μεταξύ τους μικρή σε σχέση με τις επιφάνειες A . Ας υποθέσουμε ότι η μια επιφάνεια κινείται με ταχύτητα v_0 σε μια διεύθυνση παράλληλη προς το επίπεδο (Σχημα B13.2.1) κάτω από ιδανικές συνθήκες, τότε η ροή υφίσταται μια τάση να διασπαστεί και εμφανίζεται μια διαβάθμιση τής ταχύτητας μεγέθους v_0/dD , κατά μήκος τού ρευστού. Το παράδειγμα αυτό είναι η απλούστερη εκδοχή της *ιξώδους* ή *νηματώδους ροής* ή *στρωτής* ροής (βλ. και παράρτημα σελ.Α17) όπου η αδράνεια τού ρευστού δεν επηρεάζει τον τρόπο της ροής του. Η προϋπόθεση αυτή επιτυγχάνεται εφ' όσον οι ταχύτητες ροής διατηρούνται χαμηλές. Στην περίπτωση της *νηματώδους ροής* ενός συστήματος με οριακές ακίνητες επιφάνειες όπως στο προηγούμενο παράδειγμα, οι επιφάνειες στοιχειώδους ροής θεωρούνται παράλληλα επίπεδα με τις πλάκες, χωρίς καμιά αλληλεπίδραση μάζας. Όταν οι ταχύτητες του ρευστού μεγαλώσουν τότε η ροή γίνεται *στροβιλώδης*, όπου η ροπή τού υγρού που ρέει μεταδίδεται στα εξωτερικά άκρα δημιουργώντας *στροβίλους* ή *δίνες*.

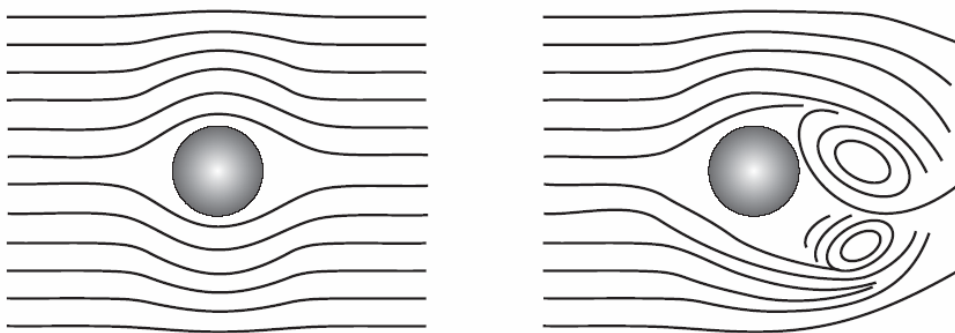
Στο παράδειγμα που χρησιμοποιήσαμε η δύναμη η οποία ανθίσταται στην κίνηση τού επιπέδου είναι ανάλογη της επιφάνειας και της βαθμίδας τής ταχύτητας v/d .

$$F = -\eta A \frac{dv}{dd} \quad 1.$$

Η σταθερά αναλογίας η ονομάζεται *συντελεστής ιξώδους τού ρευστού*. Ο συντελεστής *ιξώδους* εξαρτάται από την θερμοκρασία την πίεση και την σύσταση. Εφ' όσον ο συντελεστής *ιξώδους* παραμένει ανεξάρτητος της διαβάθμισης της ταχύτητας, το ρευστό καλείται *Νευτώνειο ρευστό*.



Σχημα B13.2.1 Διαβάθμιση ταχύτητας κατά τη νηματώδη ροή ενός ρευστού.



Σχήμα B13.2.2α)Ιδανική παράλληλη ή νηματώδης ή στρωτή ροή ενός υγρού β)Στροβιλώδης ή τυρβώδης ροή.

B13.2.1 Εκφράσεις και μονάδες τού ιξώδους

Στο σύστημα SI οι μονάδες του –δυναμικού- ιξώδους είναι N s m^{-2} ή Pa s ή $\text{kg m}^{-1}\text{s}$:

$$1 \text{ N s m}^{-2} = 1 \text{ Pa s} = 1 \text{ kg m}^{-1}\text{s}$$

Στο σύστημα CGS (στο οποίο οι βασικές μονάδες είναι cm,gr,sec) είναι το poise

$$1 \text{ poise} = 1 \text{ dyn s /cm}^2 = 1 \text{ g cm}^{-1}\text{s}^{-1} = 0,1 \text{ Pa s.}$$

$1 \text{ poise} = 1 \text{ dyn s /cm}^2 = \text{g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1}$. Στην πράξη χρησιμοποιούμε το **cP** centipoises (10^{-2} poise) και το **mP** (10^{-3} poise). Οι διαστάσεις του συντελεστή ιξώδους που προκύπτουν από την εξίσωση 1 είναι

$$F d/\Delta v = \text{g cm}^{-1} \text{ sec}^{-2} \text{ cm/cm}^2 \text{ cm sec}^{-1} = \text{g cm}^{-1} \text{ sec}^{-1} = 1 \text{ poise} = 1 \text{ P}$$

Το αντίστροφο τού συντελεστή ιξώδους λέγεται ρευστότητα (Φ) και η μονάδα του είναι ghe (poise^{-1}). Το πηλίκο τού συντελεστή ιξώδους προς την πυκνότητα ενός υγρού ονομάζεται *κινηματικό* ή *σχετικό* ιξώδες και έχει μονάδα μέτρησης το stokes. Στην περίπτωση τής πειραματικής συσκευής όπου το G μετρείται σε g και ο χρόνος t σε sec το ιξώδες η εκφράζεται σε cP. ($1 \text{ mPa sec} = 1 \text{ cP}$ (centi poise).

B13.2.2 Εξάρτηση τού συντελεστή ιξώδους από την θερμοκρασία

Πολλές θεωρίες έχουν προταθεί για την ερμηνεία του φαινομένου του ιξώδους των υγρών. Η προσέγγιση μας στηρίζεται στη χημική κινητική και ειδικότερα στην θεωρία του Eyring και των συνεργατών του 1930 [2]. Ας θεωρήσουμε δυο παράλληλα γειτονικά στρώματα σε νηματώδη ροή τα οποία απέχουν λ μεταξύ τους.. Οι θέσεις ισορροπίας των μορίων του υγρού απέχουν λ από την άλλη. Η ιξώδης ροή θεωρείται φαινόμενο μεταφοράς των μορίων σε διαδοχικές θέσεις ισορροπίας. Κάθε μεταφορά προϋποθέτει την υπέρβαση ενός φράγματος ενέργειας ΔE_v και η συχνότητα ν που συμβαίνει αυτό σχετίζεται με την θερμική ενέργεια ως εξής:

$$\nu = kT/h \quad 2.$$

όπου k σταθερά Boltzmann, h η σταθερά Plank. Ο συντελεστής ιξώδους δίνεται από τη σχέση:

$$\eta = \frac{NkT}{\nu} \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 \exp \frac{\Delta E_{\nu}}{kT} \quad 3.$$

Εφ' όσον N είναι η συγκέντρωση των μορίων $N=N_0/V_m$, V_m ο γραμμομοριακός όγκος γίνεται :

$$\eta = nh \left(\frac{\lambda'}{\lambda} \right)^2 \exp \frac{\Delta E_{\nu}}{kT} \quad 4.$$

Η εμπειρική εξίσωση που προκύπτει είναι η 5. Για τα περισσότερα υγρά η ελάττωση αυτή εκφράζεται από την εξίσωση Arrhenius–Guzman:

$$\eta = A \exp \frac{B}{RT} \quad \text{ή} \quad \ln \eta = \ln A + \frac{B}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad 5.$$

Στην εξίσωση αυτή T είναι η απόλυτη θερμοκρασία, A είναι ο προεκθετικός παράγοντας $B = \Delta E_{\nu} / R$ σταθερές εξαρτώμενες από την φύση του υγρού. Ο συντελεστής η ενός υγρού γενικά ελαττώνεται με την αύξηση της θερμοκρασίας. Η σταθερά B έχει διαστάσεις έργου και αντιστοιχεί με την *Ενέργεια η την μεταβολή τής ενέργειας ενεργοποίησης της Ιξώδους ροής*.

Η ενέργεια ενεργοποίησης νηματώδους ροής μπορεί να συσχετιστεί με την ενθαλπία εξάτμισης αφού η ενθαλπία εξάτμισης είναι η ενέργεια που δίνεται σε ένα γραμμομόριο ουσίας για να μεταβεί πλήρως στην αέρια φάση. Από την άλλη πλευρά η ενέργεια ενεργοποίησης ιξώδους ροής είναι η ενέργεια μετάβασης ενός γραμμομορίου από μια κατάσταση ψευδοισορροπίας σε μια άλλη. Η διαδικασία αυτή μπορεί να συμβεί μόνο με τη βοήθεια της διάσπασης ενός κλάσματος διαμοριακών δυνάμεων. Ο λόγος $\Delta E_{\nu} / \Delta H_{\text{vap}}$ δείχνει αυτό το κλάσμα.

B13.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΣΥΣΚΕΥΗ

Μεταξύ των μεθόδων που χρησιμοποιούνται για την μέτρηση του ιξώδους η μέθοδος του *ιξωδομέτρου Ostwald* η οποία χρησιμοποιείται για λεπτόρρευστα υγρά περιγράφεται αναλυτικά στην επόμενη άσκηση.

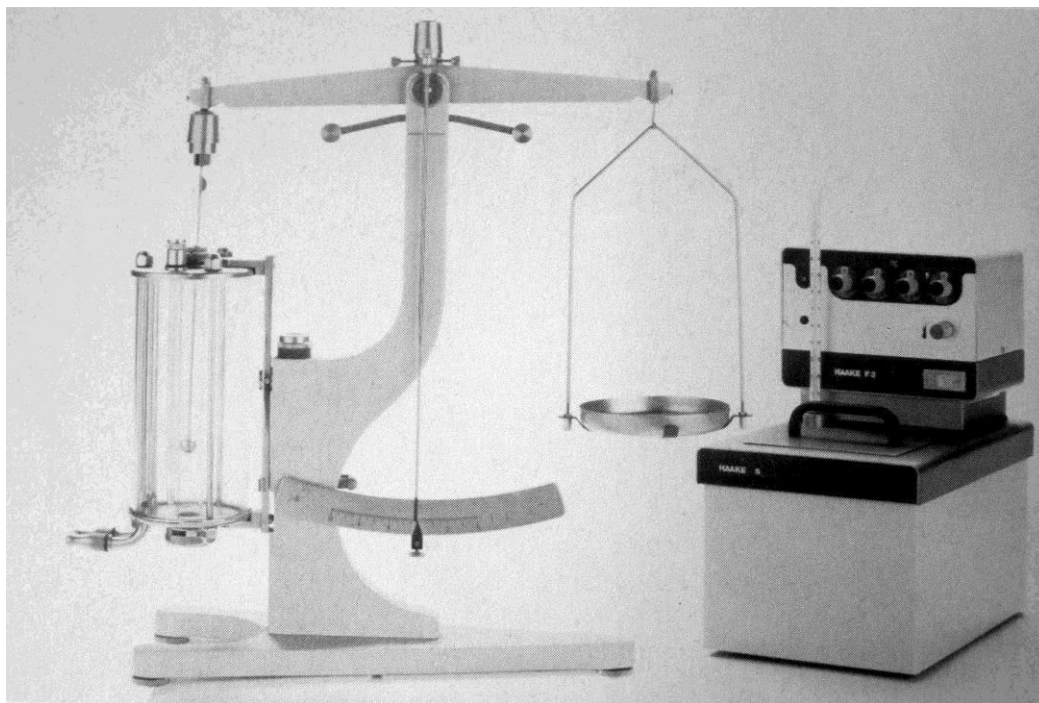
Η *μέθοδος πτώσης σφαίρας* χρησιμοποιείται για σχετικά πυκνόρρευστα υγρά στηρίζεται στην μέτρηση του χρόνου που απαιτείται ώστε να διανυθεί μια διαδρομή μέσα σε ένα σωλήνα με υγρό. Η αρχή της μεθόδου στηρίζεται στον τύπο του Stokes:

$$v_l = \frac{2}{9} \frac{(d - d')r^2 g}{\eta} \quad 4.$$

Ο τύπος αυτός αναφέρεται στην οριακή ταχύτητα που αποκτά σφαιρικό σώμα πυκνότητας και ακτίνας όταν πέφτει ελεύθερα και κατακόρυφα σε υγρό πυκνότητας d' και ιξώδους η . Τροποποίηση τής μεθόδου αποτελεί το *ιξωδόμετρο Hoppler* στο οποίο η σφαίρα πέφτει σε ένα κεκλιμένο σωλήνα.

Ο ζυγός μέτρησης ιξώδους που χρησιμοποιείται στο πείραμα, είναι άλλη μια παραλλαγή του ιξωδομέτρου Hoppler. Η μέθοδος συσχετίζει το ιξώδες του δείγματος,

που βρίσκεται στο σωλήνα, με το χρόνο που απαιτείται για να διασχίσει μια σταθερή απόσταση μια σφαίρα η οποία έλκεται με μία ορισμένη δύναμη.



Σχήμα B13.3.1 Πειραματική συσκευή

Η συσκευή αποτελείται από ένα ζυγό δύο βραχιόνων (βλ. σχήμα B13.3.1). Από τον αριστερό βραχίονα κρεμείται η ράβδος με την σφαίρα ενώ από την άλλη πλευρά το δοχείο εξισορρόπησης των σταθμών. Ο σωλήνας μέτρησης φέρει περίβλημα στο οποίο κυκλοφορεί νερό προκειμένου να επιτυγχάνεται έλεγχος της θερμοκρασίας του δείγματος. Η κίνηση της σφαίρας μεταφέρεται στην κλίμακα από τον δείκτη. Η οριζόντια θέση της συσκευής βεβαιώνεται με ένα μικρό αλφάδι στο οποίο η φυσαλίδα πρέπει να περιέχεται στον κυκλικό πλαίσιο.

Η δύναμη τού βάρους των σταθμών στον βραχίονα μεταφέρεται στην σφαίρα και την αναγκάζει να κινηθεί προς τα πάνω. Το δείγμα που είναι τοποθετημένο στον σωλήνα μέτρησης ρέει στο διάκενο μεταξύ της σφαίρας και των τοιχωμάτων τού σωλήνα. Ο άξονας τού σωλήνα είναι ελαφρώς επικλινής ως προς τον άξονα του δοχείου που τοποθετείται το δείγμα όπως και στο ιξωδόμετρο Hoppler.

Στοιχεία των σφαιρών που χρησιμοποιούνται

Σφαίρα	No 1	No 2	No 3
Διάμετρος (mm) προσέγγιση	15,81	12,25	12,0
Συντελεστής F	0,01	3.1	100
Μήκος διαδρομής S (mm)	75	60	50

Περιοχή μετρούμενου ιξώδους(mPa s) 0,5-1500 50-15 10⁴ 3 10⁴-9 10⁷

B13.3.2 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

Το σύστημα θερμοστατείται για 20 min στην θερμοκρασία πού θα γίνει η μέτρηση. Η θερμοκρασία καθορίζεται στον θερμοστάτη και ελέγχεται με το θερμόμετρο.

Στη συνέχεια καθορίζεται η θέση τού δείκτη για την συγκεκριμένη σφαίρα που χρησιμοποιείται. Αφού θερμοστατηθεί το υγρό τοποθετούνται τα βάρη στον δίσκο, ώστε ο δείκτης να ισορροπεί στο μέσον της κλίμακας τής διαδρομής. Κατόπιν ο δείκτης εκτρέπεται από την θέση ισορροπίας και κρατείται μεταξύ των δύο χαραγών πού βρίσκονται στην αρχή τής κλίμακας δεξιά. Προστίθεται ένα επί πλέον βάρος και κρατείται σε ηρεμία για λίγο ώστε να μην υπάρχουν αναταράξεις.

Ο δείκτης κατόπιν αφήνεται ελεύθερος και χρονομετρείται το διάστημα πού απαιτείται για να διανύσει η σφαίρα τη διαδρομή από το σημείο 0 τής κλίμακας έως το προκαθορισμένο σημείο. Η μέτρηση επαναλαμβάνεται επί 3 φορές και λαμβάνεται ο μέσος όρος (t).

Οι σφαίρες με μεγαλύτερη διάμετρο χρησιμοποιούνται για υγρά με μικρό ιξώδες και αντίστροφα. Η ελάχιστη μέτρηση χρόνου είναι 10-360 sec. Βάρη από 5-500 g.

Οι μετρήσεις επαναλαμβάνονται πέντε φορές μεταβάλλοντας την θερμοκρασία ανά 3⁰ κάθε φορά. Κατά την διάρκεια της αναμονής εξισορροπούμε την ζυγαριά .

B13.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1.Χρησιμοποιώντας την σχέση 5 βρείτε την τιμή του ιξώδους αν F ο συντελεστής σφαίρας πού χρησιμοποιήθηκε , G το επί πλέον βάρος των σταθμών που προστέθηκε στο δίσκο, t ο χρόνος που διανύθηκε η διαδρομή S (μέσος όρος των μετρήσεων)

$$\eta = F G t \quad 5.$$

Όταν το G μετρείται σε g και ο χρόνος t σε sec το ιξώδες η εκφράζεται σε mPa sec όπου 1mPa sec =1cP(centi poise). Υπολογίστε την τυπική απόκλιση των μετρήσεων σας.

2.Κάνετε το διάγραμμα $\ln \eta$ ως προς $1/T$ και υπολογίστε την ενέργεια ενεργοποίησης της ιξώδους ροής. Αποτυπώστε τα σφάλματα στους άξονες και υπολογίστε το σφάλμα της κλίσης σας με την μέθοδο των οριακών κλίσεων, Διαδώστε το σφάλμα στο τελικό αποτέλεσμα. Συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

3.Συγκρίνετε το αποτέλεσμα σας με τις τιμές της βιβλιογραφίας. Ποια είναι τα συστηματικά σφάλματα του πειράματος.

4.Πως μεταβάλλεται ο συντελεστής ιξώδους με την θερμοκρασία στα αέρια. Συγκρίνετε και αιτιολογήστε.

5.Δείξτε την εξίσωση 4.

Πινάκας 1:

Δεδομένα για το ιξώδες του νερού ,της αιθανόλης, και του διαιθυλαιθερα σε διαφορετικές θερμοκρασίες[4].

Θερμοκρασία T (⁰ C)	η (cP)	Tempera ture (⁰ C)	η (cP)	Tempera ture (⁰ C)	
20	1.002	0	1.773	-20	0.362
30	0.7975	10	1.466	0	0.2842
40	0.6529	20	1.200	20	0.2332

50	0.5468	30	1.003	25	0.222
60	0.4665	40	0.834	40	0.197
70	0.4042	50	0.702	60	0.166
80	0.3547	60	0.592	80	0.140
90	0.3147	70	0.504	100	0.118

6A) Σχολιάστε τον πίνακα σε σχέση με τις τιμές κάθε υγρού. Εξηγήστε για ποιο λόγο το ιξώδες του αιθανόλης είναι υψηλότερο από το αντίστοιχο του νερού και του διαιθυλεθερα πολύ χαμηλότερο από τους δυο.

6B) Χρησιμοποιώντας την εξίσωση 5 και το σχετικό διάγραμμα προσδιορίστε την ενέργεια ενεργοποίησης για κάθε υγρό. Συγκρίνετε την ενεργία ενεργοποίησης ιξώδους ροής με την μέση κινητική ενεργία ($E=3/2RT$). Σχολιάστε τα αποτελέσματά σας.

B13.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Bettelheim *Experimental physical chemistry Saunders College Philadelphia 1971*
2. Eyring *J Chem. Phys* **5**, 726, 1937 και 4,1936, 283
3. Barrow *Physical Chemistry* 3 ed, McGraw Hill, 1973, 536-537
4. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*.

ΠΡΟΣΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΜΟΡΙΑΚΟΥ ΒΑΡΟΥΣ ΠΟΛΥΜΕΡΟΥΣ

B14.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Για τον ακριβή προσδιορισμό πολύ υψηλών μοριακών βαρών χρησιμοποιούνται τεχνικές όπως η οσμωμετρία, η σκέδαση φωτός, η χρωματογραφία αποκλεισμού προσδιορίζοντας είτε το M_B αριθμητικό είτε το M_B κατά βάρος. Μια απλούστερη και συντομότερη τεχνική η ιξωδομετρία, χρησιμοποιείται επίσης όπου από μετρήσεις ιξώδους αραιών διαλυμάτων προσδιορίζεται το εσωτερικό ιξώδες ενός μεγαλομορίου και στη συνέχεια το ιξωδομετρικό M_B .

B14.2 ΘΕΩΡΙΑ

Τα *μακρομόρια* ή *πολυμερή* είναι πολύ μεγάλα μόρια με εύρος μοριακού βάρους από 10^3 έως 10^6 g/mol. Σχεδόν όλα είναι οργανικά μόρια και αποτελούνται από επανάληψη της ίδιας δομικής μονάδας (μονομερές). Ο αριθμός των μονομερών που αποτελούν μια αλυσίδα ονομάζεται βαθμός πολυμερισμού. Παραδείγματα μακρομορίων που υπάρχουν στην φύση είναι το άμυλο και η κυτταρίνη καθώς και το καουτσούκ Ένα πολυμερές μπορεί να αποτελείται από μόρια του ίδιου μοριακού βάρους ή - συνήθως- από μόρια διαφορετικού μοριακού βάρους, διαφορετικού μήκους αλυσίδων και διαφορετικού βαθμού πολυμερισμού (*πολυδιασπορά μοριακού βάρους*). Δείγματα κατά προσέγγιση ενός μόνου μοριακού βάρους παρασκευάζονται μετά από κλασματοποίηση σε στήλες χρωματογραφίας, με βάση τη διαλυτότητα τους σε διαφορετικά μίγματα διαλυτών. Οι ιδιότητες των συνθετικά παρασκευαζόμενων πολυμερών εξαρτώνται από τα χαρακτηριστικά τους όπως το μήκος της αλυσίδας, ο βαθμός διακλαδώσεων, το μοριακό βάρος, καθώς επίσης και η κατανομή των μοριακών βαρών.

Το παρόν πείραμα ασχολείται με την πολυβινυλαλκοόλη $-(\text{-CH}_2\text{-CHOH-})_n\text{-}$ ένα γραμμικό πολυμερές (PVA) που προκύπτει από υδρόλυση του οξικού πολυβινυλίου (PVAc), το οποίο παρασκευάζεται συνθετικά με πολυμερισμό του μονομερούς βινυλίου. Σαν πολυμερές είναι γραμμικό και διαλυτό στο νερό, μια ιδιότητα σπάνια για τα συνθετικά πολυμερή. Στην ιδιότητα αυτή στηρίζονται κάποιες εμπορικές χρήσεις της (πχ ως παχυντή, ή αφριστικού παράγοντα στα απορρυπαντικά).

Το κλάσμα του ιξώδους πολυμερούς η ως προς το ιξώδες του καθαρού διαλύτη η_0 σχετίζεται προς το κλάσμα όγκου της διαλυμένης ουσίας (πολυμερούς) ως προς το συνολικό όγκο του διαλύματος. (Einstein 1906). Εάν η γεωμετρία του μορίου είναι σφαιρική τότε ισχύει η εξίσωση:

$$\eta_{sp} = \frac{\eta - \eta_0}{\eta_0} = \frac{5}{2} \frac{\nu}{V} \quad 1.$$

όπου η το ιξώδες του διαλύματος η_0 το ιξώδες του διαλύτη, V ο συνολικός όγκος του διαλύματος, ενώ ν είναι ο όγκος που καταλαμβάνεται από το σύνολο των σφαιριδίων. Το μέγεθος $(\eta - \eta_0 / \eta_0)$ του αριστερού μέρους της εξίσωσης 1, ονομάζεται *ειδικό ιξώδες* $[\eta_{sp}]$ – είναι αδιάστατο μέγεθος και θετική ποσότητα πάντα αφού $\eta > \eta_0$ - και είναι

αθροιστική ιδιότητα, εφ' όσον εξαρτάται από τη συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας στο διάλυμα. Ο αριθμητικός συντελεστής της εξίσωσης 5/2 ισχύει για σφαιρικά μόρια. Για διάλυμα που περιέχει N σφαιρικά μόρια πολυμερούς ακτίνας r , ο όγκος ενός σφαιρικού μορίου είναι $v = 4\pi r^3/3$. Εάν η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας c (σε g ανά ml), η μάζα m ενός μορίου m , ενώ N_A ο αριθμός Avogadro ($c = N_A m/V$) η εξίσωση 1 γίνεται:

$$\eta_{sp} = \frac{10\pi r^3 c}{3m} \quad 2.$$

Από την εξίσωση 2 φαίνεται η αθροιστική φύση του ειδικού ιξώδους αφού το η_{sp} εξαρτάται από τη συγκέντρωση.

Το εσωτερικό ιξώδες $[\eta]$ (Staudinger) ορίζεται ως ο λόγος του ειδικού ιξώδους προς την συγκέντρωση κατά βάρος της διαλυμένης ουσίας στο όριο της μηδενικής συγκέντρωσης:

$$[\eta] \equiv \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta_{sp}}{c} = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{1}{c} \ln \frac{\eta}{\eta_0} \right) = \frac{10\pi r^3}{3m} \text{ για } c \rightarrow 0 (cm^3 g^{-1}) \quad 3.$$

Το όριο της μηδενικής συγκέντρωσης απαιτείται για να οριστεί η ιδιότητα του ιξώδους που οφείλεται *μόνο* στη διαλυμένη ουσία, είναι δηλαδή ανεξάρτητη από τη συγκέντρωση. Η σχέση του *ανηγμένου ιξώδους* η_{sp}/c ως προς τη συγκέντρωση ακολουθεί την εξίσωση:

$$\frac{\eta_{sp}}{c} = [\eta] + k[\eta]^2 c + k'c^2 \quad 4.$$

Όπου η k είναι γνωστή σταθερά Huggins, η οποία έχει τιμή 2 για συμπαγή σφαίρα ενώ 0.35 για εύκαμπτο μόριο σε καλό διαλύτη. Οι υψηλότεροι όροι της 4 συνήθως παραλείπονται. Από την εξίσωση αυτή φαίνεται ότι το πηλίκιο η_{sp}/c δεν είναι αθροιστική ιδιότητα, αλλά χαρακτηριστικό του πολυμερούς $10\pi r^3/3m$. Το εσωτερικό ιξώδες έχει διαστάσεις $cm^3 g^{-1}$ είναι μέγεθος ανάλογο προς τον γραμμομοριακό όγκο. Επειδή τόσο το η_{sp} όσο και το c είναι πειραματικές ποσότητες η εξίσωση 4 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βρούμε το $[\eta]$ στο όριο της μηδενικής συγκέντρωσης.

Το διάγραμμα $[1/c \ln(\eta/\eta_0)]$ δείχνει μικρή αρνητική κλίση ενώ το διάγραμμα η_{sp}/c ως προς c δείχνει μεγαλύτερη θετική κλίση ως προς τον άξονα των x . Για προσεκτικές μετρήσεις πρέπει να σχεδιάζονται και οι δύο ευθείες μαζί και να προεκτείνονται έως το σημείο $x=0$.

$$\frac{n}{n_0} = 1 + 6,32 * 10^{21} * r^3 * c \quad 5.$$

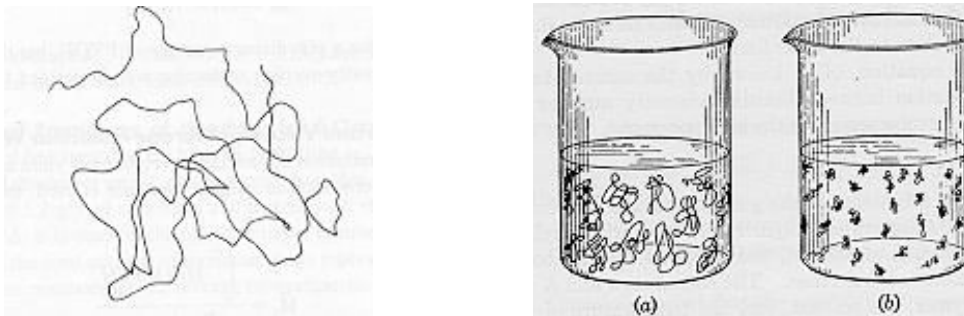
Εάν η ακτίνα του μορίου είναι γνωστή, η εξίσωση 3 μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να βρεθεί η μάζα m ενός μορίου του πολυμερούς από το $[\eta]$. Επί πλέον αν το μοριακό

βάρος του πολυμερούς διαιρεθεί δια m , προκύπτει ο αριθμός Avoradro. Αντίστροφα εφ' όσον είναι γνωστή η μάζα m τότε μέσω $[\eta]$ προκύπτει η ακτίνα του διαλυμένου πολυμερούς. Συνεπώς όταν γνωρίζουμε το m μπορούμε να βρούμε την ακτίνα του μορίου από το εσωτερικό ιξώδες. Ακολουθώντας το συλλογισμό αυτό ο Einstein προσδιόρισε μια ικανοποιητική τιμή για τον αριθμό Avoradro όσο και τη μοριακή ακτίνα υδατανθράκων. Αρκετές άλλες πειραματικές μέθοδοι μετρούν τη σταθερά του Avoradro.

Οι μετρήσεις του εσωτερικού ιξώδους εφαρμόζονται στην περίπτωση των υψηλού Μοριακού βάρους πολυμερών για να προσδιορίσουν το Μοριακό βάρος είτε τη σφαιρική ακτίνα. Η *δραστική* ή *υδροδυναμική* ακτίνα, που εμφανίζεται στην εξίσωση 4 είναι προσεγγιστική αφού το μόριο του πολυμερούς δεν είναι απόλυτα σφαιρικό και επί πλέον συνδέεται με πολλά μόρια διαλύτη. Η δραστική ακτίνα για ένα δεδομένο πολυμερές διαφέρει από διαλύτη σε διαλύτη, αφού εξαρτάται από το τι σχήμα παίρνει το μόριο μέσα στο διαλύτη, πόσα μόρια προσκολλώνται στην επιφάνειά του ή διαπερνούν τον όγκο του και εισβάλλουν στον όγκο του μορίου διογκώνοντας το. Οι αποκλίσεις από τη σφαιρική γεωμετρία επηρεάζουν τη σταθερά αναλογίας 5/2. Η σταθερά αυτή μπορεί να υπολογιστεί με ακρίβεια όταν γνωρίζουμε *ακριβώς* το σχήμα του επιδιαλυτωμένου μορίου επίμηκες, πεπλατυσμένο κλπ

Ένα σοβαρότερο πρόβλημα προκύπτει από το γεγονός της πολυδιασποράς του Μοριακού βάρους. Ο βαθμός πολυμερισμού εξαρτάται από τις συνθήκες σύνθεσης του πολυμερούς και έτσι το Μοριακό βάρος που προκύπτει είναι μέσος όρος. Θεωρητικά ένα πολυδισπαρμένο πολυμερές μπορεί να κλασματωθεί σε στήλες και να δώσει μια κατανομή MB στενότερη όμως αυτό είναι πολλές φορές κοπιαστικό και δύσκολο. Μετρήσεις λοιπόν του εσωτερικού ιξώδους μπορεί να μας δώσουν μια γρήγορη εκτίμηση για το εύρος του μοριακού βάρους και το μήκος της αλυσίδας.

Για την εφαρμογή της εξίσωσης 3 σε πολυδισπαρμένο πολυμερές πρέπει να χρησιμοποιηθεί μια στατιστική μέση τιμή ακτίνας του μορίου. Μολονότι η προσθήκη των μονομερών γίνεται γραμμικά-έτσι ώστε να μην υπάρχουν διακλαδώσεις- το μόριο αναδιπλώνεται ώστε το σχήμα του στο χώρο είναι περίπου σφαιρικού (αναπαριστάνεται σαν μια χαλαρά μπερδεμένη κλωστή) βλ. σχήμα 14.1. Η δομή αυτή βέβαια δεν παραμένει στατική αλλά περνά από πολλές διαμορφώσεις. Γι αυτό ορίζουμε τη στατιστική ακτίνα της *ελικοειδούς τροχιάς* σε μια μέση τιμή χρόνου όπου η χαρακτηριστική αυτή ιδιότητα εκφράζεται ως $r_g = (I/m)^{1/2}$.



Σχήμα 14.2.1 Διαμόρφωση μορίου πολυμερούς στο χώρο και συμπεριφορά μορίων πολυμερούς α) σε διαλύτη πλούσιο σε αλληλεπιδράσεις β) σε διαλύτη φτωχό σε αλληλεπιδράσεις .

Όπου $I = \sum_i m_i r_i^2$ η ροπή αδρανείας, το οποίο είναι το άθροισμα όλων των σημειακών μαζών των μορίων και r_i είναι η απόσταση του νιοστού ατόμου ($v=j$). Μπορούμε να υπολογίσουμε το I , μόνο αν δεχτούμε κάποιο στατικό –δομικό μοντέλο για το πολυμερές. Αν αντικαταστήσουμε το στην εξίσωση 3 προκύπτει όπου M το μοριακό βάρος.

$$[\eta] = \frac{N_A 10\pi r_g^3}{3M} \quad 5.$$

Εάν τώρα θεωρήσουμε ότι ένα μόριο του γραμμικού πολυμερούς αποτελείται από N εύκαμπτα μονομερή δηλαδή τα άτομα μπορούν να περιστρέφονται ελεύθερα ως προς τον άξονα του δεσμού C-C. Επειδή οι διαμορφώσεις γύρω από τον δεσμό C-C είναι ανεξάρτητες μεταξύ τους μπορεί να δειχθεί από την εφαρμογή της στατιστικής μηχανικής [5] ότι η $r_g \propto N^{1/2}$ ακτίνα είναι ανάλογη της τετραγωνικής ρίζας του αριθμού των δεσμών. Έτσι έχουμε:

$$[\eta] = k' M^{1/2} \quad 6.$$

όπου k' είναι μια σταθερά αναλογίας που περιέχει τον παράγοντα μετατροπής μεταξύ του Μοριακού βάρους M και του εσωτερικού ιξώδους $[\eta]$. Η εξίσωση αυτή ισχύει για την περίπτωση κάποιων μονοδιασπαρμένων πολυμερών αλλά πολύ περισσότερο πολυμερή αποκλίνουν από τη συμπεριφορά αυτή. Οι λόγοι των αποκλίσεων έχουν να κάνουν με τη φύση της διάλυσης και τις επιδράσεις του πολυμερούς με το διαλύτη. Έτσι το πολυμερές σε ένα καλό διαλύτη υφίσταται είσοδο των μορίων διαλύτη, και μεγιστοποιεί τη διάλυση κάνοντας το πολυμερές να επεκταθεί στο χώρο. Αντίθετα σε διαλύτη φτωχό σε αλληλεπιδράσεις, όπου οι επιδράσεις μεταξύ των τμημάτων του πολυμερούς ευνοούνται περισσότερο ενεργειακά από τις επιδράσεις πολυμερούς-διαλύτη, το μόριο συρρικνώνεται και η περαιτέρω επαφή με το διαλύτη ελαχιστοποιείται. Όπως αναμένεται η διαλυτότητα του πολυμερούς είναι μεγαλύτερη σε καλό παρά σε φτωχό διαλύτη. Μια άλλη παράμετρος που έχει αγνοηθεί είναι ο αποκλειόμενος όγκος. Αυτός είναι ο όγκος ο οποίος αποκλείεται από την ελεύθερη κίνηση των κομματιών του πολυμερούς. Ο όγκος αυτός αποκλείεται διότι κατά τη

διάρκεια της κίνησης και εμποδίζονται επειδή βρίσκονται πολύ κοντά στην Μια πολύ γενικότερη σχέση είναι η Mark-Houwink. Έτσι αντί για την σχέση 7 έχουμε:

$$[\eta] = K M^a \quad 8.$$

όπου K και a είναι εμπειρικές παράμετροι χαρακτηριστικές τόσο για το πολυμερές, όσο για τον διαλύτη και τη θερμοκρασία. Ο εκθέτης a διαφέρει από 0,5 έως 0,8. Οι παράμετροι της εξίσωσης λαμβάνονται από διαγράμματα λογάριθμου –λογαρίθμου για σειρά πολυμερών μονοδιασπαρμένων. Συμφωνία για τις τιμές κάποιες φορές είναι μικρή όπως διαπιστώνεται από τις τιμές του πίνακα 1.

Οι Flory και Leutner [1] συσχέτισαν το μοριακό βάρος όπως προσδιορίστηκε με μετρήσεις οσμωμετρίας και το εσωτερικού ιξώδες με μια εξίσωση για υδατικά διαλύματα PVA και για 25 °C ($[\eta]$ σε $cm^3 g^{-1}$):

$$\begin{aligned} [\eta] &= 2.0 \cdot 10^{-4} M^{0.76} \\ M &= 7.6 \cdot 10^4 [\eta]^{1.32} \end{aligned} \quad 9.$$

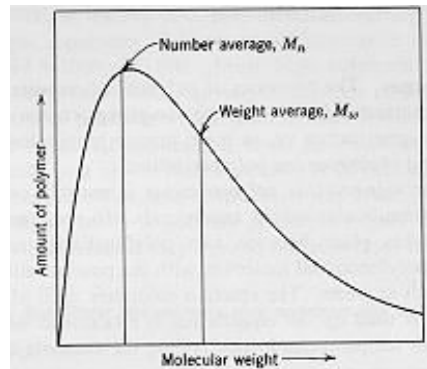
Η εξίσωση αυτή εφαρμόζεται και στην περίπτωση που έχουμε πολυμερές με πολυδιασπορά αλλά στην περίπτωση αυτή M είναι το Μέσο μοριακό βάρος όπως προσδιορίζεται παρακάτω.

Μοριακό βάρος πολυμερούς : Μέση τιμή κατ' αριθμό ,κατά βάρος και ιξωδομετρικά.

Το μοριακό βάρος ενός πολυμερούς με πολυδιασπορά είναι μια μέση τιμή η οποία εξαρτάται από την μέθοδο προσδιορισμού. Όταν χρησιμοποιείται μια μέθοδος που στηρίζεται στις αθροιστικές ιδιότητες όπως η οσμωμετρία, το αποτέλεσμα είναι η μέση αριθμητική τιμή μοριακού βάρους (\bar{M}_n). Αυτό εξηγείται από το γεγονός ότι οι αθροιστικές ιδιότητες εξαρτώνται μόνο από τον αριθμό των μορίων που βρίσκονται στην μονάδα του όγκου και όχι από το μέγεθος ή το σχήμα τους.

$$\bar{M}_n = \frac{\int_0^{\infty} MP(P)M_sM}{\int_0^{\infty} P(M)dM} \quad 10.$$

όπου $P(M)$ είναι η συνάρτηση κατανομής του μοριακού βάρους , έτσι $P(M)dM$ είναι ανάλογη προς τον αριθμό των μορίων που έχουν μοριακά βάρη μεταξύ $M+dM$. Η σκέδαση του φωτός που προκαλείται από διαλύματα πολυμερών δίνει μέση τιμή μοριακού βάρους ως προς βάρος (\bar{M}_w).



Σχήμα 14.2.2 Κατανομή μοριακών βαρών ενός τυπικού πολυμερούς.

Το μοριακό βάρος που παίρνουμε από μετρήσεις εσωτερικού ιζώδους είναι διαφορετικού είδους μέση τιμή. Ονομάζεται μέσο ιξωδομετρικό μοριακό βάρος \bar{M}_v και δίνεται από τον τύπο:

$$(\bar{M}_v)^a = \frac{\int_0^{\infty} M^{1+a} P(M) dM}{\int_0^{\infty} P(M) dM} \quad 11.$$

Για μονοδιασπαρμένο πολυμερές $\bar{M}_n = \bar{M}_v = \bar{M}$. Για πολυμερές με διαφορετικά είδη αλυσίδας τα δύο αυτά μοριακά βάρη δεν είναι ίσα αλλά μπορούν να συσχετιστούν μεταξύ τους με την συνάρτηση κατανομής $P(M)dM$ και την παράμετρο a . Όταν αναπτύξουμε την συνάρτηση και αντικαταστήσουμε το a με 0.76 παίρνουμε τελικά την σχέση $\bar{M}_v = 1,89\bar{M}_n$ ενώ αν $a=0.5$ ή 0.6 δίνει 1.77 ή 1.81.

Μεταξύ των \bar{M}_v και \bar{M}_n και υπάρχει η σχέση

$$\frac{\bar{M}_v}{\bar{M}_n} = [(1+a)\Gamma(1+a)]^{1/a} \quad 12.$$

Αν αντικαταστήσουμε το a με 0.76 παίρνουμε τελικά την σχέση $\bar{M}_v = 1,89\bar{M}_n$ ενώ αν $a=0.5$ ή 0.6 δίνει 1.77 ή 1.81.

B14.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ιξωδόμετρο Ostwald

Για την έννοια τού συντελεστή ιζώδους ενός ρευστού βλέπε και το προηγούμενο πείραμα. Για ουσιαστικά ασυμπίεστα ρευστά όπως είναι τα υγρά αυτή η ροή εκφράζεται από τον νόμο τού Poiseuille;

$$\frac{dV}{dt} = \frac{\pi r^4 (p_1 - p_2)}{8 \eta L} \quad 14.$$

όπου dV/dt είναι ο ρυθμός τής ροής τού υγρού δια μέσου τού κυλινδρικού σωλήνα ακτίνας r και μήκους L και η ο συντελεστής ιξώδους τού υγρού και p_1-p_2 η διαφορά στην πίεση στο άνω και κάτω άκρο τού σωλήνα. Αφού η διαφορά των πιέσεων p_1-p_2 είναι ανάλογη προς την πυκνότητα ρ για ένα ορισμένο όγκο υγρού θα ισχύει:

$$\frac{\eta}{\rho} = Bt \quad 15.$$

όπου είναι ο χρόνος πού απαιτείται για τον άνω μηνίσκο τού υγρού από την χαραγή α στην β και B είναι η σταθερά τού οργάνου η οποία πρέπει να προσδιορίζεται κατόπιν βαθμονόμησης με κάποιο υγρό γνωστού ιξώδους όπως το νερό. Για υψηλής ακρίβειας εργασίες θα πρέπει να γίνεται η ακόλουθη διόρθωση η οποία συμπεριλαμβάνει ένα κινητικό παράγοντα (σφάλμα περίπου 1% αμελητέο για την ακρίβεια τού πειράματος αυτού).

$$\frac{\eta}{\rho} = Bt - \frac{V}{8\pi Lt} \quad 16.$$

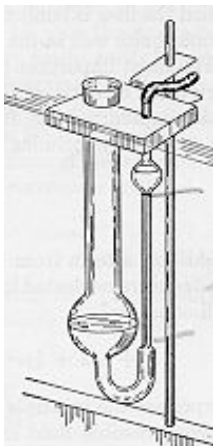
Ένα ιξωδόμετρο τέτοιου τύπου φαίνεται στο σχήμα 14.2α .

B14.3.2 Πειραματική διαδικασία

α) Παρασκευή τού πολυμερούς διατήρησης:

Ζυγίζουμε 4 g ξηρού πολυμερούς σε ένα ποτήρι. Προσθέτουμε με διαρκή ανάδευση 200 ml ζεστού απιονισμένου νερού πολύ αργά. Όταν όλο το πολυμερές διαλυθεί ,κρυνώνουμε το διάλυμα και το μεταφέρουμε σε μια φιάλη 250 ml. Προσθέτουμε νερό μέχρι την χαραγή και αναμιγνύουμε πολύ αργά μερικές φορές. Εάν το διάλυμα φαίνεται να περιέχει στερεά το διηθούμε με υαλοβάμβακα.

Κατά τη διάρκεια του πειράματος αποφεύγουμε όσο το δυνατόν τη δημιουργία φυσαλίδων ή αφρού μεταφέροντας προσεκτικά τα διαλύματα από το ένα δοχείο στο άλλο. Σχολαστική καθαριότητα απαιτείται προκειμένου να μην απομείνουν υπολείμματα στα στερεά σκεύη διότι κατόπιν είναι αδύνατον να αφαιρεθούν. Τα διαλύματα των πολυμερών δεν διατηρούνται πολύ καιρό διότι προσβάλλονται από μικρόβια.



Σχήμα 14.3.1 α)Ιξωδόμετρο Ostwald



β)Πειραματική διάταξη

β)Παρασκευή διαλυμάτων εργασίας: Αραιώνουμε 1:1 το διάλυμα διατήρησης σε ογκομετρική φιάλη των 100 ml. Παρασκευάζουμε διαδοχικά με τον ίδιο τρόπο 5 ακόμα διαλύματα, τα τοποθετούμε σε υδατόλουτρο ώστε να εξισορροπηθούν θερμοκά. Ξεπλένουμε την πιπέττα πολύ προσεκτικά με νερό και ακετόνη.

γ)Μέτρηση τού ιξώδους με το ιξωδόμετρο.

1.Τό ιξωδόμετρο τοποθετείται καθέτως σε ένα υδατόλουτρο με διαφανή τοιχώματα έτσι ώστε και οι δύο ενδείξεις να είναι ευδιάκριτες κάτω από την επιφάνεια τού νερού. Η θερμοκρασία πρέπει να διατηρείται στους 25°C ή 30°C .

2.Μεταφέρουμε μία ποσότητα διαλύματος στο ιξωδόμετρο (περίπου 7ml).

3.Μέ αναρρόφηση χρησιμοποιώντας *poir* φέρουμε την επιφάνεια τού υγρού πάνω από την πρώτη χαραγή. Ελευθερώνουμε την υποπίεση και μετράμε τον χρόνο που απαιτείται για την διέλευση του δείγματος από την πρώτη έως την δεύτερη χαραγή με χρονόμετρο. Επαναλαμβάνουμε τις μετρήσεις τρεις φορές.

4.Κάθε φορά που το ιξωδόμετρο αδειάζει ξεπλένετε το προσεκτικά με νερό. Βεβαιωθείτε ότι όλο το πολυμερές έχει φύγει πριν προσθέσετε την ακετόνη.

Εάν ο διαθέσιμος χρόνος επαρκεί προσδιορίστε τις πυκνότητες των διαλυμάτων που παρασκευάσατε. Διαφορετικά θεωρείστε ότι οι πυκνότητες των διαλυμάτων είναι κατά προσέγγιση ίσες με τού καθαρού διαλύτη.

B14.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1.Βαθμονομήστε το ιξωδόμετρο με απεσταγμένο νερό λαμβάνοντας από τους πίνακες τις τιμές της πυκνότητας του νερού για τους 25° $0,9970 \text{ g/ml}$ και τον συντελεστή τού ιξώδους $0,893 \text{ cP}$ και την εξίσωση 15 υπολογίστε την σταθερά B του ιξωδομέτρου. Εάν κάνατε το πείραμα σε διαφορετική θερμοκρασία χρησιμοποιείτε τις σταθερές από τους πίνακες.

2. Υπολογίστε για κάθε συγκέντρωση το ιξώδες η και την συγκέντρωση σε g ανά 100 ml διαλύματος. Υπολογίστε το ηλικό η/η_0 . Κάνετε το διάγραμμα η_{sp}/c και $[1/c \ln(\eta/\eta_0)]$ ως προς c και προεκτείνετε γραμμικά την ευθεία έως του σημείου $c=0$.

3. Βρείτε το μοριακό βάρος του πολυμερούς. Ποια είναι η αβεβαιότητα στο τελικό αποτέλεσμα; Σχολιάστε τα αποτελέσματα σας.

4. Υπολογίστε για κάθε συγκέντρωση το ιξώδες η και το ηλικό η/η_0 . Σχεδιάστε διάγραμμα η/η_0 ως προς c . Από την κλίση της ευθείας αυτής και με βάση την εξίσωση 4 υπολογίστε την ακτίνα των μορίων. Εναλλακτικά χρησιμοποιείτε την αναμενόμενη τιμή του για μεγαλύτερη ακρίβεια.

5. Συζητήστε τις διαφορές στο σχήμα και το μέγεθος του μορίου ανάμεσα σε ένα καλό και φτωχό διαλύτη από μοριακή άποψη. Τι είναι ο θ -διαλύτης; Σε ποιο είδος διαλύτη το πολυμερές θα έχει μεγαλύτερο ιξώδες.

6. Αποτελεί το νερό καλό διαλύτη για την PVA σε σχέση με άλλους; Τι βελτιώσεις του πειράματος προτείνετε;

7. Συγκρίνετε τις πειραματικές τεχνικές που μπορούν να χαρακτηρίσουν το MB ενός πολυμερούς.

B14.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Brandrup *Polymer Handbook* J Wiley 1999 USA
2. Flory Leutneer *J.Pol.Sci.*3,880 1948 5,267 1950
3. Flory *Principles of polymer chemistry*, Cornell Univ.Press., Ithaca, NY (1953)
4. Halpern *Experimental Physical Chemistry* Sec ed Prentice Hall, N Jersey 1998
5. Tanford *Physical chemistry of macromolecules* 390-392 (New York) 1961 Wiley

Πίνακας B14.2.1 Τιμές K και a για πολυβινυλαλκοόλη και νερό σε διάφορες θερμοκρασίες Βιβλιογραφία[1]

Διαλύτης	Θερ(°C)	$K \cdot 10^3$ (ml/g)	a	Εύρος M.B 10^{-4}
νερό	25	20	0.76	0.6-2.1
	25	300	0.50	0.9-17
	25	140	0.6	1-7
	30	66.6	0.64	0.6-1.6
	30	42.8	0.64	1-80
	30	45.3	0.64	1-80
	30	73.4	0.63	3-12
	80	94	0.56	10-46

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΕΚΠΟΜΠΗΣ

B15.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Η μελέτη της ατομικής φασματοσκοπίας οδηγεί στην εξαγωγή χαρακτηριστικών πληροφοριών για τη δομή των ατόμων. Στο πείραμα αυτό εξετάζονται φάσματα εκπομπής ατόμων σε αέρια κατάσταση, τα μήκη κύματος στα όποια αντιστοιχούν οι μεταβάσεις συσχετίζονται με ενεργειακές διαφορές επίπεδων στα όποια αντιστοιχούν οι μεταβάσεις και συγκρίνονται με τις τιμές που προκύπτουν από βιβλιογραφικές βάσεις δεδομένων.

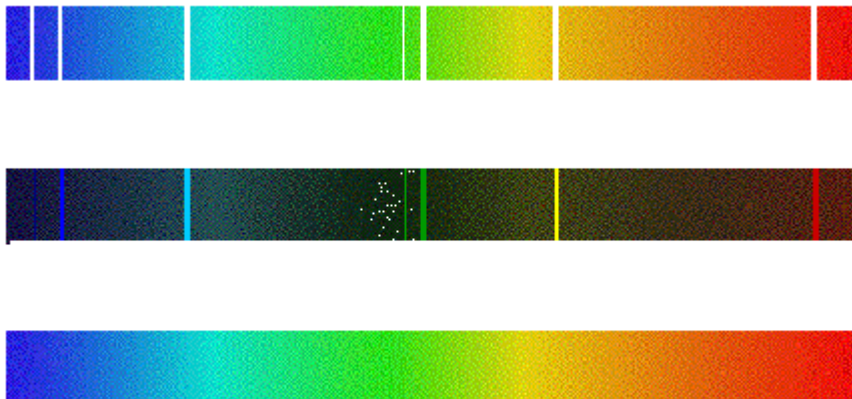
B15.2 ΘΕΩΡΙΑ

Τα ατομικά φάσματα διακρίνονται σε φάσματα απορρόφησης και φάσματα εκπομπής. Στα φάσματα απορρόφησης ακτινοβολία μεταβλητού μήκους κύματος χρησιμοποιείται για να διεγείρει τα άτομα από τη βασική σε υψηλότερες καταστάσεις. Τα μήκη κύματος όπου παρατηρείται μέγιστη απορρόφηση αντιστοιχούν σε διαφορές ενέργειας μεταξύ της βασικής και των διεγερμένων καταστάσεων. Στα φάσματα εκπομπής τα άτομα διεγείρονται με διάφορους τρόπους (δέσμη ηλεκτρονίων, ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία κλπ) και η αυτοδιέγερση τους προκαλεί ακτινοβολία το μήκος κύματος της οποίας καταγράφεται. Τα φάσματα διακρίνονται επίσης σε *συνεχή* και *γραμμικά*. Τα γραμμικά φάσματα αποτελούνται από διακριτές γραμμές χαρακτηριστικές για κάθε στοιχείο και προέρχονται από διέγερση αερίου ή ατμού. Τα συνεχή φάσματα προέρχονται από στερεά ή υγρά σώματα που βρίσκονται σε υψηλή θερμοκρασία. Η κατανομή της ενέργειας για διάφορες περιοχές δίνεται από τον τύπο του μέλανος σώματος Planck και εξαρτάται από την θερμοκρασία του ακτινοβολούντος σώματος και όχι από τη σύσταση του.

Τα μήκη κύματος στα όποια παρατηρείται απορρόφηση ή εκπομπή αντιστοιχούν στις ενεργειακές διαφορές μεταξύ των κβαντικών καταστάσεων που εμπλέκονται στην συγκεκριμένη μετάβαση:

$$\Delta E = E_{n_1} - E_{n_2} = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\tilde{\nu} \quad 1.$$

όπου h είναι η σταθερά του Planck, c είναι η ταχύτητα του φωτός ($c=\nu\lambda$) και $\tilde{\nu}$ ονομάζεται κυματάρθμος (ίσο προς το αντίστροφο του μήκους κύματος λ σε cm με μονάδες cm^{-1} και παραδόξως είναι μια ακόμα έκφραση ενέργειας).



Σχήμα B15.2.1 Φάσματα α)Γραμμικό φάσμα απορρόφησης β)Γραμμικό φάσμα εκπομπής γ) Συνεχές φάσμα εκπομπής

B15.2.2 Φάσμα Ατόμου Υδρογόνου

Όταν μία ηλεκτρική εκκένωση υψηλής τάσης συμβεί σε ένα σωλήνα ο οποίος περιέχει αέριο H_2 , τότε ως αποτέλεσμα των συγκρούσεων των μορίων με τα ηλεκτρόνια, αρκετά μόρια διασπώνται σε άτομα που βρίσκονται σε διεγερμένη κατάσταση. Τα άτομα αυτά επανέρχονται στην βασική κατάσταση με εκπομπή ακτινοβολίας. Εμπειρικά ο Rydberg, βρήκε ότι η διαφορά ενέργειας των φασματικών γραμμών προσδιορίζονται από τη σχέση:

$$E_n = \mathfrak{R} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad \text{όπου } n=1,2,3,\dots \quad 2.$$

Το μέγεθος \mathfrak{R} ονομάζεται σταθερά Rydberg και έχει την πειραματική τιμή 109.678 cm^{-1} για το άτομο του υδρογόνου. Το ατομικό μοντέλο του Bohr, θέλει το ηλεκτρόνιο του υδρογόνου να κινείται σε κυκλική τροχιά γύρω από τον πυρήνα. Σύμφωνα με το αξίωμα του DeBroglie, $\lambda = 2\pi \frac{\hbar}{p}$, κάθε σωματίδιο συμπεριφέρεται και ως κύμα. Επομένως υπάρχει κάποια κυματοσυνάρτηση που περιγράφει την κίνηση του ηλεκτρονίου γύρω από τον πυρήνα. Σύμφωνα με τους κανόνες της κβαντικής μηχανικής, κάθε κυματοσυνάρτηση πρέπει να είναι μονότιμη. Έτσι, έπειτα από μια πλήρη περιστροφή γύρω από τον πυρήνα, η κυματοσυνάρτηση πρέπει να έχει την ίδια τιμή. Τούτο εκφράζεται από την σχέση:

$$\Psi(\phi) = \Psi(\phi + 2\pi) \quad 3.$$

που συνεπάγεται ότι η περίμετρος της τροχιάς πρέπει να είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος του ηλεκτρονίου δηλαδή:

$$2\pi r = n\lambda, \quad n=1,2,3,\dots \quad 4.$$

ή

$$2\pi r = n2\pi \frac{\hbar}{p} \Rightarrow L = mur = n\hbar \quad 5.$$

όπου r είναι η ακτίνα της τροχιάς, m , u και p αντίστοιχα η μάζα, η ταχύτητα και η ορμή του ηλεκτρονίου, L η στροφορμή του συστήματος και $\hbar = h/2\pi$ όπου h είναι η σταθερά του Planck ($6.62559 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$). Η εξίσωση 5 είναι η συνθήκη κβάντωσης του ατόμου του υδρογόνου που εισήγαγε ο Bohr. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, αντί για τη μάζα του ηλεκτρονίου μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ανηγμένη μάζα του συστήματος δηλαδή:

$$\mu = \frac{mM}{m+M} \quad 6.$$

όπου M είναι η μάζα του πρωτονίου και m η μάζα του ηλεκτρονίου. Τούτο σημαίνει ότι το κέντρο μάζας του συστήματος δεν ταυτίζεται ακριβώς με το πρωτόνιο αλλά είναι λίγο μετατοπισμένο και έτσι το πρωτόνιο όπως και το ηλεκτρόνιο περιστρέφεται γύρω από το κέντρο μάζας.

Η συνολική ενέργεια του συστήματος θα είναι το άθροισμα της κινητικής και δυναμικής ενέργειας του:

$$E = \frac{1}{2} \mu u^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} \quad 7.$$

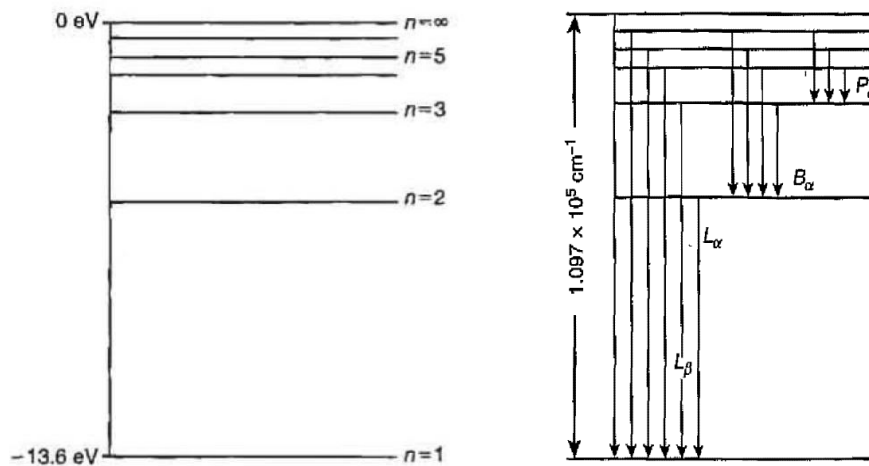
όπου ϵ_0 είναι η ηλεκτρική διαπερατότητα του κενού. Συνδυάζοντας την εξ. 5 με την εξ. 6 βρίσκουμε ότι:

$$E = -\frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \frac{1}{n^2} \quad 8.$$

Συνεπώς η ενέργεια της μετάβασης από μία κατάσταση με κβαντικό αριθμό n_1 σε μία ενεργειακή κατάσταση με κβαντικό αριθμό n_2 :

$$E = \frac{\mu e^4}{8h^2 \epsilon_0^2} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) = \mathfrak{R} \left(\frac{1}{n_2^2} - \frac{1}{n_1^2} \right) \quad 9.$$

Η εξ. 9 συμφωνεί απόλυτα με τον πειραματικό τύπο (εξ. 2). Για την σειρά Balmer ο $n_2=2$ και $n_1=3,4,5,\dots$. Η εξίσωση αυτή προβλέπει μια σειρά από γραμμές οι οποίες συγκλίνουν στο άνω όριο συχνοτήτων σε \mathfrak{R}/n_2^2 .



Σχήμα B15.2.2 Μεταπτώσεις μεταξύ των ενεργειακών επιπέδων του ατόμου Υδρογόνου ($1\text{eV}=8065,5\text{cm}^{-1}$) L_α μεταπτώσεις σειράς Lyman, B_α μεταπτώσεις σειράς Balmer, μεταπτώσεις σειράς P_α Paschen.

B15.2.3 ΚΑΝΟΝΕΣ ΕΠΙΛΟΓΗΣ

Η κβαντομηχανική επίλυση του ατόμου του υδρογόνου οδηγεί σε τέσσερις *καλούς* κβαντικούς αριθμούς που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να περιγράψουν την κυματοσυνάρτηση οποιασδήποτε κβαντικής κατάστασης του ατόμου. Τούτοι είναι:

- Ο κύριος κβαντικός αριθμός $n=1, 2, 3,\dots$
- Ο κβαντικός αριθμός τροχιακής στροφορμής $l=0, 1, 2,(n-1)$
- Ο μαγνητικός κβαντικός αριθμός (προβολή της στροφορμής στον άξονα z), $m_l=0, \pm 1, \pm 2, \pm l$
- Spin $m_s=\pm 1/2$

Όταν η μεταπτώσεις μεταξύ καταστάσεων γίνονται με απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίων, τότε υπάρχουν περιορισμοί όχι μόνο από την *διατήρηση της ενέργειας* (εξ. 1) αλλά και από την *διατήρηση της στροφορμής*. Το φωτόνιο ανήκει στην κατηγορία των σωματιδίων που ονομάζονται μποζόνια (Bosons) και ως εκ τούτου

έχει $\text{spin}=1$ που συνεπάγεται ότι $m_s=1, 0, +1$. Σε αντιστοιχία με την περίπτωση των ατομικών τροχιακών, ο κβαντικός αριθμός m_s εκφράζει την προβολή της στροφορμής του φωτονίου ως προς τον άξονα z . Ο άξονας z για την περίπτωση μιας δέσμης φωτός ορίζεται ως η διεύθυνση διάδοσης του φωτός.

Στην κλασσική φυσική, το φως δεν είναι παρά ένα ηλεκτρομαγνητικό κύμα. Εάν αγνοήσουμε προς το παρόν το μαγνητικό πεδίο του κύματος, τότε το ηλεκτρικό πεδίο του φωτός μεταβάλλεται συνεχώς. Ορίζουμε σαν *γραμμικά πολωμένο φως* εκείνο όπου το επίπεδο ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου παραμένει σταθερό ως προς την διεύθυνση διάδοσης, ενώ αναφερόμαστε σε *κυκλικά πολωμένο* όταν το επίπεδο ταλάντωσης του ηλεκτρικού πεδίου διαγράφει κυκλική τροχιά γύρω από το άξονα διάδοσης. Στην περίπτωση του γραμμικά πολωμένου φωτός επομένως εφόσον δεν υπάρχει μεταβολή μεταξύ των διευθύνσεων του επιπέδου ταλάντωσης και του άξονα διάδοσης, δεν υπάρχει *καμία στροφορμή* ως προς τον άξονα διάδοσης δηλ. $m_s=0$. Αντίθετα, στην περίπτωση του κυκλικά πολωμένου φωτός $m_s=\pm 1$, και μιλάμε για δεξιόστροφο ή αριστερόστροφο ανάλογα με το αν το m_s είναι θετικό ή αρνητικό.

Έτσι λοιπόν όταν ένα άτομο απορροφήσει ή εκπέμψει ένα φωτόνιο, η συνολική του στροφορμή αλλάζει κατά $\Delta l=\pm 1$. Επιπλέον, για γραμμικά πολωμένο φως έχουμε $\Delta m=0$, ενώ για κυκλικά πολωμένο φως $\Delta m=\pm 1$. Οι κανόνες επιλογής αυτοί ισχύουν για *απορρόφηση και εκπομπή ενός φωτονίου* και ισχύουν μόνο στην *διπολική προσέγγιση*. Όταν η ένταση του φωτός είναι πολύ ισχυρή, τότε αρχίζουν να εμφανίζονται μεταπτώσεις με $\Delta l=\pm 2$.

Επιτρεπτές Μεταπτώσεις	Απαγορευμένες Μεταπτώσεις
$1s \rightarrow 2p$	$1s-X \rightarrow 2s$
$4f \rightarrow 3d$	$3d-X \rightarrow 5d$
$3p \rightarrow 3d$	$4f-X \rightarrow 4f$

Ένας εναλλακτικός (συμπληρωματικός) κανόνας επιλογής είναι αυτός του Laporte που λέγει ότι για *απορρόφηση και εκπομπή ενός φωτονίου επιτρέπονται μεταπτώσεις μόνο μεταξύ ενός άρτιου και ενός περιττού φασματοσκοπικού όρου και το αντίστροφο*. Μια κατάσταση χαρακτηρίζεται *άρτια (συμμετρική, gerade, g)* ή *περιττή (αντισυμμετρική, ungerade, u)* ανάλογα με το αν το άθροισμα των τροχιακών στροφορμών l_i για όλα τα ηλεκτρόνια του ατόμου είναι άρτιο ή περιττό.

B15.2.4 ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΚΟΙ ΟΡΟΙ

Για τα άτομα με πολλά ηλεκτρόνια υπάρχει ισχυρή σύζευξη μεταξύ των τροχιακών στροφορμών καθώς και μεταξύ των spin . Έτσι σχηματίζεται μια συνολική στροφορμή (L) και συνολικό spin (S). Επειδή τα μεγέθη αυτά είναι διανυσματικά, οι δυνατές τιμές της συνολικής στροφορμής και spin για συνδυασμό δύο ηλεκτρονίων δίδονται από τις σχέσεις:

$$L = |l_1 + l_2|, |l_1 + l_2 - 1|, |l_1 + l_2 - 2|, \dots, |l_1 - l_2|$$

και

$$S = |s_1 + s_2|, |s_1 + s_2 - 1|, \dots, |s_1 - s_2|$$

Η συνολική στροφορμή του ατόμου J δίδεται από το άθροισμα $L+S$.

Ο φασματοσκοπικός όρος ορίζεται ως εξής:

$$^{2S+1}L_J$$

$L=0$ συμβολίζεται με S, $L=1$ συμβολίζεται με P, $L=2$ συμβολίζεται με D, $L=3$ συμβολίζεται με F. Για συνδυασμό ηλεκτρονίων 1s και 2p έχουμε

$$1s, l_1=0 \quad s_1=1/2 \quad \text{και} \quad 1p, l_2=0 \quad s_2=1/2$$

$$l_1+l_2=1, \quad l_1-l_2=1 \quad \text{και} \quad \text{συνεπώς} \quad L=0+1=1$$

$$s_1+s_2=1, \quad s_1-s_2=0 \quad \text{και} \quad \text{συνεπώς} \quad S=1, 0$$

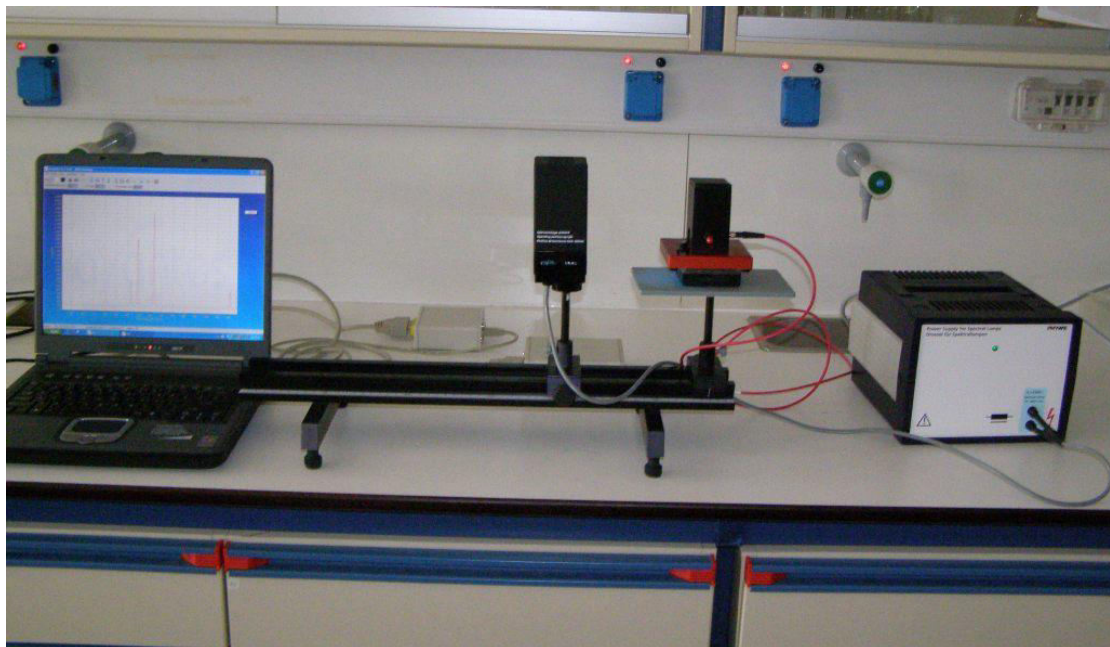
$$J=2, 1, 0 \quad \text{και} \quad J=1$$

Οι φασματοσκοπικοί όροι είναι $^3P_2, ^3P_1, ^3P_0, ^1P_1$.

Η μέθοδος αυτή προσδιορισμού των φασματοσκοπικών όρων ονομάζεται Russel-Saunders. Για μεγάλους ατομικούς αριθμούς όμως η σύζευξη μεταξύ του l και s ανά ηλεκτρόνιο γίνεται τόσο ισχυρή ώστε πρώτα υπολογίζουμε τις επιμέρους συνολικές στροφορμές j_i και κατόπιν την συνολική (σύζευξη $j-j$):

$$J = \sum_i j_i \quad 10.$$

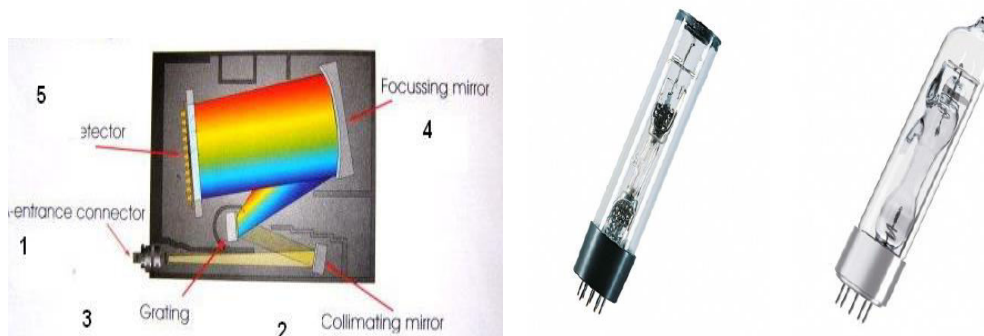
B15.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Φωτογραφία B15.3.1 Πειραματική διάταξη: Διακρίνεται από δεξιά το τροφοδοτικό της λυχνίας, η βάση υποδοχής με την οπτική ίνα, η λυχνία, το φασματοφωτόμετρο η κάρτα επικοινωνίας με τον υπολογιστή και ο υπολογιστής.

B15.3.1 Πειραματική διάταξη

Η πειραματική διάταξη περιλαμβάνει ένα τροφοδοτικό, φασματικές λυχνίες, τη βάση στήριξης των κυψελίδων, το φασματοφωτόμετρο οπτικής ίνας με μονοχρωμάτορα τύπου Czerny-Turner εστιακής απόστασης 75mm με ανιχνευτή συζευγμένου φορτίου (charged-coupled device CCD), κάρτα επικοινωνίας του φασματοφωτομέτρου με τον υπολογιστή. Πηγή φωτός παραμένει η εκάστοτε λυχνία. Το πολυχρωματικό φως εκπομπής που προκύπτει από τη λυχνία οδηγείται μέσω της οπτικής ίνας στον μονοχρωμάτορα όπου αναλύεται μέσω ενός περιθλαστικού φράγματος κατόπιν καταγράφεται μέσω μιας διάταξης CCD (φαίνεται στη φωτογραφία B15.3.1)

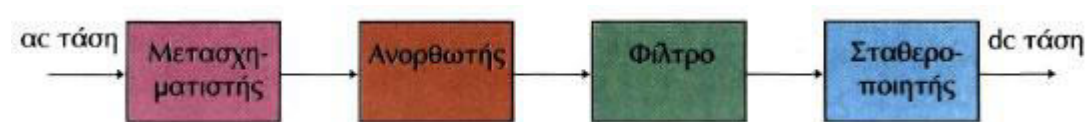


Σχήμα B15.3.2A: Φασματόμετρο Czerny-Turner Διακρίνονται τα μέρη 1. Είσοδος της δέσμης 2 Κοίλο σφαιρικό κάτοπτρο, 3 Περιθλαστικό φράγμα ανάκλασης 4 Παραλληλιστής καθρέφτης, 5. Ανιχνευτής.

Σχήμα 15-4B: Φασματικές λυχνίες Hg, He.

B15.3.1 Τροφοδοτικό (power supply)

Ένα τροφοδοτικό μεταβάλλει το εναλλασσόμενο ρεύμα του εμπορίου σε συνεχές ρεύμα σταθερής τάσης αποτελείται από τα εξής μέρη:



Σχήμα B15.3.3 Διάγραμμα ροής (block diagram) ενός τροφοδοτικού

Ο μετασχηματιστής υποβιβάζει την τάση του εναλλασσόμενου ρεύματος ο ανορθωτής αποκόπτει τις αρνητικές ημιπεριόδους της εναλλασσόμενης τάσης εν συνεχεία το φίλτρο εξομαλύνει τις κυματώσεις της ανορθωμένης τάσης και τέλος ο σταθεροποιητής διατηρεί τη τάση του συνεχούς ρεύματος σταθερή, ανεξάρτητα από την αντίσταση της τροφοδοτούμενης βαθμίδας.

B15.3.2 Φασματική λυχνία (Spectral lamp)

Στις λυχνίες αυτές το έργο που απαιτείται για τη διέγερση των ατόμων προσφέρεται μέσω ηλεκτρικής εκκένωσης. Τα ίχνη μετάλλων ή το ευγενές αέριο (He) προς διέγερση, μαζί Αργό, βρίσκονται στο εσωτερικό ενός κλειστού διαφανούς σωλήνα που περιβάλλεται από ένα άλλο επίσης διαφανές εξωτερικό περίβλημα. Το ρεύμα που παράγεται από την ηλεκτρική εκκένωση μεταξύ των δυο ηλεκτροδίων δημιουργεί ιόντα μέσω συγκρούσεων των ηλεκτρονίων με τα άτομα του Αργού, ενώ τα νέα ηλεκτρόνια που παράγονται από τον ιοντισμό διατηρούν σταθερή τη ροή του ρεύματος μέσω του αερίου (φαινόμενο αίγλης glow discharge).

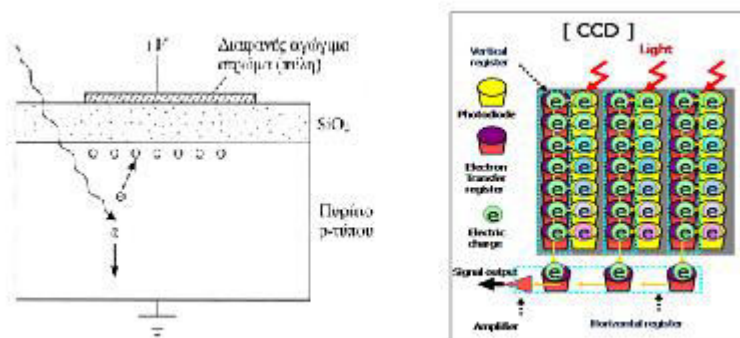
Μόλις συμβεί η εκκένωση από τη θερμότητα που έχει αναπτυχθεί στα ηλεκτρόδια το μέταλλο εξαχνώνεται ή εξαερώνεται (Υδράργυρος) και η εκκένωση διατηρείται πλέον μέσω των ατμών του μετάλλου τα οποία διεγείρονται ενώ η αποδιέγερσή τους έχει ως αποτέλεσμα εκπομπή ακτινοβολίας.

B15.2.3 Φασματοφωτόμετρο φράγματος Czerny – Turner.

Τα βασικά στοιχεία του φασματοφωτομετρου είναι το περιθλαστικό φράγμα ανάκλασης (3) και τα δύο κοίλα κάτοπτρα, όπως φαίνεται στο σχήμα B15.3.2.A. Η προς ανάλυση ακτινοβολία εισέρχεται μέσω οπτικής ίνας στην είσοδο του οργάνου και μέσω του συγκεντρωτικού κατόπτρου κατάλληλης εστιακής απόστασης προσπίπτει επίπεδα στο περιθλαστικό φράγμα. Το φράγμα αναλύει το φως, οπότε τα διάφορα επί μέρους μέτωπα κύματος με τη βοήθεια ενός δευτέρου κοίλου κατόπτρου εστιάζονται στην περιοχή του ανιχνευτή και ανιχνεύονται.

B15.3.4 Ανιχνευτής CCD (Charge Coupled Devices). Διάταξη συζευγμένων φορτίων

Η ανάπτυξη της μικροηλεκτρονικής την δεκαετία του 1990 δημιούργησε ανιχνευτές οι οποίοι μπορούν να σαρώσουν μια φασματική περιοχή χωρίς να χρειάζεται η περιστροφή του περιθλαστικού φράγματος. Οι ανιχνευτές αυτοί αποτελούνται από μια πολύ πυκνή διαδοχή πυκνωτών μετάλλου – μονωτή – ημιαγωγού. Η περισσότερο διαδεδομένη μορφή τους είναι οι πυκνωτές μετάλλου – οξειδίου – ημιαγωγού (MOS) όπου το μέταλλο είναι το αλουμίνιο (Al), το οξείδιο SiO_2 (διοξειδίου του πυριτίου) και ο ημιαγωγός το πυρίτιο (Si). Η πληροφορία μεταφέρεται μεταξύ χωρικών θέσεων (pixels) κατά “πακέτα” αρνητικού φορτίου (ηλεκτρονίων). Η ποσότητα των ηλεκτρονίων που αθροίζονται, είναι ανάλογη με το χρόνο έκθεσης και την ένταση της ακτινοβολίας. Από κάθε σειρά προκύπτει ένα αναλογικό σήμα (τάση) που το πλάτος του από θέση σε θέση εξαρτάται από την τιμή του φορτίου των “πακέτων” της κάθε θέσης.



Σχήμα B15.3.4 : Διάγραμμα πυκνωτή MOS και ανιχνευτή CCD

B15.3.5 Οπτική ίνα

Η οπτική ίνα μεταφέρει το φως με ολική εσωτερική ανάκλαση. Για να συμβεί ολική ανάκλαση πρέπει ο δείκτης διάθλασης του υλικού κατασκευής της ίνας να είναι μεγαλύτερος απ ότι του περιβλήματος.

B15.3.2 Πειραματική διαδικασία

Η πειραματική διαδικασία που ακολουθείται περιλαμβάνει τα εξής μέρη: Σύνδεση της λυχνίας με το τροφοδοτικό και ευθυγράμμιση της εξόδου της με την βάση υποδοχής της κυψελίδας, Σύνδεση της κάρτας επικοινωνίας του φωτόμετρου με τον υπολογιστή μέσω ενιαίου σειριακού διαύλου (USB θύρας) και φόρτωση του λογισμικού Avantes. (Κατά την έναρξη εκκένωσης της λυχνίας παρατηρείται η μεταβολή του χρώματος της εκπομπής καθώς η διέγερση του αργού προηγείται χρονικά από την διέγερση του μετάλλου). Δίδεται η εντολή Avantes File –New experiment και ονομάζεται με ενδεικτικό κωδικό της ομάδας, του έτους και της συγκεκριμένης λυχνίας. Επειδή η περιοχή του βλέπει ο ανιχνευτής είναι μεγάλη υπάρχουν και εκπομπές δεύτερης τάξης. Οι εκπομπές αυτές μπορούν να αφαιρεθούν με την παρέμβαση κατάλληλου φίλτρου αποκοπής. Η παρέμβαση των προστατευτικών γυαλιών εργαστηρίου στη δέσμη αποκόπτει επίσης τις υπεριώδεις ακτίνες. Η λυχνία πρέπει να τοποθετηθεί σε κατάλληλη απόσταση ώστε η ένταση που προκύπτει να δίνει ένα φάσμα λεπτομερές μεν αλλά όχι κορεσμένο. Ένας άλλος τρόπος επίτευξης του ίδιου αποτελέσματος είναι η μεταβολή του χρόνου ολοκλήρωσης (integration time). Όταν ο διαχωρισμός είναι ικανοποιητικός το φάσμα καταγράφεται (saved). Με τη βοήθεια του δείκτη (cursor) οι κορυφές επισημαίνονται και συγκρίνονται με τις απορροφήσεις της βιβλιογραφίας [1] [3]. Για την ταυτοποίηση των κορυφών πρέπει να εκπληρώνεται τόσο το κριτήριο της εγγύτητας του μήκους κύματος όσο και της ταύτισης των σχετικών εντάσεων. Τα αρχεία μετατρέπονται από δυαδικά σε ASCII (αρχεία κειμένου) ώστε να διαβάζονται από το λογισμικό πρόγραμμα -Origin- που θα χρησιμοποιηθεί περαιτέρω. Τέλος τα φάσματα αποθηκεύονται σε USB-Stick (φλασάκι) για περαιτέρω επεξεργασία.

B15.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1.Καταγράψτε τις εντάσεις των λυχνιών Na, Zn, He, Cd, Hg για κάθε κορυφή σε σχέση με το μήκος κύματος. Παρουσιάστε τα αποτελέσματά σας υπό μορφή πίνακα. Αντιπαραβάλλετε την πραγματική τιμή όπως προκύπτει από την αναφορά [1]. (Προσοχή η εκπομπή φωτός προέρχεται τόσο από τα ουδέτερα άτομα Hg I όσο και από τα ιόντα HgII). Για τον Zn συμβουλευτείτε επίσης τη βιβλιογραφία [2].Καταγράψτε τις αποκλίσεις από τα αντίστοιχα μήκη κύματος της βιβλιογραφίας και προσδιορίστε το συστηματικό σφάλμα αφαιρώντας από τις κορυφές της λυχνίας τις τιμές της βιβλιογραφίας. Είναι σταθερή η απόκλιση αυτή ή μεταβάλλεται; Σχολιαστε.

2.Παραστήσετε τα αποτελέσματά σας με *διαγράμματα Grotrian* για τα τρία άτομα. Χρησιμοποιώντας τον ιστότοπο της βιβλιογραφίας [1] δώστε τους φασματικούς όρους για την αρχική και την τελική κατάσταση για κάθε κορυφή και μετατρέψτε τη ενεργειακή διαφορά σε cm^{-1} . Στο διάγραμμα Grotrian τοποθετήστε στον άξονα των x τις καταστάσεις ενώ στον άξονα των y τις ενέργειες και χαρακτηρίστε με 1 όλες τις καταστάσεις S, με 2 όλες τις καταστάσεις P. Αλλάξτε τον τρόπο αποτύπωσης της ενέργειας από σημεία σε μια μικρή ευθεία. Τέλος ενώστε με ένα βελάκι το αρχικό και τελικό ενεργειακό επίπεδο αναπαριστώντας το την μετάβαση που έλαβε χώρα.

3.Συζητήστε τις πηγές των σφαλμάτων στην πειραματική διάταξη. Ποια είναι η αβεβαιότητα του οργάνου και πως παράγεται;

4. Η διακριτική ικανότητα (resolution) του φασματογράφου είναι ικανή να διαχωρίσει την D γραμμή του Νατρίου; Υπολογίστε τον διαχωρισμό spin-τροχιάς μεταξύ των ενεργειακών καταστάσεων $3p \ ^2P_{1/2, 3/2}$ για το άτομο του Na. (Υπόδειξη: Είναι η ενεργειακή διαφορά ΔE_{s-o} μεταξύ των δύο κίτρινων γραμμών του φάσματος του Na.)

5. Από μετρήσεις του φάσματος ατομικού υδρογόνου παίρνουμε τα εξής αποτελέσματα σε κυματάρια $82.259, 97.492, 102.824, 105.292, 106.632, 107.440 \text{ cm}^{-1}$. Υπολογίστε την ενέργεια ιονισμού καθώς και την σταθερά Rydberg για το Υδρογόνο. Σχολιάστε τα αποτελέσματά σας. (Υπόδειξη: Κατασκευάστε διάγραμμα $\tilde{\nu}$ ως προς $1/n^2$ και προεκτείνετε την ευθεία που θα προκύψει μέχρι το σημείο $x=0$.)

6. Τι ονομάζουμε δραστικό εύρος ζώνης. Ποιοι είναι οι λόγοι διαπλάτυνσης των φασματικών γραμμών.

B 15.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html
2. Gullberg *Physical scripta* **61**,652 -656 (2000)
3. <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
4. Βανίδης Μαθήματα οπτικής Θεσσαλονίκη ηλεκτρονική έκδοση

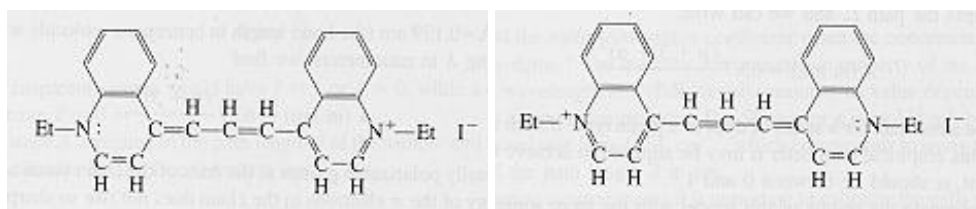
ΦΑΣΜΑ ΑΠΟΡΡΟΦΗΣΗΣ ΧΡΩΣΤΙΚΗΣ ΜΕ ΣΥΖΥΓΙΑΚΟΥΣ ΔΕΣΜΟΥΣ

B16.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι ταινίες απορρόφησης στην ορατή περιοχή του φάσματος αντιστοιχούν σε μεταπτώσεις ηλεκτρονίων σθένους των μορίων από την θεμελιώδη ηλεκτρονική κατάσταση σε μια διεγερμένη που βρίσκεται 170-300 kJ/mol υψηλότερα από τη βασική. Σε πολλές ενώσεις η πρώτη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση απέχει περισσότερο από 300 kJ/mol από τη θεμελιώδη και έτσι αυτές δεν εμφανίζουν απορροφήσεις στην περιοχή του ορατού φάσματος. Οι έγχρωμες ενώσεις όμως απορροφούν στο ορατό μέρος του φάσματος- και η δομή τους περιλαμβάνει κάποια ασθενώς συζευγμένα ή απεντοπισμένα ηλεκτρόνια όπως είναι π.χ. το μονήρες ηλεκτρόνιο μιας ελεύθερης ρίζας ή τα π ηλεκτρόνια μιας συζυγίας ενός οργανικού μορίου. Στο πείραμα αυτό ασχολούμαστε με τον προσδιορισμό του φάσματος απορρόφησης ορατού μιας ομάδας συμμετρικών χρωστικών πολυμεθινίου και την ερμηνεία του φάσματος με την βοήθεια του μοντέλου του «ελεύθερου ηλεκτρονίου».

B16.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Οι ταινίες ή ζώνες απορρόφησης (bands) στην περιοχή του ορατού φάσματος προέρχονται από ηλεκτρονικές μεταπτώσεις συμπεριλαμβανομένων των π ηλεκτρονίων της πολυμεθινικής αλυσίδας. Το μήκος κύματος στο οποίο απορροφούν αυτές οι ζώνες εξαρτάται από τη διαφορά των ενεργειακών επιπέδων. Υπολογισμοί του μέγιστου απορρόφησης που έγιναν με την θεωρία των δεσμικών και μοριακών τροχιακών έδωσαν αποτελέσματα με πολύ μεγάλη απόκλιση από τα πειραματικά. Το απλό μοντέλο του «ελεύθερου ηλεκτρονίου» που προτάθηκε από τον Kuhn [1] ερμήνευσε ικανοποιητικά τα φάσματα χρωστικών με συζυγιακούς διπλούς δεσμούς με την έννοια ότι προέβλεψε ένα μέγιστο λ_{\max} στην περιοχή του ορατού.



Σχήμα 16.2.1 Δομές συντονισμού της κρυπτοκυανίνης

Ας θεωρήσουμε σαν παράδειγμα ένα αραιό διάλυμα της ιωδιούχου 1,1'-δαιθυλ-4,4'-καρβοκυανίνης (κρυπτοκυανίνης). Το κατιόν συντονίζεται μεταξύ δυο οριακών δομών που φαίνονται στο σχήμα 16.2.1 το οποίο σημαίνει ότι η κυματοσυνάρτηση του ιόντος έχει ίσες συνεισφορές των δύο δομών. Όλοι οι δεσμοί λοιπόν κατά μήκος της αλυσίδας μπορούν να θεωρηθούν ισοδύναμοι με τάξη δεσμού 1,5 (όπως ακριβώς συμβαίνει στο μόριο του βενζολίου). Κάθε άτομο άνθρακα της αλυσίδας και κάθε άτομο αζώτου στην άκρη του μορίου, συνδέεται με τρία άτομα μέσω τριών εντοπισμένων σ -δεσμών. Τα επί πλέον ηλεκτρόνια σθένους των ατόμων του άνθρακα και τα τρία ηλεκτρόνια των αζώτων σχηματίζουν ένα ευκίνητο νέφος π -ηλεκτρονίων (πάνω και κάτω από το επίπεδο της αλυσίδας και παράλληλα με αυτή). Αν υποθέσουμε ότι η δυναμική ενέργεια είναι σταθερή κατά μήκος της αλυσίδας και

αυξάνεται απότομα στο άπειρο στα άκρα τότε το π-ηλεκτρονικό σύστημα μπορεί να αντικατασταθεί από ελεύθερα ηλεκτρόνια τα οποία κινούνται προς μία διάσταση ενός μονοδιάστατου κουτιού μήκους L . Η κβαντομηχανική λύση για τα επίπεδα ενέργειας αυτού του μοντέλου είναι:

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8mL^2} \quad \text{όπου } n = 1, 2, 3, \dots \quad 1.$$

m είναι η μάζα ενός ηλεκτρονίου και h η σταθερά του Planck. Επειδή η απαγορευτική αρχή του Pauli περιορίζει τον αριθμό των ηλεκτρονίων για κάθε ενεργειακό επίπεδο σε δύο -τα οποία κατέχουν δυο αντίθετα spins ($1/2, -1/2$)- η βασική κατάσταση ενός μορίου που διαθέτει N π-ηλεκτρόνια θα είναι η εξής: τα $N/2$ χαμηλότερα δεσμικά επίπεδα θα είναι συμπληρωμένα ενώ όλα τα αντιδεσμικά άδεια. Όταν το μόριο ή το ιόν στην περίπτωση μας απορροφήσει φως, ένα ηλεκτρόνιο μεταπίπτει από το υψηλότερο δεσμικό επίπεδο ($n_1 = N/2$) στο κοντινότερο χαμηλό αντιδεσμικό επίπεδο ($n_2 = N/2 + 1$). Η διαφορά ενέργειας για αυτή την μετάβαση είναι:

$$\Delta E = \frac{h^2}{8mL^2} (n_2^2 - n_1^2) = \frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) \quad 2.$$

Επειδή $\Delta E = h\nu = hc/\lambda$ όπου c είναι η ταχύτητα του φωτός και λ το μήκος κύματος σε cm^{-1} :

$$\frac{h^2}{8mL^2} (N + 1) = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{8mc}{h} \frac{L^2}{N + 1} \quad 3.$$

Αν συμβολίσουμε με p τον αριθμό των ατόμων άνθρακα της αλυσίδας τότε $N = p + 3$. Ο Kuhn θεώρησε ότι L ήταν το μήκος της αλυσίδας μεταξύ των ατόμων του αζώτου συν ένα μήκος δεσμού σε κάθε πλευρά, έτσι $L = (p + 3) \cdot l$ όπου l το μήκος του κουτιού μεταξύ των ατόμων της αλυσίδας. Έτσι η 3 γίνεται:

$$\lambda = \frac{8mcl^2}{h} \frac{(p + 3)^2}{p + 4} \quad 4.$$

Αν αντικαταστήσουμε $l = 1.39 \text{ \AA} = 0.139 \text{ nm}$ (το μήκος δεσμού του βενζολίου που μοιάζει με το μόριο της χρωστικής) και μετατρέψουμε τις μονάδες του λ σε nm βρίσκουμε ότι:

$$\lambda (\text{nm}) = 63.7 \frac{(p + 3)^2}{p + 4} \quad 5.$$

Εάν στην άκρη της αλυσίδας βρίσκονται ομάδες οι οποίες πολώνονται εύκολα όπως είναι ο βενζολικός δακτύλιος τότε η δυναμική ενέργεια του μορίου δεν αυξάνεται τόσο απότομα και έτσι το μήκος της αλυσίδας L μεγαλώνει. Έχουμε λοιπόν:

$$\lambda (\text{nm}) = 63.7 \frac{(p + 3 + \alpha)^2}{p + 4} \quad 6.$$

όπου α είναι μια σταθερά εμπειρικού τύπου για μια σειρά χρωστικών που η τιμή της βρίσκεται μεταξύ 0 και 1.

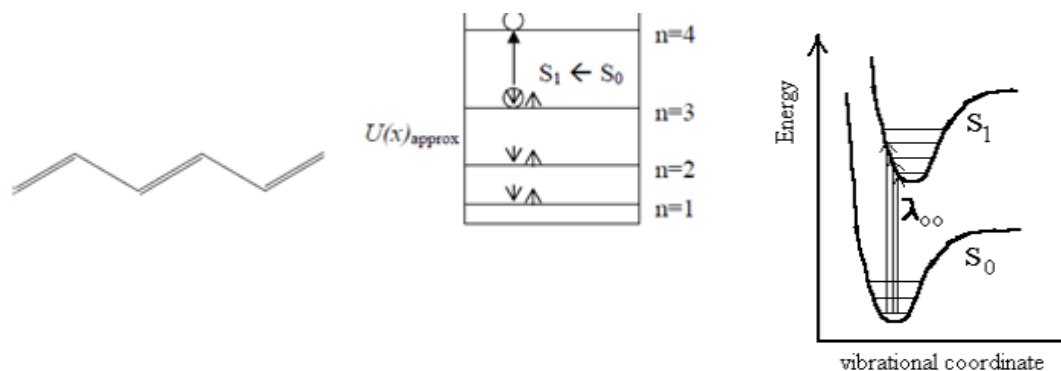
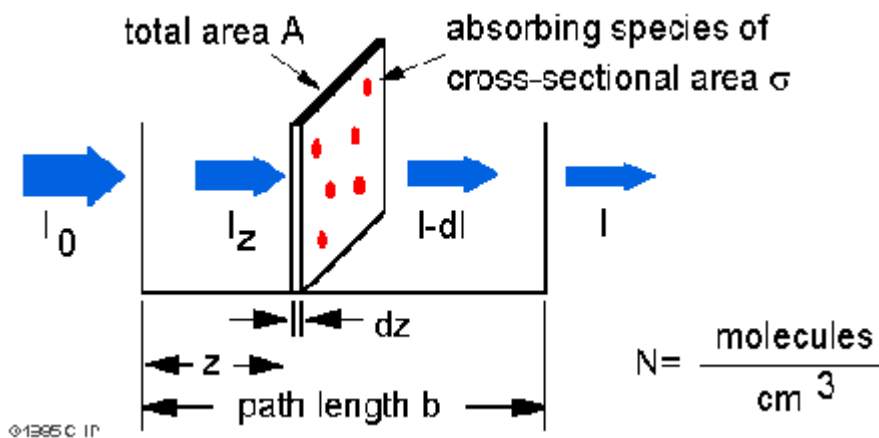


Figure 5: energy surfaces

Σχήμα 16.2.2 α) Δομή εξατριενίου β) κατάληψη επιπέδων n ηλεκτρονίων η απορρόφηση ενός φωτονίου οδηγεί σε διέγερση ενός ηλεκτρονίου από το δεσμικό $n=3$ στο αντιδεσμικό $n=4$ Γ) συσχέτιση της ηλεκτρονικής με δονητικές μεταβάσεις

Σχέση νόμου Beer-Lampert και ενεργού διατομής



Σχήμα 16.2.3 Διέλευση του φωτός από ένα διάλυμα

Ας θεωρήσουμε ένα διάφανές απειροστό στρώμα πάχους dz του οποίου η ενεργός διατομή σ αντιπροσωπεύει την δραστική επιφάνεια που αλληλεπιδρά με ένα φωτόνιο συχνότητας w . Εάν η συχνότητα του φωτός απέχει πολύ από την ιδιοσυχνότητα ταλάντωσης του μορίου η επιφάνεια είναι κατά προσέγγιση μηδενική ενώ μέγιστη εάν η συχνότητα του φωτός προσεγγίζει την ιδιοσυχνότητα του μορίου. Εάν η I_0 είναι η αρχική ένταση του φωτός που προσπίπτει στο δείγμα στο σημείο $z=0$, I_z η ένταση που προσπίπτει στο απειροστό στρώμα στο σημείο z , dI η ένταση που απορροφάται από το στρώμα και I η ένταση του φωτός που διέρχεται από το δείγμα τότε η συνολική περιοχή του λεπτού στρώματος που αλληλεπιδρά με το φως θα είναι $\sigma * N * A * dz$. Το κλάσμα των φωτονίων που έχει απορροφηθεί $\sigma * N * A * dz / A$ επομένως ,

$$dI / I_z = - \sigma * N * dz$$

Ολοκληρώνοντας την εξίσωση από $z = 0$ έως $z = b$ παίρνουμε:

$$\ln(I) - \ln(I_0) = - \sigma * N * b$$

$$\text{ή} - \ln(I / I_0) = \sigma * N * b.$$

Επειδή N (molecules/cm³) * (1 mole / 6.023x10²³ molecules) * 1000 cm³ / liter = c (moles/liter)

Και $2.303 * \log(x) = \ln(x)$

Τότε $-\log(I / I_0) = \sigma * (6.023x10^{20} / 2.303) * c * b$

ή $-\log(I / I_0) = A = \varepsilon * b * c$

όπου $\varepsilon = \sigma * (6.023x10^{20} / 2.303) = \sigma * 2.61x10^{20}$

Υπενθυμίζουμε κάποιους κύριους όρους οι οποίοι χρησιμοποιούνται ευρέως στην φασματοσκοπία Τα φάσματα απορρόφησης χαρακτηρίζονται από την *Διαπερατότητα* (*Transmittance*) η οποία ορίζεται ως:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad 7.$$

όπου I είναι η ένταση της διερχόμενης δέσμης μέσω του δείγματος και I_0 η ένταση της προσπίπτουσας στο δείγμα. Όταν το δείγμα είναι σε μορφή διαλύματος I λαμβάνεται η ένταση του φωτός που διήλθε από το δείγμα και I_0 από το διαλύτη. Ένας άλλος τρόπος περιγραφής φασμάτων είναι με όρους *Απορροφητικότητας* ή *Απορρόφησης* (*Absorbance*) A όπου:

$$A = -\log \frac{I}{I_0} \quad 8.$$

Ένα τελείως διαφανές δείγμα θα δώσει $T=1$, $A=0$ ενώ ένα πλήρως μη διαπερατό (αδιαφανές) θα δώσει $T=0$ $A=\infty$.

Η απορρόφηση A εξαρτάται από την οπτική διαδρομή του δείγματος d , και την συγκέντρωση των μορίων που απορροφούν c σύμφωνα με τον Νόμο των Beer-Lambert:

$$A = \varepsilon c d \quad 9.$$

Όπου ε είναι ο συντελεστής απορροφητικότητας (absortivity). Όταν η συγκέντρωση εκφράζεται σε moles/lit τότε ε είναι η *μοριακή απορροφητικότητα* μια χαρακτηριστική ιδιότητα της μετρούμενης ουσίας η οποία εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μήκος κύματος και σε μικρότερο βαθμό από το διαλύτη και την θερμοκρασία.

B16.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Περιγραφή του φασματοφωτομέτρου:

Το φασματοφωτόμετρο του πειράματος είναι ένα Hitachi U-1800 του οποίου τα κύρια μέρη είναι τα εξής: πηγή, μονοχρωμάτορας, κυψελίδα τοποθέτησης δειγμάτων, ανιχνευτής και μετατροπέας του σήματος αναλογικό σε ψηφιακό. (σχήμα 16-3).

Η πηγή είναι μία λάμπα πυράκτωσης βολφραμίου (W1) η οποία παράγει λευκό φως για την περιοχή του ορατού (μκ μεγαλύτερο των 340 nm) και μια λάμπα δευτερίου

(D₂) για την περιοχή UV. Ένα συγκεντρωτικό κάτοπτρο M₁ στέλνει μια λευκή δέσμη φωτός από την πηγή στον μονοχρωμάτορα μέσα από τη σχισμή εισόδου (Entrance slit).

Ο *μονοχρωμάτορας* –διάταξη Seya-Namioka- αποτελείται από ένα κοίλο περιθλαστικό φράγμα ανάκλασης που είναι το στοιχείο διασποράς- (1/600mm) το οποίο δηλαδή αναλύει την πολυχρωματική δέσμη στα συνιστώμενα μήκη κύματος, με το οποίο η δέσμη αναλύεται και παραλληλίζεται. Οι θέσεις εισόδου και εξόδου της δέσμης βρίσκονται μεταξύ τους υπό γωνία 70,5°. Η επιλογή του μήκους κύματος γίνεται με την περιστροφή του φράγματος με μηχανισμό γύρω από τη διχοτόμο της γωνίας μεταξύ προσπίπτουσας- και εξερχόμενης ακτίνας. Το πλεονέκτημα αυτής της διάταξης είναι ότι αποφεύγονται οι κινητοί καθρέφτες, ελαττώνεται η αλληλεπίδραση του φωτός με άλλα στοιχεία του μονοχρωμάτορα, συντομεύεται η οπτική διαδρομή και αυξάνεται η ενεργειακή του απόδοση. Ένα σύστημα φίλτρων (F) που βρίσκεται μετά τη σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα περιορίζει την παράσιτη ακτινοβολία αποκλείει τις ακτίνες που προκύπτουν από μεγαλύτερες τάξεις περίθλασης τις ακτίνες που προσπιπτουν λόγω σκεδασης κλπ.

Το μονοχρωματικό φως προσπίπτει στο παραβολικό κάτοπτρο M₂ και διαχωρίζεται μέσω ενός ημιδιαπερατού καθρέφτη (half mirror) σε δυο δέσμες το ένα τμήμα αποτελεί την δέσμη αναφοράς και το άλλο διέρχεται μέσω του δείγματος. Η δέσμη αναφοράς ανακλάται στον καθρέφτη M₄ και ανιχνεύεται μέσα από τον ανιχνευτή 2 (Detector 2) ενώ η δέσμη που προσπίπτει στο δείγμα διέρχεται από ένα καθρέφτη M₃, την κυψελίδα του δείγματος, από το φακό κι εν συνεχεία προσπίπτει στον ανιχνευτή 1 (Detector 1). Οι ανιχνευτές αποτελούνται από φωτοδιοδους πυριτίου.

Ο λόγος των δυο σημάτων σταθεροποιείται με σύγκριση μεταξύ τους. Το οπτικό σήμα μετατρέπεται σε ηλεκτρικό σήμα στον ανιχνευτή, ενισχύεται, μετατρέπεται από αναλογική σε ψηφιακή μορφή, μετατρέπεται σε λογαριθμικό, και δίνει τα δεδομένα της απορρόφησης ενώ μέσω ενός RS-232 σειριακού interface το σήμα μεταφέρεται στον υπολογιστή.

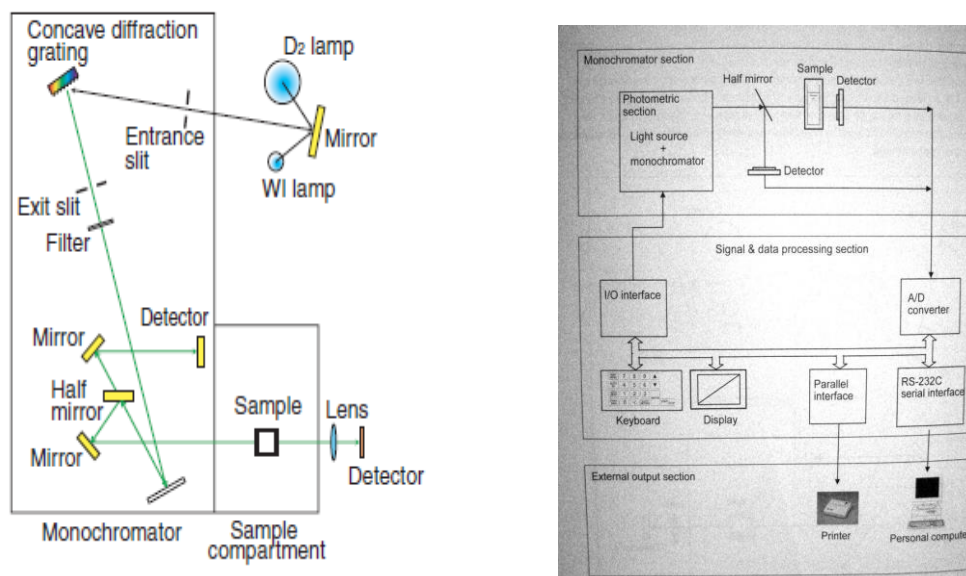
Οι *κυψελίδες* τοποθέτησης του δείγματος είναι από γυαλί για την περιοχή του ορατού ενώ από χαλαζία για την περιοχή του υπεριώδους και τοποθετούνται μετά τον μονοχρωμάτορα σε τετράδα. Πριν από κάθε χρήση οι κυψελίδες πλένονται καλά, με απιονισμένο νερό και αιθυλική αλκοόλη και κατόπιν να αφήνονται να στεγνώσουν. Πρέπει να διατηρούνται απόλυτα στεγνές και χωρίς θολώματα. Απαγορεύεται η επαφή των επιφανειών από τις οποίες διέρχεται το φως με τα δάχτυλα. Κατά την χρήση σφραγίζονται με πάμα προς αποφυγή εξάτμισης του διαλύτη και μεταβολής των συγκεντρώσεων

B16.3.2 Πειραματική διαδικασία

Παρασκευή διαλυμάτων

Τα διαλύματα διατήρησης (stock) που φυλάσσονται στο ψυγείο παρασκευάστηκαν με ζύγιση 1-4 mg χρωστικής και διάλυση σε 10 ml μεθανόλης. Εν συνεχεία το διάλυμα αυτό αραιώθηκε με τη βοήθεια μιας σύριγγας Hamilton 250μl (1μl=10⁻³ ml)σε τελικό όγκο 25 ml. Χρησιμοποιείστε το φασματοφωτόμετρο για να πάρετε το φάσμα στην περιοχή του ορατού (400-800 nm). Ίσως χρειαστεί να

διαλυθεί ακόμα μια φορά το διαλυμα προκειμένου η απορρόφηση να μην ξεπεράσει τη μονάδα.



Σχήμα 16.2.4 Διάγραμμα οπτικού και ηλεκτρονικού μέρους του οργάνου. Α) Διακρίνονται οι λυχνίες δευτερίου και βολφραμίου, ο καθρέφτης που οδηγεί τη δέσμη στο μονοχρωμάτορα, η σχισμή εισόδου, ο μονοχρωμάτορας, το κοίλο φράγμα περίθλασης η σχισμή εξόδου το Φίλτρο αποκοπής. Η δέσμη διέρχεται από ένα ημιδιαπερατο καθρέπτη διαχωρίζεται, προσπίπτει στην κυψελίδα του δείγματος και στον ανιχνευτή 1 ενώ η δέσμη αναφοράς στον ανιχνευτή 2.

Χρήση του λογισμικού UV-Solutions για τη λήψη φάσματος

Ανοίγουμε το φασματοφωτόμετρο και τον υπολογιστή και φορτώνουμε το λογισμικό UV-Solutions II. Αυτόματα φορτώνεται η μέθοδος μέτρησης που περιλαμβάνει τον τρόπο της μέτρησης (ένα μήκος κύματος ή σάρωση), το εύρος σχισμής του μονοχρωμάτορα και την ταχύτητα σάρωσης, ενώ το όργανο κάνει μια σειρά από απαραίτητες βαθμονομήσεις. Η λήψη του φάσματος γίνεται με σάρωση του μήκους κύματος από 400 έως 800nm, σφάλμα μέτρησης ± 0.5 nm, και εύρος σχισμής 4 nm και ταχύτητα σάρωσης 100 nm/min.

Μόλις τελειώσει η διαδικασία βαθμονόμησης η σειρά των δειγμάτων μεταφέρεται στην κυψελίδα προσθέτοντας σαν πρώτο δείγμα το διαλύτη (μεθανόλη). Ονομάζουμε κάθε δείγμα με τα στοιχεία της ομάδας την ημερομηνία και το δείγμα και περιμένουμε να τελειώσει η κατάσταση αναμονής (η κίτρινη ένδειξη αλλάζει σε πράσινη). Χρησιμοποιούμε το measure για να αρχίσουμε τη μέτρηση ενώ με τη βοήθεια του ειδικού μοχλού τοποθετούμε στη θέση διαδρομής του φωτός μια-μια τις κυψελίδες. Σημειώνουμε στο τετράδιο μας τα μέγιστα όπως εμφανίζονται σε κάθε φάσμα μετακινώντας τον δείκτη (cursor) και καταγράφουμε επίσης τις αντιστοίχως απορροφήσεις του τυφλού διαλύματος της μεθανόλης. Το πρόγραμμα μας δίνει τη δυνατότητα να επεξεργαστούμε παράλληλα τα φάσματα με την εντολή overlay. Εκτυπώνουμε τα φάσματα και επικολλούμε ένα αντίγραφο στο Εργαστηριακό τετράδιο.

B16.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Σημειώστε τα μέγιστα για κάθε ένωση και αντίστοιχα την απορρόφηση του τυφλού της μεθανόλης. Αφαιρέστε την απορρόφηση της μεθανόλης. Παρουσιάστε τα μέγιστα των απορροφήσεων με μορφή πινάκων.
2. Πως ερμηνεύεται το χρώμα κάθε χρωστικής σε σχέση με το μήκος κύματος που απορροφά; Χαρακτηρίστε τη μετατόπιση [4]. Είναι αναμενόμενη;
3. Συγκρίνετε τα μέγιστα όπως προκύπτουν από την εφαρμογή της εξίσωσης 5 και 6 του εγχειριδίου. Σε τι οφείλονται οι αποκλίσεις;
4. Μπορείτε να ερμηνεύσετε την ευρύτητα της κορυφής που παρατηρείται στο φάσμα της υγρής κατάστασης σε σχέση με τις στενές απορροφήσεις για την αέρια κατάσταση και να σχολιάσετε;
5. Υπολογίστε τις συγκεντρώσεις των δειγμάτων σας από τα αριθμητικά δεδομένα του εργαστηριακού τετραδίου όσον αφορά τις συγκεντρώσεις και τις αραιώσεις. Εάν ισχύουν οι τιμές του ϵ (γραμμομοριακός συντελεστής απορροφητικότητας) της βιβλιογραφίας [5] υπολογίστε τις συγκεντρώσεις που έχετε δεδομένης και της εξάτμισης του διαλύτη. Ποια είναι η σημασία του ϵ και τι σημαίνει η αύξηση του από την πρώτη στην τρίτη ένωση.
6. Μετατρέψτε τα μήκη κύματος κάθε διαλύματος σε κυματάρια. Υπολογίστε τη διαφορά των κορυφών κάθε διαλύματος μεταξύ τους. Σε ποια περιοχή του φάσματος αντιστοιχούν [3],[7]; Με ποιο επιχείρημα οι συγγραφείς της 7 τεκμηριώνουν την άποψη τους; Μπορείτε να αιτιολογήσετε;
7. Υπολογίστε μια μέση τιμή του συντελεστή α για την οικογένεια χρωστικών που μελετήσατε και συγκρίνετε με την βιβλιογραφία [6]. Μπορεί η μέση τιμή να υπερβαίνει το 1.
8. Υπολογίστε το σφάλμα στο ϵ αν το σφάλμα της ζυγαριάς είναι $5 \cdot 10^{-5} \text{g}$ και το σφάλμα της απορρόφησης 0,002 ενώ το σφάλμα της σύριγγας 3 μl .
9. Μια ακόμα οικογένεια οργανικών συζυγών μορίων είναι τα πολυένια. Το μοντέλο του ελευθέρου ηλεκτρονίου μπορεί επίσης να εφαρμοστεί σε αυτά. Ας πάρουμε για παράδειγμα το β -καροτένιο. Το συζυγιακό αυτό πολυένιο έχει μοριακό τύπο $\text{C}_{40}\text{H}_{56}$. Το μήκος του κουτιού που συμπεριλαμβάνει 22 π ηλεκτρόνια είναι 18,5 Å ενώ το μοριακό του βάρος 536.87. Η διαφορά με τα μόρια των χρωστικών που μελετήσαμε είναι ότι δεν συμπεριλαμβάνει στις άκρες του κουτιού άτομα αζώτου. Υπολογίστε την ενεργειακή διαφορά που προκύπτει καθώς και το θεωρητικό μήκος κύματος. Εάν η πειραματική τιμή του μέγιστου μήκους κύματος είναι 470 nm ποιο χρώμα θα έχει το καροτένιο;

B16.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. H. Kuhn, *J. Chem. Phys.* (1949) **17**, p. 1198
2. D. P. Shoemaker, C. W. Garland, and J. W. Nibler, *Experiments in Physical Chemistry 6th ed.*, Section XIV, McGraw-Hill New York (1996).
3. *J Chem. Educ.* **56**,4, 1929 σελ 249.
4. Φ Νταής *Φασματοσκοπία* Εκδόσεις Ε.Α.Π. Πάτρα 2001
5. Sheppard, Geddea *J.A.C.S.*(1944) **66**,σελ 2003
6. Bahnick *J. Chem. Educ.* **71**, (1994) σελ 171.
7. Zarow A. *J. of Undergraduate Research* **8**(2009), σελ 7.
8. Sime physical Chemistry: Methods, Techniques, and Experiments □ Saunders Golden Sunburst Series (1990)

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ ΥΠΕΡΥΘΡΟΥ (IR) ΦΑΣΜΑΤΑ ΔΟΝΗΣΗΣ ΠΕΡΙΣΤΡΟΦΗΣ ΔΙΑΤΟΜΙΚΟΥ ΜΟΡΙΟΥ

17.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πείραμα αυτό θα ασχοληθούμε με το φάσμα υπερύθρου διατομικών μορίων όπως είναι το HCl. Από την λεπτομερή μελέτη των περιστροφικών μεταπτώσεων που συνοδεύουν την θεμελιώδη δονητική μετάπτωση μπορούμε να υπολογίσουμε την ροπή αδρανείας του μορίου, την διαπυρηνική απόσταση (μήκος δεσμού) της βασικής και διεγερμένης κατάστασης. Επί πλέον από τη θεμελιώδη συχνότητα δόνησης προσδιορίζεται η σταθερά του δεσμού που είναι μέτρο της ισχύος του δεσμού.

17.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

17.2.1 Μοντέλο του αρμονικού ταλαντωτή

Ο απλούστερος τρόπος για να περιγραφεί η δόνηση ενός διατομικού μορίου είναι να θεωρηθεί το μόριο σαν αρμονικός ταλαντωτής. Η εξίσωση που περιγράφει την κίνηση του μορίου προσομοιώνεται με την κίνηση ενός ελατηρίου σύμφωνα με τον νόμο του Hook

$$f = k(r - r_e) \quad 1.$$

όπου f είναι η δύναμη επαναφοράς, k είναι η σταθερά του ελατηρίου (δεσμού), r η ενδοατομική απόσταση και r_e η θέση ισορροπίας. Η δυναμική ενέργεια είναι ανάλογη του τετραγώνου της απόκλισης από την θέση ισορροπίας, δηλ.

$$U = \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \quad 2.$$

και η εξίσωση του Schrodinger για τον αρμονικό ταλαντωτή¹ λαμβάνει την μορφή:

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu} \frac{d^2\Psi}{dx^2} + \frac{1}{2} kx^2\Psi = E\Psi \quad 3.$$

όπου $x=r-r_e$ $\hbar=h/2\pi$ όπου h είναι η σταθερά του Planck, και $\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ είναι η ανηγμένη μάζα του ταλαντωτή. Η μορφή της εξ. 3 είναι ιδιαίτερη, οι λύσεις της, ιδιοσυναρτήσεις, είναι της μορφής:

$$\Psi(x) = N_v e^{-\frac{\sqrt{k\mu}}{2\hbar} x^2} H_v(x) \quad 4.$$

Όπου:

$$N_v = \left[\left(\frac{\sqrt{k\mu}}{\hbar\pi} \right)^{1/2} \frac{1}{v! 2^v} \right]^{1/2} \quad 5.$$

και

$$H_v(x) = (-1)^v e^{x^2} \frac{d^v}{dx^v} (e^{-x^2}) \quad 6.$$

είναι τα πολυώνυμα Hermite.

Οι ιδιοτιμές της ενέργειας είναι:

$$E_v = (v + 1/2)\hbar\nu, \quad v=0,1,2,3\dots \quad 7.$$

¹ Η εξίσωση αυτή περιγράφει την κίνηση του συστήματος κβαντομηχανικά

όπου ν είναι ο δονητικός κβαντικός αριθμός, h η σταθερά του Planck, $\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{2\mu}}$

είναι η συχνότητα της ταλάντωσης και $H_\nu(x)$ είναι τα πολυώνυμα Hermite. Παρατηρούμε ότι οι τιμές της ενέργειας είναι διακριτές (κβαντισμένες) ενώ η ελάχιστη τιμή $\nu=0$, *ενέργεια μηδενικής στάθμης* είναι διάφορη του μηδενός! Η δεύτερη αυτή παρατήρηση σημαίνει ότι ακόμη και σε 0 K (απόλυτο μηδέν της θερμοκρασίας) τα μόρια εξακολουθούν να δονούνται, ένα αποτέλεσμα (φαινόμενο) καθαρά κβαντικό.

Παραδοσιακά, στην φασματοσκοπία έχουν επικρατήσει εμπειρικές μονάδες ενέργειας που στην ουσία δεν είναι καν μονάδες ενέργειας. Μια τέτοια μονάδα ενέργειας είναι οι κυματάρια (wavenumbers, cm^{-1}) $\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c}$, όπου λ είναι το μήκος κύματος και c η ταχύτητα του φωτός. Έτσι η εξ. 5 μετασχηματίζεται στην μορφή:

$$E_\nu = (\nu + 1/2)\tilde{\nu} \quad (\text{cm}^{-1}) \quad 8.$$

Στην πραγματικότητα όμως, οι δεσμοί των μορίων δεν είναι τόσο *ιδανικοί* ώστε να υπακούουν στο νόμο του Hook, αφού είναι γνωστό ότι οι δεσμοί των μορίων *σπάζουν*. Συνεπώς, όταν οι απομακρύνσεις μεταξύ των πυρήνων γίνουν αρκετά μεγάλες, αναμένονται αποκλίσεις από την αρμονική ταλάντωση και συγκεκριμένα, η σταθερά του ελατηρίου να μειώνεται. Επίσης, όταν η ενδοπυρηνική απόσταση γίνει πολύ μικρή, τότε τα πυρηνικά φορτία αρχίζουν να απωθούνται με αποτέλεσμα η σταθερά του ελατηρίου να αυξάνεται σημαντικά.

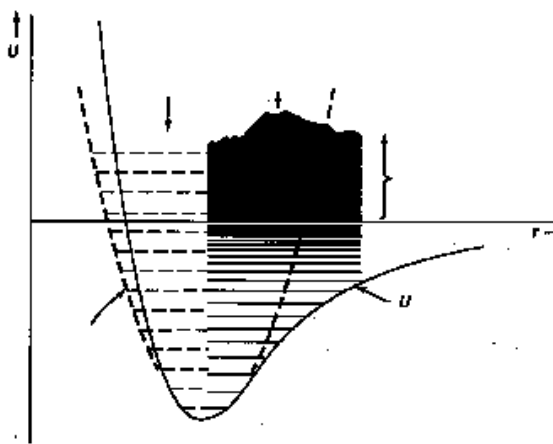
Η καμπύλη Morse περιγράφει την συμπεριφορά ενός *πραγματικού* διατομικού μορίου με μια εμπειρική εξίσωση:

$$U_{Morse} = D_e [1 - \exp(a(r - r_e))]^2 \quad 9.$$

όπου a και D_e είναι σταθερές. Η D_e αντιστοιχεί στο *βάθος του δυναμικού* (πηγαδιού), συμπεριλαμβανομένης και της μηδενικής στάθμης ενώ η a είναι ανάλογη της k του αρμονικού ταλαντωτή. Οι ιδιοτιμές της ενέργειας που προκύπτουν από την εξίσωση του Schrödinger για το δυναμικό Morse είναι:

$$E_\nu = (\nu + 1/2)\omega_e - (\nu + 1/2)^2 \omega_e x_e, \quad \nu=0,1,2,3\dots \quad 10.$$

ω_e είναι η αρμονική συχνότητα του ταλαντωτή και x_e είναι ο συντελεστής *ανααρμονικότητας*.



Σχήμα B17.2.1.1 Δυναμική ενέργεια U διατομικού μορίου σαν συνάρτηση της ενδοπυρηνικής απόστασης r . Οι στικτές γραμμές δίνουν το δυναμικό του αρμονικού ταλαντωτή και τα δονητικά επίπεδα. Τα ενεργειακά επίπεδα της καμπύλης Morse συγκλίνουν σε συνεχές.

B17.2.2 Κανόνες Επιλογής

Η απορρόφηση ή εκπομπή φωτονίων μεταξύ δονητικών επιπέδων της αυτής ηλεκτρονικής κατάστασης καθορίζεται (σε *πρώτη προσέγγιση*) από την *διπολική ροπή της μετάβασης* \vec{M} που ορίζεται ως εξής

$$A = \int \Psi_2^* \vec{\mu} \cdot \vec{E} \Psi_1 d\tau \cong \vec{E} \cdot \int \Psi(v'') \vec{\mu} \Psi(v') d\tau = \vec{E} \cdot \vec{M} \quad 11.$$

όπου $\Psi(v'')$ και $\Psi(v')$ είναι οι αρχική και τελική κατάσταση,² \vec{E} το ηλεκτρικό πεδίο του φωτός, $\vec{\mu} = \sum q_i \vec{r}_i$ η *διπολική ροπή του μορίου* (q_i το φορτίο στην θέση \vec{r}_i), και A η πιθανότητα να πραγματοποιηθεί η μετάπτωση. Επιτρεπτές μεταπτώσεις είναι εκείνες για τις οποίες $\Delta P \neq 0$ και επομένως $\vec{M} \neq 0$. Από τις ιδιότητες των πολυωνύμων Hermite αποδεικνύεται ότι

$$\vec{M} \neq 0 \text{ όταν } v'' = v' \pm 1 \quad 12.$$

Η μετάπτωση $v''=0 \rightarrow v'=1$ λέγεται *θεμελιώδης* και συνήθως είναι η πλέον ισχυρή μετάπτωση σε ένα δονητικό φάσμα απορρόφησης ή εκπομπής, επειδή η κατάσταση $v''=0$ έχει πάντα το περισσότερο πληθυσμό. Άλλες επιτρεπτές μεταπτώσεις όπως $v''=1 \rightarrow v'=2$ και $v''=2 \rightarrow v'=3$ εμφανίζονται σαν ασθενέστερες.

Πέραν όμως από την διπολική ροπή ενός μορίου, υπάρχουν και ασθενέστερες ροπές όπως η τετραπολική, οκταπολική. Όταν η ένταση του φωτός είναι αρκετά μεγάλη ή όταν οι ροπές των υψηλότερων τάξεων είναι σημαντικές, τότε δύναται να παρατηρηθούν μεταπτώσεις όπως $0 \rightarrow 2$, $0 \rightarrow 4 \dots$ ($\Delta v = \pm 2, 4 \dots$).

Η ενέργεια του φωτονίου που απαιτείται για μια δονητική μετάπτωση δίδεται από τη σχέση

$$\begin{aligned} \Delta E_v &= \left[(v'+1/2)\omega_e - (v'+1/2)^2 \omega_e x_e \right] - \left[(v''+1/2)\omega_e - (v''+1/2)^2 \omega_e x_e \right] \\ &= (v'+1/2 - v'' - 1/2)\omega_e - (v'+1/2 - v'' - 1/2)(v'+1/2 + v'' + 1/2)\omega_e x_e \\ &= \omega_e - (v'' + 1)\omega_e x_e \end{aligned} \quad 13.$$

B17.2.3 Μοντέλο του συμπαγούς στροφέα

Ο απλούστερος τρόπος περιγραφής της *περιστροφικής* κίνησης διατομικού μορίου είναι το μοντέλο του συμπαγούς (άκαμπτου) στροφέα σύμφωνα με το οποίο δυο άτομα μάζας m_1 και m_2 ενώνονται με ένα άκαμπτο χωρίς βάρος δεσμό. Η *ροπή αδρανείας* του μορίου I σε συνάρτηση των ατομικών μαζών και του μήκους του δεσμού.

$$I = \mu r^2 \quad 14.$$

Σύμφωνα με την εξίσωση του Schrödinger τα επιτρεπτά επίπεδα περιστροφικής ενέργειας σε ένα άκαμπτο διατομικό μόριο δίδονται από την εξίσωση :

$$E_J = \frac{h^2}{8\pi^2 I} J(J+1), \quad J=0,1,2,\dots \quad 15.$$

όπου J ο *κβαντικός αριθμός δόνησης* που λαμβάνει ακέραιες τιμές. Ορίζουμε την *περιστροφική σταθερά* του μορίου B :

$$B = \frac{h}{8\pi^2 I c}, \text{ μονάδες } \text{cm}^{-1} \quad 16.$$

Το μήκος δεσμού ενός πραγματικού μορίου μεταβάλλεται διότι όπως είδαμε πιο πάνω τα μόρια *δονούνται*. Μεταβολή του μήκους δεσμού έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της

² Στην περιγραφή μιας φασματοσκοπικής μετάπτωσης ο συμβολισμός " δηλώνει την κατάσταση με την χαμηλότερη ενέργεια και ' την κατάσταση με την υψηλότερη ενέργεια.

ροπής αδράνειας και κατά συνέπεια της σταθεράς B . Έτσι η σταθερά B στη πραγματικότητα εξαρτάται από το επίπεδο δόνησης και εμπειρικά βρίσκουμε ότι:

$$B_v = B_e - \alpha(\nu + 1/2)^2$$

όπου α είναι μια σταθερά που δηλώνει το ποσοστό σύζευξης μεταξύ της δονητικής και περιστροφικής κίνησης του μορίου.

Όταν κάποιο αντικείμενο περιστρέφεται εξασκείται σε αυτό μια φυγόκεντρος δύναμη που έχει σαν αποτέλεσμα τη μεταβολή της περιστροφικής ενέργειας ως εξής :

$$E_J = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad 17.$$

Η D_v ονομάζεται σταθερά φυγόκεντρης παραμόρφωσης.

Η εξίσωση που δίνει τα ενεργειακά επίπεδα ενός μορίου σε κυματάρθμους συνοψίζεται λοιπόν:

$$\frac{E(\nu, J)}{hc} = \bar{\nu}_e(\nu + 1/2) - \bar{\nu}_e x_e(\nu + 1/2) + B_e J(J+1) - D_e J^2(J+1)^2 - \alpha_e(\nu + 1/2)J(J+1) \quad 18.$$

Ο πρώτος και τρίτος όρος δεξιά προκύπτουν από τα μοντέλα αν θέσουμε $r = r_e$, ο δεύτερος όρος είναι διόρθωση λόγω της αναρμονικότητας x_e , ο τέταρτος όρος είναι η διόρθωση λόγω φυγόκεντρης παραμόρφωσης D_e , ενώ ο τελευταίος όρος συμπεριλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις δόνησης -περιστροφής α καθώς η μεταβολή της δόνησης μεταβάλλει το μήκος του δεσμού.

B17.2.4 Κανόνες επιλογής

Όπως για τα δονητικά φάσματα έτσι και για τα περιστροφικά, στη διπολική προσέγγιση η περιστροφική διπολική ροπή \vec{R} ορίζεται ως εξής

$$A = \int \Psi_2^* \vec{\mu} \cdot \vec{E} \Psi_1 d\tau \cong \vec{E} \cdot \int \Psi(J'') \vec{\mu} \Psi(J') d\tau = \vec{E} \cdot \vec{R} \quad 19.$$

1. *Περιστροφικά φάσματα του ίδιου δονητικού επιπέδου ($\nu'' = \nu'$)*

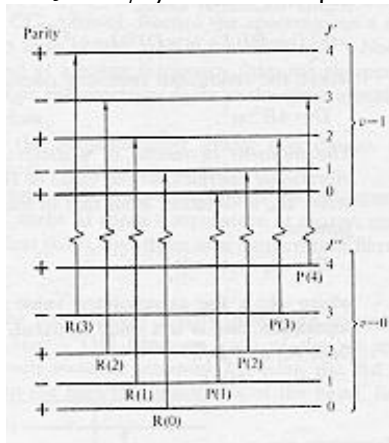
Πρέπει να υπάρχει *μόνιμη διπολική ροπή δηλ.* $\vec{\mu} \neq 0$. Επομένως **εξαιρούνται** τα ομοατομικά διατομικά μόρια π.χ. H_2 , Cl_2 , O_2 ... καθώς και τα γραμμικά πολυατομικά μόρια **με κέντρο συμμετρίας** όπως $H-C \equiv C-H$. Για τα υπόλοιπα μόρια ο κανόνας επιλογής είναι

$$\Delta J = \pm 1 \quad 20.$$

Αν $\Delta J = +1$ η μετάπτωση συμβολίζεται με το γράμμα **R** ενώ αν $\Delta J = -1$ η μετάπτωση συμβολίζεται με το γράμμα **P**.

Η ενέργεια του φωτονίου που απαιτείται για την μετάπτωση μεταξύ δύο περιστροφικών επιπέδων από είναι:

$$\begin{aligned} \Delta E_J &= B_v J'(J'+1) - D_v J'^2(J'+1)^2 - B_v J''(J''+1) - D_v J''^2(J''+1)^2 \\ &= \begin{cases} B_v(J''+1)(J''+1+1) - D_v(J''+1)^2(J''+1+1)^2 - B_v J''(J''+1) - D_v J''^2(J''+1)^2 \\ B_v J'(J'+1) - D_v J'^2(J'+1)^2 - B_v(J'-1)(J'-1+1) - D_v(J'-1)^2(J'-1+1)^2 \end{cases} \\ &= \begin{cases} 2B_v(J''+1) - 4D_v(J''+1)^3, & \Delta J = +1 \\ 2B_v J' - 4D_v J'^2(J'+1), & \Delta J = -1 \end{cases} \end{aligned}$$

2. Περιστροφικά φάσματα μεταξύ διαφορετικών δονητικών επιπέδων $\Delta v = \pm 1$ 

Σχήμα B17.2.4.1 Λεπτή υφή δονητικού φάσματος $v''=0 \rightarrow v'=1$ οφειλόμενη σε περιστροφικές μεταπτώσεις

Στο σχήμα 1 δίνονται παραστατικά διάφορες περιστροφικές μεταπτώσεις που συνοδεύουν την θεμελιώδη δονητική μετάπτωση $v=0 \rightarrow v=1$. Αν συμβολίσουμε με $\bar{\nu}_0$ την ενέργεια σε κυματάρια της μη επιτρεπτής μετάπτωσης $v=0, J=0 \rightarrow v=1, J=0$ τότε από την σχέση 18 για μεταπτώσεις του κλάδου P έχουμε:

$$\bar{\nu}_P = \bar{\nu}_0 + (2B_e - 3a_e) + (2B_e - 4a_e)J'' - a_e J''^2 \quad 21.$$

ενώ για μεταπτώσεις του κλάδου R:

$$\bar{\nu}_R = \bar{\nu}_0 - (2B_e - 2a_e)J'' - a_e J''^2 \quad 22.$$

όπου J αναφέρεται στον κβαντικό αριθμό περιστροφής της χαμηλότερης δονητικής κατάστασης (εδώ $v''=0$) παρατηρούμε δε ότι $\bar{\nu}_P < \bar{\nu}_0 < \bar{\nu}_R$. Οι δύο εξισώσεις εκφράζουν τις απορροφήσεις των δυο κλάδων. Εάν το a_e ήταν μηδέν προβλέπεται μια σειρά απορροφήσεων σε ίσα $2B_e$ διαστήματα με εξαίρεση την $\bar{\nu}_0$. Εάν όμως λάβουμε υπ όψιν τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ δόνησης και περιστροφής (μη μηδενικό a_e) τότε είναι εξηγήσιμο γιατί οι απορροφήσεις του κλάδου R βρίσκονται κάπως κοντύτερα ενώ του κλάδου P μακρύτερα όπως επιβεβαιώνεται σε ένα φάσμα (σχήμα 5). Αν αντικαταστήσουμε το J'' με το $-m$ στη σχέση 15 και το $(J''+1)$ με το m για την σχέση 16 και υποθέσουμε ότι $D''=D'=D_e$ παίρνουμε μια νέα εξίσωση ισοδύναμη με τον συνδυασμό 15 και 16.

Η νέα αυτή σχέση είναι η εξής:

$$\bar{\nu}_{P,R} = \bar{\nu}_0 + (2B_e - 2a_e)m - a_e m^2 - 4D_e m^3 \quad 23.$$

Όπου το m παίρνει ακέραιες τιμές και για $m=0$ μας δίνει τη συχνότητα της “καθαρής δονητικής μετάπτωσης”

Η εξίσωση 17 δείχνει ότι η ταινία απορρόφησης στο φάσμα IR θα αποτελείται από μια σειρά κορυφών η θέση των οποίων προσδιορίζεται από τις τιμές του πολωνύμου της εξίσωσης 23. Η αντίστροφη πορεία είναι επίσης δυνατή δηλαδή αν προσαρμόσουμε τα δεδομένα του φάσματος (κυματάρια κάθε κορυφής και αντίστοιχο m) στην εξίσωση 23 είναι δυνατόν να βρούμε τις παραμέτρους και από αυτές να βρούμε τα $\bar{\nu}_0$, B_e , a_e και D_e . Σύμφωνα με τον ορισμό που δόθηκε παραπάνω για το $\bar{\nu}_0$ μπορούμε να γράψουμε την εξής σχέση:

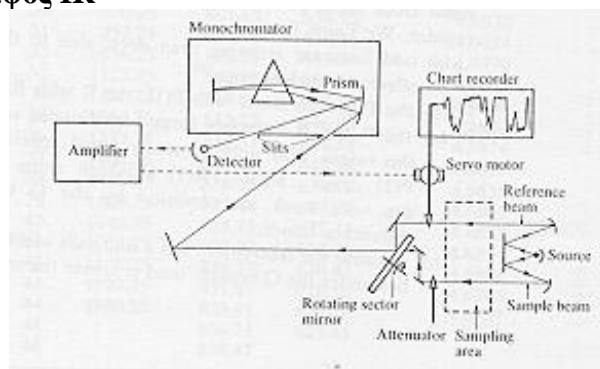
$$\bar{\nu}_0 = \bar{\nu}_e - 2x_e \bar{\nu}_e$$

24.

Επειδή $2x_e \bar{\nu}_e \ll \bar{\nu}_e$ το κατά προσέγγιση ισούται με το ω_e . Για να βρούμε το $x_e \bar{\nu}_e$ πρέπει να πάρουμε το φάσμα τουλάχιστον δύο ταινιών $\nu=0 \rightarrow \nu=1$ και $\nu=1 \rightarrow \nu=2$.

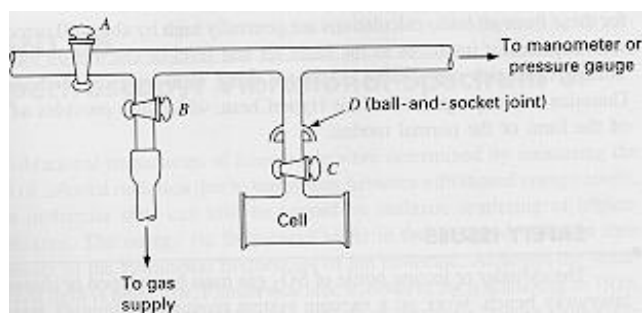
B17.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B17.3 .1 Φασματογράφος IR



Σχήμα B17.3 .1.1 Διάγραμμα ενός φασματογράφου IR

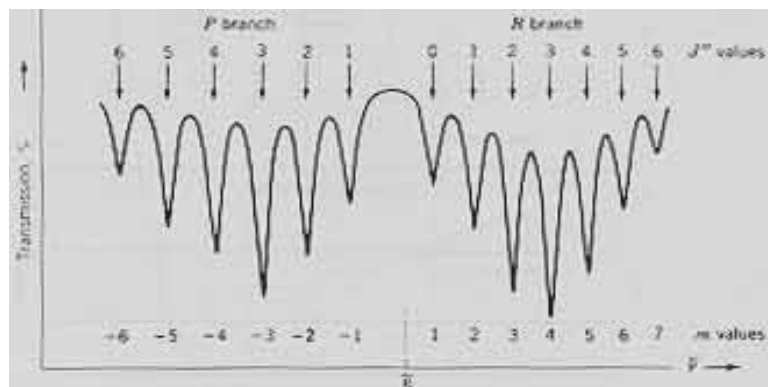
Στο σχήμα 3 φαίνεται διαγραμματικά η αρχή λειτουργίας ενός υπέρυθρου φασματογράφου διπλής δέσμης. Η υπέρυθη ακτινοβολία που εκπέμπεται από την πηγή (source) χωρίζεται σε δύο δέσμες όπου η μια διέρχεται από το κελί με το αέριο (sample beam) ενώ η άλλη είναι δέσμη αναφοράς (reference beam). Οι δυο δέσμες ενώνονται μέσω ενός καθρέπτη ο οποίος περιστρέφεται κατά τομείς (rotating sector mirror) και κατόπιν αναλύονται από ένα μονοχρωμάτορα. Το πρίσμα περιστρέφεται σιγά ώστε το μήκος κύματος που βγαίνει από την σχισμή (slit) και πέφτει στον ανιχνευτή να μεταβάλλεται σιγά και σταθερά. Αν στενέψουμε τις σχισμές του μονοχρωμάτορα η αναλυτική του ικανότητα αυξάνεται αλλά το σήμα πέφτει γι' αυτό απαιτείται η βέλτιστη ρύθμιση του εύρους της σχισμής. Ο μετριαστής (attenuator) που παρεμβάλλεται ρυθμίζει έτσι την δέσμη ώστε η ένταση της εκεί που δεν υπάρχει απορρόφηση από το αέριο να είναι ίση με την ένταση της δέσμης αναφοράς ούτως ώστε η ενιαία δέσμη που προκύπτει να μην έχει μεταβαλλόμενη ένταση από την περιστροφή του καθρέπτη. Όταν όμως από την σχισμή εξόδου του μονοχρωμάτορα εξέρχονται μήκη κύματος στα οποία υπάρχει απορρόφηση από το αέριο τότε το σήμα του ανιχνευτή παρουσιάζει κυματοειδείς αυξομειώσεις το εύρος των οποίων καταγράφεται στο χαρτί (chart recorder) σαν συνάρτηση του χρόνου δηλαδή του μήκους κύματος. Για μεγαλύτερη διακριτικότητα χρησιμοποιούνται φασματογράφοι που έχουν την δυνατότητα να μετασχηματίσουν αυτό το εύρος με μετασχηματισμό Fourier.



Σχήμα B17.3 .1.2 Συναρμολόγηση γραμμής κενού για πλήρωση κυψελίδας IR

Λήψη φάσματος αερίου

Η κυψελίδα IR εκκενώνεται με μια αντλία κενού. Κατόπιν από τη γραμμή του αερίου αφήνεται να περάσει αέριο HCl ώσπου η πίεση του να φθάσει τα 150 Torr. Έπειτα κλείνουμε τις στρόφιγγες πρώτα της κυψελίδας και κατόπιν του αερίου και εκκενώνουμε την γραμμή από την περίσσεια του HCl. Αποσυνδέουμε την κυψελίδα από τη γραμμή του αερίου και την τοποθετούμε στον φασματογράφο υπερέυθρου. Παίρνουμε το φάσμα του αερίου μια φορά σε χαμηλή και μια φορά σε υψηλή διακριτική ικανότητα. Κατά τη διάρκεια της σάρωσης σημειώνουμε πάνω στο χαρτί τους κυματάριθμους προσεκτικά ώστε να μπορέσουμε να μετατρέψουμε την κλίμακα χρόνου σε κλίμακα κυματάριθμων.



Σχήμα B17-5 Σχηματικό διάγραμμα ενός φάσματος υπερέυθρου δόνησης-περιστροφής διατομικού μορίου όπου στον κατακόρυφο άξονα καταγράφεται η Διαπερατότητα %.

B17.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ-ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Στο φάσμα υψηλής διακριτικής ικανότητας σημειώστε τους κλάδους και αντιστοιχίστε κάθε κορυφή του στην αντίστοιχη περιστροφική μετάπτωση.
2. Παρουσιάστε τα αποτελέσματα υπό μορφή πινάκων (σε cm^{-1}) ως προς J . Κατόπιν κατασκευάστε διάγραμμα $\bar{\nu}$ ως προς m . Προσαρμόστε την καμπύλη σε μια τριτοβάθμια εξίσωση (εξ 23) και κατόπιν από τις παραμέτρους τις καμπύλης βρείτε τα $\bar{\nu}_0$, B_e , a_e και D_e .
3. Μια άλλη μέθοδος χειρισμού των πειραματικών δεδομένων είναι η μέθοδος των *συνδυασμένων διαφορών*. Σύμφωνα με αυτήν
 - α. Εάν πάρουμε την διαφορά $\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J+2)$ και κάνουμε το διάγραμμα ως προς $2J+3$ η κλίση της ευθείας θα δώσει το B_0 (γιατί;).
 - β. Εάν πάρουμε την διαφορά $\bar{\nu}_R(J) - \bar{\nu}_P(J)$ και κάνουμε το διάγραμμα ως προς $2J+1$ θα έχουμε μια ευθεία η οποία θα μας δώσει το B_1 (γιατί;).
4. Σχολιαστε τις τιμές που προέκυψαν από κάθε μια διαδικασία καθώς και από τη βιβλιογραφία.
5. Η ένταση των φασματικών γραμμών συσχετίζεται με τον αριθμό των διαθέσιμων καταστάσεων $(2J+1)$ και επίσης με την διαφορά ενέργειας μεταξύ τους $\exp[-BJ(J+1)/kT]$ όπου k η σταθερά Boltzman και T η θερμοκρασία. Αν παραγωγίσουμε ως προς J (dI/dJ) και εξισώσουμε την παράγωγο με 0 προκύπτει το μέγιστο της κατανομής και από αυτό η θερμοκρασία του δείγματος. Δείξτε ότι $T = 2B/k(J_{\max} + 1/2)^2$. Υπολογίστε τη δονητική θερμοκρασία του δείγματος εάν J_{\max} είναι η κορυφή με τη μεγαλύτερη ένταση του φάσματος.
6. Από το B_e υπολογίστε τη ροπή αδράνειας I και τη διατομική απόσταση για το HCl στη θέση ισορροπίας.
7. Υπολογίστε την κατώτερη ενέργεια δόνησης. Ποια είναι η φυσική σημασία της.
8. Υπολογίστε τη σταθερά k του δεσμού Υδρογόνου-Χλωρίου.

9. Προσδιορίστε επίσης τις αντίστοιχες σταθερές για το φάσμα του HCl^{37} . Δείξτε ότι οι σχέσεις των θεμελιωδών δονητικών συχνοτήτων είναι $\frac{\bar{\nu}_{e\text{HCl}^{37}}}{\bar{\nu}_{e\text{HCl}^{35}}} = \left(\frac{\mu_{\text{HCl}}}{\mu_{\text{HCl}^{37}}}\right)^{1/2}$. Αλλάζει το μήκος

δεσμού ;

10. Εφαρμογές του πειράματος. Πώς μπορούμε όταν γνωρίζουμε τις ακριβείς τιμές των ενεργειακών επιπέδων ενός μορίου να υπολογίσουμε τις θερμοδυναμικές ιδιότητες του;

B17.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Garland et al *Experiments in Physical chemistry* ,(seventh edition MacGraw-Hill 2003) New York
2. Hertzberg *Molecular spectrum and molecular structure* (Krieger Melbourne 1989)
3. Hollas *Modern spectroscopy* (third edition J.Wiley Sussex 1997)
4. Schwenz R et al *J.chem. Educ.* **76**,9, 1302 ,(1999)
5. Sime *Physical Chemistry: Methods, techniques, experiments* (Saunders college Sacramento 1990)

ΦΑΣΜΑΤΟΣΚΟΠΙΑ NMR ΕΥΡΕΣΗ ΣΤΑΘΕΡΑΣ ΙΣΟΡΡΟΠΙΑΣ ΣΤΟ ΣΥΣΤΗΜΑ ΚΕΤΟΝΗΣ -ΕΝΟΛΗΣ

B18.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Τα ενεργειακά επίπεδα ενός πυρήνα με μαγνητική ροπή εντός μαγνητικού πεδίου μεταβάλλονται. Με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων μπορούμε να προκαλέσουμε μεταπτώσεις μεταξύ των δύο επιπέδων. Ο συντονισμός των πυρήνων που προκύπτει είναι χρήσιμος για το χαρακτηρισμό του χημικού περιβάλλοντος του πυρήνα. Στο πείραμα αυτό χρησιμοποιείται η φασματοσκοπία NMR πρωτονίου για να μελετηθεί η ισορροπία μίγματος κετόνης-ενόλης.

B18.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Σύμφωνα με την κβαντομηχανική η στροφορμή ενός πυρήνα εξαρτάται από το spin (ιδιοπεριστροφή) του σύμφωνα με τη σχέση

$$P = \hbar I \quad \text{η ακριβέστερα} \quad P = \hbar \sqrt{I(I+1)} \quad \text{όπου } I=0, 1/2, 1, \dots \quad 1.$$

ανάλογα με τα χαρακτηριστικά κάθε πυρήνα. Επειδή ο πυρήνας είναι φορτισμένος το spin δημιουργεί μαγνητικό δίπολο που το μέγεθός του εκφράζεται ως πυρηνική μαγνητική ροπή μ :

$$\mu = g \frac{e \hbar}{2mc} I \quad 2.$$

όπου e , m το φορτίο και η μάζα του πρωτονίου αντίστοιχα, c η ταχύτητα του φωτός και g μια σταθερά αναλογίας που ονομάζεται πυρηνικός παράγοντας g . Το μέγεθος μ εκφράζεται σε μονάδες πυρηνικής μαγνητόνης.

Η μαγνητική ροπή μ συνδέεται με τον γυρομαγνητικό λόγο γ με τη σχέση:

$$\mu = \gamma \hbar I$$

3.

Εκτός μαγνητικού πεδίου το άνυσμα της στροφορμής μπορεί να έχει οποιονδήποτε προσανατολισμό. Εντός όμως μαγνητικού πεδίου οι προσανατολισμοί είναι ορισμένοι και ίσοι αριθμητικά με $(2I+1)$.

Οι προσανατολισμοί αυτοί διαφέρουν κατά το ίδιο ποσό ενέργειας η οποία σε συνάρτηση με την ένταση του πεδίου δίνεται :

$$E = -\mu H_0 \cos\theta \quad \eta \quad E = -\gamma \hbar I H_0 \quad 4.$$

όπου θ είναι η γωνία που σχηματίζει ο άξονας περιστροφής spin με τη διεύθυνση του πεδίου H_0 .

Τα φάσματα NMR οφείλονται σε διεγέρσεις μαγνητικών πυρήνων μεταξύ γειτονικών σταθμών ενέργειας. Απαραίτητη προϋπόθεση είναι ο κβαντικός αριθμός $I \neq 0$ οπότε οι πυρήνες κατέχουν μαγνητική ροπή. Πυρήνες με spin μεγαλύτερο ή ίσο του 1 επί πλέον κατέχουν ηλεκτρονική τετραπολική ροπή (eQ).

Πυρήνες με **μηδενικό spin** είναι οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων και άρτιο αριθμό νετρονίων.

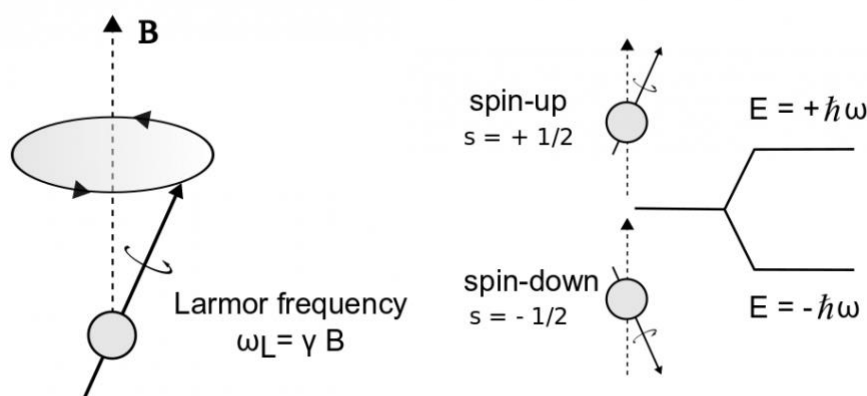
Πυρήνες με **ημιακέραιο spin** είναι οι πυρήνες με άρτιο αριθμό πρωτονίων η περιττό αριθμό νετρονίων ή το αντίστροφο (πχ ^1_1H $^{13}_6\text{C}$ $^{19}_9\text{F}$ έχουν $I=1/2$ ενώ ^7_3Li $^{23}_{11}\text{Na}$ έχουν $I=3/2$).

Πυρήνες με **ακέραιο spin** είναι οι πυρήνες με περιττό αριθμό πρωτονίων και περιττό αριθμό νετρονίων (πχ $I=1$ για το ^2_1D $^{14}_7\text{N}$ κλπ)

Το φαινόμενο του συντονισμού μπορεί να μελετηθεί και με κλασικό τρόπο αν εξετάσουμε την κίνηση που εκτελεί το μαγνητικό δίπολο μ που σχηματίζει αρχικά γωνία θ με το εξωτερικό πεδίο. Το εξωτερικό μαγνητικό πεδίο τείνει να καταστήσει παράλληλο το άνυσμα μ το οποίο λόγω του spin εκτελεί μεταπτωτική κίνηση γύρω από το άνυσμα H_0 . Η γωνιακή ταχύτητα της μεταπτωτικής κίνησης

$$\omega = 2\pi\nu = \gamma H_0 \quad 5.$$

ονομάζεται γωνιακή συχνότητα Larmor ενώ η προβολή του μ στο H_0 είναι κβαντισμένη.



Σχήμα B18.2.1 Α) Μεταπτωτική τροχιά μαγνητικού δίπολου. Β) Στάθμες ενέργειας πυρήνα μέσα σε μαγνητικό πεδίο.

B18.2 .1 Φάσματα ^1H NMR

Αν σε ένα δείγμα πυρήνων πρωτονίου (spin $1/2$) που βρίσκεται μέσα σε μόνιμο μαγνητικό πεδίο εντάσεως H_0 επιδράσουμε με ηλεκτρομαγνητική ακτινοβολία συχνότητας ν καθέτως προς την διεύθυνση του πεδίου (στην περιοχή των ραδιοσυχνοτήτων) τότε παρατηρείται πυρηνικός συντονισμός. Ο συντονισμός των πυρήνων δημιουργείται από μεταπτώσεις πυρήνων από τη χαμηλότερη στάθμη (η οποία αντιστοιχεί σε παράλληλο προσανατολισμό των ανυσμάτων του μ και H_0) στο άνω επίπεδο (αντιπαράλληλη θέση). Η συχνότητα συντονισμού αυξάνεται με την ένταση του πεδίου. Για παράλληλο και αντιπαράλληλο προσανατολισμό έχουμε: $\theta=0^\circ$ και $\theta=180^\circ$ οπότε

$$E_0 = -\mu H_0 \quad \text{και} \quad E_{180} = \mu H_0 \quad 6.$$

Η διάσπαση αυτή σε στάθμες ενέργειας μέσα σε μαγνητικό πεδίο είναι ανάλογη προς το φαινόμενο Zeeman το οποίο παρατηρείται στα ηλεκτρόνια.

Η διαφορά ενέργειας μεταξύ δυο προσανατολισμών spin (βλ και σχήμα B18-1) είναι

$$\Delta E = h\nu = \frac{\mu H_0}{h} = 2\mu H_0 = \gamma \hbar H_0$$

$$\nu = \frac{2\mu H_0}{h} = \frac{\gamma H_0}{2\pi} \quad 7.$$

B18.2 .2 Χημική μετατόπιση

Η συχνότητα συντονισμού είδαμε ότι είναι συνάρτηση του μαγνητικού πεδίου και του γυρομαγνητικού λόγου κάθε πυρήνα. Ο συντονισμός όμως ενός πυρήνα γίνεται σε συχνότητα εξαρτώμενη από το περιβάλλον του δηλαδή το είδος του δεσμού. Η εξάρτηση αυτή εξηγείται από την δράση των ηλεκτρονίων και το επαγόμενο πεδίο που δημιουργούν αντίθετο από το εφαρμοζόμενο. Έτσι ο πυρήνας υφίσταται ηλεκτρονική προστασία. Αν H_0 είναι η ένταση του πεδίου που εφαρμόζεται στον ελεύθερο πυρήνα

$$H_{\pi} = H_0(1-\sigma) \text{ και } \nu = \gamma/2\pi (1-\sigma)H_0 \quad 8.$$

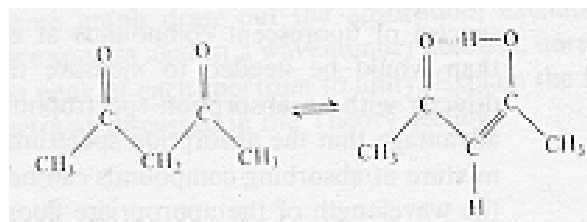
όπου σ είναι η διαμαγνητική σταθερά του ατόμου. Μετατόπιση σε υψηλότερες τιμές πεδίου οφείλονται σε διαμαγνητική μετατόπιση (σ θετικό) ενώ μετατόπιση σε μικρότερες τιμές πεδίου οφείλονται σε παραμαγνητική μετατόπιση (σ αρνητικό). Αυτό το φαινόμενο αποτελεί την βάση των χημικών εφαρμογών του NMR.

B18.2.3 Πορεία αποδιέγερσης

Η διαφορά ενέργειας που αντιστοιχεί στις διεγέρσεις των πυρήνων είναι πολύ μικρή. Η κατανομή Boltzman προβλέπει για συνήθεις θερμοκρασίες πολύ μικρή περίσσεια των πυρήνων της βασικής κατάστασης. Για το λόγο αυτό πρέπει η διαφορά αυτή να διατηρείται δηλαδή οι πυρήνες που βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση να επανέρχονται στη βασική. Η επάνοδος αυτή γίνεται με δύο πορείες αποδιέγερσης: αποδιέγερση spin-πλέγμα και αποδιέγερση spin-spin. Η πρώτη πορεία έχει να κάνει με την μεταφορά της επί πλέον ενέργειας των διεγερμένων πυρήνων ως θερμική στο σύστημα των γειτονικών μορίων η οποία χρησιμοποιείται για την αύξηση ενέργειας μεταφοράς και περιστροφής των μορίων και εκφράζεται ως T_1 . Σύμφωνα με την δεύτερη πορεία η αποδιέγερση επιτυγχάνεται με μεταφορά της επί πλέον ενέργειας σε άλλον πυρήνα που βρίσκεται στη βασική κατάσταση και εκφράζεται ως T_2 (T_1 και T_2 χρόνοι αποδιέγερσης). Όταν η αποδιέγερση δεν είναι ικανοποιητική τότε επέρχεται κορεσμός με εξαφάνιση του σήματος συντονισμού.

B18.2.4 Ταυτομέρεια κετόνης -ενόλης

Είναι γνωστό ότι οι κετόνες έχουν ισομερείς δομές που προκύπτουν από τη μεταφορά ενός πρωτονίου μεταξύ κετόνης και ακόρεστης αλκοόλης. Για την ακετόνη και τις περισσότερες κετόνες η κετομορφή είναι σταθερή και μικρό ποσοστό ενόλης μπορεί να ανιχνευτεί. Στην περίπτωση όμως των β-δικετονών και β-κετοεστέρων ο σχηματισμός ενδομοριακού δεσμού υδρογόνου σταθεροποιεί τη μορφή της ενόλης και έτσι η ισορροπία εμφανίζεται μετατοπισμένη προς τα δεξιά. Το φάσμα της ακετυλακετόνης είναι ένας συνδυασμός των επί μέρους φασμάτων της κετονικής και ενολικής μορφής (βλ σχήμα 3).



Σχήμα B18.2.4.1 Ταυτομερείωση της ακετυλακετόνης.

Η σταθερά ισορροπίας βρίσκεται από την σχέση

$$K_c = [\text{ενόλη}] / [\text{κετόνη}]$$

9.

όπου οι αγκύλες δηλώνουν συγκεντρώσεις. Για να μπορεί η τεχνική αυτή να εφαρμοστεί σε προβλήματα ταυτομέρειας πρέπει η ταυτομερείωση να γίνεται πολύ αργά δηλαδή ο χρόνος ζωής κάθε μορφής να είναι μεγαλύτερος $1/\Delta\nu$ όπου $\Delta\nu$ η χημική μετατόπιση σε Hz.

B18.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

B18.3 .1 Φασματογράφος NMR

Τα βασικά στοιχεία ενός φασματογράφου NMR φαίνονται στο σχήμα 4. Το μαγνητικό πεδίο προκαλείται είτε από ένα μόνιμο μαγνήτη, ή ένα ηλεκτρομαγνήτη ή ένα μαγνήτη υπεραγωγιμότητας. Το πεδίο πρέπει να είναι ενιαίο και ομοιόμορφο. Αυτό επιτυγχάνεται με εισαγωγή μικρών σπειρών (shims) στο μαγνήτη και περιστροφή του σωλήνα για ομογενοποίηση.

Το δείγμα εισέρχεται στην περιοχή δοκιμής (probe). Δυο σπείρες ραδιοσυχνοτήτων βρίσκονται τοποθετημένες κάθετα μεταξύ τους και προς το μαγνητικό πεδίο. Ακτινοβολία σταθερής συχνότητας στέλνεται δια μέσω του πομπού. Εάν το μαγνητικό πεδίο είναι τέτοιο που να ικανοποιεί την εξίσωση 6 προκαλείται εκπομπή και απορρόφηση. Αυτό το σήμα ανιχνεύεται από τη σπείρα ανίχνευσης η οποία είναι τοποθετημένη καθέτως προς τον πομπό ώστε όταν δεν υπάρχει δείγμα να μην λαμβάνεται σήμα. Το σήμα από το δέκτη πολλαπλασιάζεται και καταγράφεται για να δώσει το φάσμα NMR σε συνάρτηση του πεδίου. Οι μετατοπίσεις μετρώνται σε σχέση με ενώσεις αναφοράς όπως πχ το τετραμεθυλ σιλάνιο (tms) και εκφράζονται σε ppm όπου 1 ppm είναι πχ η διαφορά της συχνότητας 1Hz ανα 1MHz .

$$\delta_i = \frac{H_r - H_i}{H_r} * 10^6 \quad 10.$$

Εδώ H_r H_i είναι οι τιμές του πεδίου για το συντονισμό της πρότυπης ουσίας και του πυρήνα i. Αφού η ν είναι ανάλογη με τη συχνότητα του πεδίου μπορεί να γραφεί ως

$$\delta_i = \frac{\nu_r - \nu_i}{\nu_r} * 10^6 \quad 11.$$

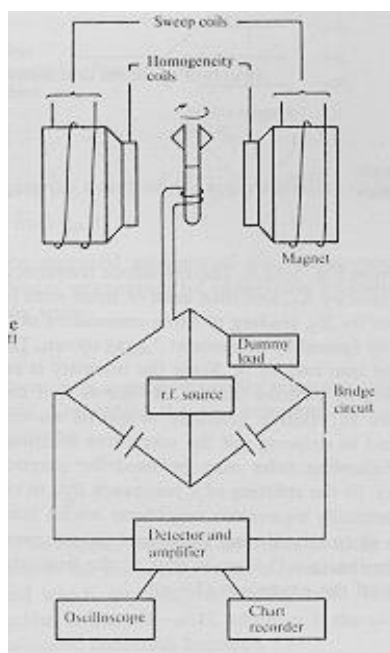
Τα πρώτα πειράματα και ειδικά οι πρώτες χημικές εφαρμογές γίνονταν με συνεχή παλμό (Continuous wave). Σ' αυτές τις μεθόδους ένα πεδίο ραδιοσυχνοτήτων δρα μόνιμα στο δείγμα ενώ ένα άλλο πεδίο το σαρώνει για να ληφθεί το φάσμα. Για τη λήψη φάσματος μεγαλύτερης ευαισθησίας χρησιμοποιείται η τεχνική πολλαπλών σαρώσεων CAT (Computer averaging transients). Η τεχνική Fourier transform NMR εφαρμόζει ένα βραχύ και ισχυρό παλμό και η απόκριση του συστήματος καταγράφεται ως μια σειρά ημιτονοειδών κυμάτων που αποσβένονται (FID free induction decay) σε σχέση με τον χρόνο. Ο υπολογιστής μετατρέπει την ένταση του σήματος ως προς χρόνο, σε σχέση σήματος ως προς συχνότητα (φάσμα NMR) με μετασχηματισμό Fourier.

β) Παρασκευές διαλυμάτων

Παρασκευάστε τα εξής διαλύματα

- α) Ακετυλακετόνη η 2,4-πενταδιόνη καθαρή
- β) Ακετυλακετόνη + τετραχλωράνθρακας (ίσοι όγκοι)
- γ) Ακετυλακετόνη + οξικό οξύ (ίσοι όγκοι)
- δ) Ακετυλακετόνη + τριαιθυλαμίνη (ίσοι όγκοι)

Προσθέστε σε όλα τα δείγματα μια σταγόνα εσωτερικού προτύπου.



Σχήμα B18.3.1 Διάγραμμα ενός απλού φασματογράφου NMR.

γ) Λήψη φάσματος NMR

Το όργανο που χρησιμοποιείται είναι FT-NMR στα 80 MHz. Κατ αρχήν πρέπει να κλειδωθεί (lock) στη συχνότητα του δευτερίου (D) ή βασική συχνότητα του πεδίου. Αυτό γίνεται με την εισαγωγή ενός δευτεριωμένου διαλύτη (πχ CDCl_3) στη probe και με περιστροφή κατάλληλων κουμπιών μέχρι να αποκτήσουμε σήμα το οποίο να καλύπτει την οθόνη. Ο δοκιμαστικός σωλήνας πρέπει να καθαρίζεται προκειμένου να μην λερώνεται η probe. Ιδιαίτερη προσοχή απαιτείται για την εισαγωγή του δείγματος στη probe για να μη σπάσει.

B18.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Προσδιορίστε τις κορυφές που παρατηρείτε και αντιστοιχίστε στα πρωτόνια των δυο μορφών. Ολοκληρώστε τις κορυφές του φάσματος και βρείτε την σχέση μεταξύ των πρωτονίων.
2. Υπολογίστε τη σταθερά ισορροπίας για κάθε ένα από τα παραπάνω διαλύματα. Υπολογίστε την μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας για την ισομερείωση αυτή αν το φάσμα λήφθηκε στους 25°C .
3. Μπορείτε να προβλέψετε προς τα που μετατοπίζεται η ισορροπία αν έχουμε πολικό ή άπολο διαλύτη;
4. Εφαρμογές της φασματοσκοπίας NMR.

B18.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Mathews *Experimental physical chemistry* Oxford university press 1985 σελ269-280

ΠΟΛΩΣΗ ΦΩΤΟΣ ΝΟΜΟΣ MALUS

B19.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Οι αρχές λειτουργίας της ακτινοβολίας laser βρίσκονται στο μεταίχμιο φυσικής και χημείας, αφού η εκπομπή ακτινοβολίας εξαρτάται τόσο από διαδικασίες που συμβαίνουν στην στερεά ή αέρια κατάσταση όσο από τους νόμους της οπτικής. Στο πείραμα αυτό ένα laser ημιαγωγού καθώς και μια δίοδος φωτοεκπομπής χαρακτηρίζονται ως προς την πόλωση της ακτινοβολίας που εκπέμπουν, από τη μέτρηση εντάσεων ρεύματος μετά από τη διέλευση της δέσμης από μια σειρά οπτικών στοιχείων και πολωτών ενώ για την περίπτωση εκπομπής του laser επιβεβαιώνεται ο νόμος Malus.

B19.2.ΘΕΩΡΙΑ

Βασικές αρχές ακτινοβολίας laser

Η ανακάλυψη και οι εφαρμογές της ακτινοβολίας laser έχουν αλλάξει τόσο τη χημεία όσο και την καθημερινή ζωή. Ο όρος laser είναι ένα αρκτικόλεξο των **L**ight **A**mplification by **S**timulated **E**mission of **R**adiation (ενίσχυση φωτός από εξαναγκασμένη εκπομπή ακτινοβολίας) σε αντίθεση με τις αυθόρμητες διαδικασίες αποδιέγερσης φωσφορισμού και φθορισμού.

B19.2.1Αυθόρμητη αποδιέγερση ενός ηλεκτρονικά διεγερμένου μορίου

Η περίσσεια ενέργειας μιας ηλεκτρονικά διεγερμένης κατάστασης ενός μορίου, μπορεί να αποβληθεί είτε με εκπομπή φωτονίου(απόσβεση μέσω ακτινοβολίας) είτε συχνότερα να μεταφερθεί στο περιβάλλον μέσω δονήσεων, περιστροφών ή μεταφοράς με τα μόρια του περιβάλλοντος (απόσβεση χωρίς ακτινοβολία) με μορφή θερμότητας μέσω συγκρούσεων. Η πρώτη περίπτωση περιλαμβάνει το *φθορισμό* και το *φωσφορισμό*. Στο φθορισμό η αυθόρμητη εκπομπή φωτονίου προκαλείται ακαριαία μετά την παύση της ακτινοβολίας, ενώ στο φωσφορισμό η εκπομπή ακτινοβολίας διαρκεί για πολύ περισσότερο χρόνο(sec ή κλάσματα του).Η διαφορά αυτή δείχνει ότι στο φθορισμό συμβαίνει μια άμεση μεταφορά ενέργειας ενώ στο φωσφορισμό η ενέργεια διατηρείται σε δεξαμενή από την οποία εκλύεται αργά.

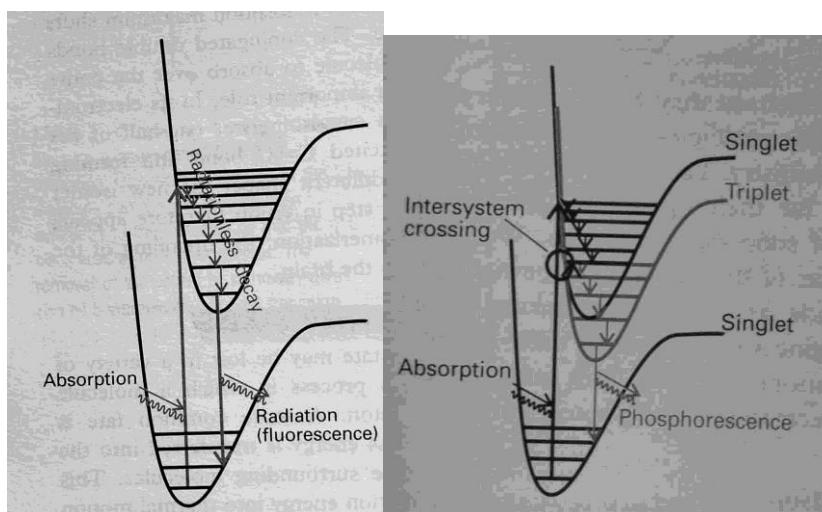
B19.2.2.Φθορισμός

Η απορρόφηση ενός φωτονίου οδηγεί το μόριο στη διεγερμένη ηλεκτρονική κατάσταση. Κατόπιν με αποβολή ενέργειας μέσω κρούσεων το μόριο οδηγείται στο χαμηλότερο *δονητικό* επίπεδο της υψηλής ηλεκτρονικής κατάστασής (απόσβεση χωρίς ακτινοβολία).Τα γειτονικά μόρια όμως δεν μπορούν να απορροφήσουν αμέσως τη διαφορά ενέργειας μεταξύ της διεγερμένης και της βασικής ηλεκτρονικής κατάστασης. Τα διεγερμένα μόρια παραμένουν αρκετό χρόνο στη διεγερμένη κατάσταση και εκπέμπουν την περίσσεια ενέργειας σαν ακτινοβολία. Η ηλεκτρονική αυτή μετάπτωση συμβαίνει κάθετα σύμφωνα με τον κανόνα Frank-Condon και το φάσμα φθορισμού έχει τη δονητική υφή της *βασικής* ηλεκτρονικής κατάστασης. Έτσι ο φωσφορισμός συμβαίνει σε μικρότερη συχνότητα από την προσπίπτουσα ακτινοβολία αφού η μετάπτωση που δίνει την ακτινοβολία συμβαίνει μετά από απώλεια δονητικής ενέργειας. Τα ζωηρά χρώματα πορτοκαλί και πράσινα των χρωστικών είναι ένα παράδειγμα αυτής της μετατόπισης -

απορροφούν στη υπεριώδη και γαλάζια περιοχή του φάσματος ενώ εκπέμπουν στην περιοχή του ορατού. Το φάσμα φθορισμού συμπίπτει επομένως με το φάσμα εκπομπής της βασικής κατάστασης αλλά είναι αντεστραμμένο. Επί πλέον η ένταση των φασματικών γραμμών εξαρτάται από τη ικανότητα των μορίων του διαλύτη να απορροφά κβάντα ηλεκτρονικής και δονητικής ενέργειας. Διαλύτης που αποτελείται από μόρια με ευρέως διεσπαρμένα δονητικά επίπεδα (πχ το νερό) επί πλέον μπορούν να δεχτούν μεγάλα ποσά δονητικής ή ηλεκτρονικής ενέργειας και να προκαλέσουν απόσβεση του φθορισμού.

B19.2.3 Φωσφορισμός

Στο *φωσφορισμό* το πρώτο στάδιο παραμένει το ίδιο, αποφασιστικής σημασίας όμως είναι η τριπλή διεγερμένη κατάσταση (Τριπλή κατάσταση είναι εκείνη όπου τα δυο ηλεκτρόνια έχουν παράλληλο spin). Οι διεγερμένες καταστάσεις απλή και τριπλή έχουν κοινή γεωμετρία και επικαλύπτονται όπως δείχνει η καμπύλη δυναμικής ενέργειας μέχρι κάποιο σημείο. Εφ' όσον όμως υπάρχει μηχανισμός μετατροπής των spin από αντιπαράλληλα σε παράλληλα τα μόρια υφίστανται *διασυστημική διασταύρωση* περνούν δηλαδή στην τριπλή κατάσταση. Οι μεταπτώσεις αυτές συμβαίνουν σε άτομα και μόρια όταν υπάρχει σύζευξη spin-τροχιάς. Όταν λοιπόν ένα μόριο περιέχει ένα βαρύ άτομο (πχ S) αναμένουμε η διασυστημική διασταύρωση να είναι σημαντική αφού η σύζευξη spin-τροχιάς είναι μεγάλη. Όταν ένα διεγερμένο μόριο περάσει στην τριπλή κατάσταση συνεχίζει να αποβάλλει ενέργεια στο περιβάλλον και να κατεβαίνει τα ενεργειακά δονητικά επίπεδα τόσο της απλής όσο και της τριπλής διεγερμένης ηλεκτρονικά κατάστασης. Επειδή όμως το χαμηλότερο δονητικό επίπεδο της τριπλής κατάστασης είναι χαμηλότερο από το αντίστοιχο της απλής (κανόνας Hund) ο διαλύτης δεν μπορεί να απορροφήσει την περίσσεια ενέργειας και το μόριο δεν μπορεί να εκπέμψει ακτινοβολία αφού η μετάπτωση είναι απαγορευμένη λόγω του spin. Η εκπομπή αυτή δεν είναι όμως τελείως απαγορευμένη διότι η σύζευξη spin-τροχιάς που είναι υπεύθυνη για τη διασυστημική διασταύρωση δημιουργεί εξαίρεση στον κανόνα επιλογής. Τα μόρια λοιπόν εκπέμπουν ασθενή ακτινοβολία η οποία μπορεί να συνεχιστεί αρκετά μετά το σχηματισμό της υψηλότερης ενεργειακά κατάστασης.

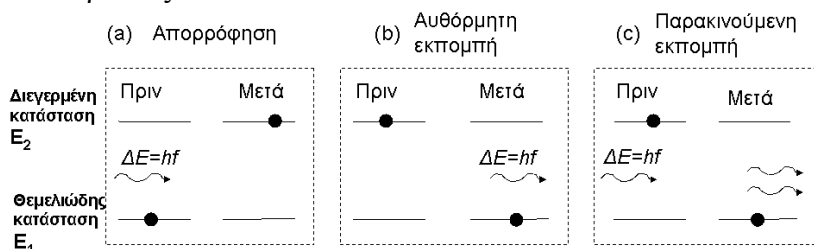


Σχήμα B19.2.3.1 Φθορισμός φωσφορισμός

B19.2.4. Προϋποθέσεις ακτινοβολίας laser.

B19.2.4.1. Εξαναγκασμένη εκπομπή

Στη διαδικασία της εξαναγκασμένης εκπομπής, το πλαίσιο της οποίας δόθηκε από τον Einstein (1917), σε αντίθεση με την αυθόρμητη εκπομπή (φωσφορισμός και φθορισμός που αναφέρθηκαν) ένα άτομο που βρίσκεται σε μια διεγερμένη κατάσταση εξαναγκάζεται να εκπέμψει ένα φωτόνιο από την παρουσία ακτινοβολίας της ίδιας συχνότητας. Σε αντίθεση με την τυχαία διαφορά φάσης που δημιουργείται στην αυθόρμητη αποδιεγερση, η εξαναγκασμένη εκπομπή δημιουργεί φωτόνια της ίδιας φάσης και κατεύθυνσης (σύμφωνα). Όσο περισσότερα φωτόνια υπάρχουν τόσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα της εκπομπής. Για τη δράση laser σημαντική είναι επίσης η ενίσχυση της έντασης που προκύπτει. Όσο περισσότερα φωτόνια υπάρχουν τόσο περισσότερα φωτόνια δημιουργούνται. Η θεωρία της εξαναγκασμένης εκπομπής προβλέπει ότι για μια δεδομένη ένταση ακτινοβολίας, η πιθανότητα να συμβεί εκπομπή ή απορρόφηση είναι ακριβώς η ίδια. Έτσι εάν τα περισσότερα μόρια βρίσκονται στη βασική κατάσταση θα γίνεται απορρόφηση της προσπίπτουσας ακτινοβολίας και απόσβεση της ενέργειας. Εάν όμως καταφέρουμε να κρατήσουμε περισσότερα μόρια στην υψηλότερη στάθμη τότε θα έχουμε σαν αποτέλεσμα ενίσχυση της ακτινοβολίας. Αυτός ο μηχανισμός δημιουργεί την εκπομπή ακτινοβολίας laser.



Σχήμα B19.2.4.1. Διαδικασίες απορρόφησης, αυθόρμητης και εξαναγκασμένης εκπομπής

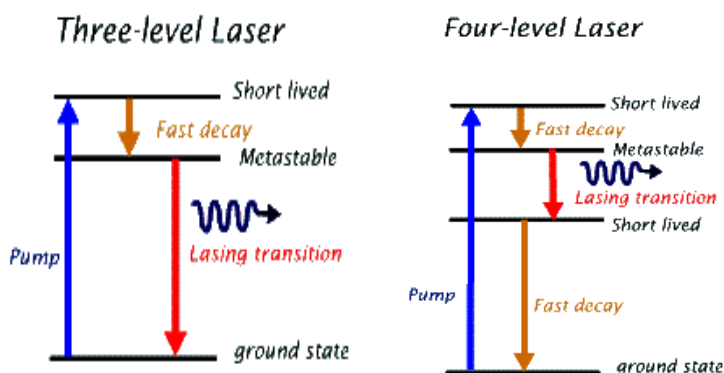
B19.2.4.2. Αναστροφή πληθυσμών

Μια προϋπόθεση της δράσης laser είναι η ύπαρξη διεγερμένης μετασταθούς κατάστασης με ικανοποιητικό χρόνο ζωής. Μια άλλη προϋπόθεση είναι η παρουσία μεγαλύτερου πληθυσμού στη διεγερμένη κατάσταση απ ότι στη βασική όπου η μετάπτωση τερματίζεται. Σε καταστάσεις θερμικής ισορροπίας γνωρίζουμε όμως ότι συμβαίνει το αντίστροφο (κατανομή Boltzmann). Έτσι πρέπει να πετύχουμε αναστροφή πληθυσμών δηλαδή περισσότερα μόρια να βρίσκονται στη διεγερμένη κατάσταση απ ότι στη βασική.

Στο σχ 19.2 έχουμε ένα laser τριών επιπέδων. Η διέγερση των ατόμων σε υψηλότερο επίπεδο ενέργειας που ονομάζεται άντληση προκαλείται είτε από ηλεκτρόνια (ηλεκτρική εκκένωση από λάμπα Ξένου) είτε από φωτόνια (από άλλο laser) ονομάζεται (ηλεκτρική ή οπτική άντληση). Η κατάσταση αυτή είναι ασταθής έτσι το άτομο μεταπίπτει γρήγορα στο πρώτο διεγερμένο επίπεδο. Στο επίπεδο αυτό (μετασταθές) η παραμονή του ατόμου διαρκεί περισσότερο επιτρέποντας την πρόσπτωση του φωτονίου και τη δράση που

οδηγεί στην εκπομπή ακτινοβολίας laser καθώς και τη συσσώρευση πολλών ατόμων για να δημιουργηθεί η αναστροφή πληθυσμών. Η δράση που είναι υπεύθυνη για την ακτινοβολία γίνεται από τη πρώτη μετασταθή στη βασική κατάσταση. Επειδή το ένα επίπεδο της δράσης είναι η βασική κατάσταση είναι δύσκολο να επιτευχθεί αποτελεσματική αναστροφή πληθυσμών και ομοιόμορφη συνεχής δέσμη.

Σ ένα laser τεσσάρων σταδίων η βασική μετάπτωση που δημιουργεί την ακτινοβολία laser δεν τερματίζεται στη βασική κατάσταση αλλά σε υψηλότερο επίπεδο. Η παραμονή των ατόμων στο άνω ενεργειακό επίπεδο διαρκεί περισσότερο αφού η επιστροφή στη βασική κατάσταση είναι γρηγορότερη. Έτσι η αναστροφή πληθυσμών γίνεται πιο αποτελεσματικά. Ένα τυπικό laser τεσσάρων σταδίων είναι το laser He/Ne. (βλ σχ. 19.2)



Σχήμα B19.2.4.2.1 Laser τριών και τεσσάρων σταδίων

Τα βασικά στοιχεία ενός laser είναι τα εξής *Σύστημα άντλησης*, *Οπτική κοιλότητα*, *Μέσο δράσης*.

B19.2.4.3. Άντληση

Το σύστημα άντλησης μεταδίδει ενέργεια στα άτομα ή μόρια του ενεργού μέσου ανυψώνοντας τα σε μια μετασταθή κατάσταση και δημιουργώντας αναστροφή πληθυσμών. Η *οπτική άντληση* χρησιμοποιεί φωτόνια που προέρχονται από μια πηγή όπως μια λάμπα ξένου ή από άλλο laser για να μεταφέρει ενέργεια στο ενεργό μέσο. Τα φωτόνια αυτά πρέπει να έχουν κατάλληλη ενέργεια η οποία να αντιστοιχεί στην ενεργειακή διαφορά μεταξύ δυο επιπέδων του ενεργού μέσου. Στην *ηλεκτρονική άντληση* η ενέργεια που απαιτείται μεταφέρεται μέσω κρούσεων από μόρια ή άτομα που έχουν διεγερθεί με ηλεκτρική εκκένωση. Στη *χημική άντληση* η ενέργεια που απαιτείται δίνεται από τη διάσπαση δεσμών που απελευθερώνονται μετά από χημική αντίδραση.

B19.2.4.4. Οπτική κοιλότητα

Η κοιλότητα ουσιαστικά είναι η περιοχή μεταξύ δυο καθρεπτών οι οποίοι ανακλούν το φως μπροστά και πίσω. Η οπτική κοιλότητα απαιτείται για την ενίσχυση του σήματος και την επιλογή κατεύθυνσης των φωτονίων. Καθώς το πρώτο άτομο ή μόριο που βρίσκεται στη μετασταθή κατάσταση αποδιαγείρεται, μέσω εξαναγκασμένης εκπομπής, ένα άλλο άτομο ή μόριο μεταπίπτει στη μετασταθή κατάσταση. Η διαδικασία ενίσχυσης τερματίζεται εάν τα φωτόνια κατευθύνονται προς τα τοιχώματα του σωλήνα και έτσι τα φωτόνια αυτά δεν συνεισφέρουν. Εάν όμως το φωτόνιο προσπέσει στον καθρέπτη του τέλους του σωλήνα ή της αρχής σε διεύθυνση παράλληλα με τον άξονα του laser τότε το φωτόνιο αυτό προκαλεί την εκπομπή άλλου φωτονίου και τα δυο θα ανακλαστούν στον καθρέπτη και θα προκαλέσουν την εκπομπή και άλλων φωτονίων. Καθώς η διαδικασία αυτή συνεχίζεται ένα μέρος από την ακτινοβολία που παράγεται θα φεύγει πίσω από τον καθρέπτη ο οποίος δεν είναι πλήρως ανακλαστικός. Όταν αυτή η διαδικασία δώσει μεγαλύτερη ποσότητα φωτονίων από την απώλεια της κοιλότητας τότε λέμε ότι έχουμε να ταλάντωση laser. Με αυτόν τον τρόπο παράγεται μια δέσμη μικρής απόκλισης. Τα μόνα μήκη κύματος που διατηρούνται ικανοποιούν τη συνθήκη $n \cdot l / 2 \cdot \lambda = 1$ όπου n είναι ακέραιος και l το μήκος της κοιλότητας. Όλα τα υπόλοιπα μήκη κύματος υφίστανται καταστρεπτική συμβολή. Η διαφορά συχνότητας μεταξύ δυο γειτονικών τιμών είναι $\Delta\nu = c / 2 \cdot l$ εφ' όσον δεχόμαστε ότι ο δείκτης διάθλασης του μέσου είναι περίπου 1. Οι καθρέπτες στις άκρες του σωλήνα πρέπει να είναι ακριβώς παράλληλοι με τον οπτικό άξονα της κοιλότητας. Η οπτική κοιλότητα δεν πρέπει να απορροφά ισχυρά την ενέργεια. Αυτά τα μήκη κύματος είναι οι *τρόποι συντονισμού* του laser.

Οι τρόποι συντονισμού της κοιλότητας έχουν διάφορα φυσικά χαρακτηριστικά τα οποία μπορούμε να επιλέξουμε. Σε πρώτο επίπεδο μόνο τα μόρια που κινούνται ακριβώς στον ίδιο άξονα υφίστανται περισσότερες από δυο ανακλάσεις δηλαδή μόνο αυτά ενισχύονται. Έτσι μια δέσμη είναι σε μεγάλο βαθμό παράλληλη και με πολύ μικρή διασπορά. Μπορεί επίσης να πολωθεί με την τοποθέτηση ενός φίλτρου στην κοιλότητα είτε από το σχήμα της κοιλότητας. Έτσι για να κόβονται οι ανακλάσεις που προκύπτουν από τη μεταβολή του δείκτη διάθλασης των τοιχωμάτων, τα τοιχώματα παίρνουν μια ειδική διάταξη, τη γωνία Brewster ως προς την διεύθυνση της διάδοσης.

B19.2.4.5. Μέσο λειτουργίας

Υπάρχουν συνήθως τέσσερις τύποι του μέσου έτσι έχουμε laser στερεάς κατάστασης, αέριας κατάστασης, χρωστικής, ημιαγωγών ή διόδου. Τα laser στερεάς κατάστασης περιέχουν ένα στερεό ενεργό μέσο σε πλέγμα. Ένα παράδειγμα είναι το laser Νεοδύμιο:YAG, συντομογραφία για τον κρύσταλλο Ύτριου Αλουμινίου Γρανάτη ο οποίος αποτελεί το πλέγμα για τα ιόντα νεοδυμίου. Εκπέμπει στο υπέρυθρο σε μήκος κύματος 1.064 μm . Με την προσθήκη συμπληρωματικών οπτικών διατάξεων εντός ή εκτός της κοιλότητας μπορούμε να μεταβάλλουμε το μήκος κύματος της εκπομπής στην περιοχή του ορατού ή του υπεριώδους.

Τα *αέρια laser* χρησιμοποιούν μίγματα αερίων. Το πιο κοινό laser χρησιμοποιεί μίγμα αερίου ήλιο-νέον HeNe και έχει μήκος κύματος εξόδου 632,8nm στην ορατή περιοχή στο κόκκινο. Ανακαλύφθηκε το 1961 και ήταν ο πρόδρομος όλης της οικογένειας των αερίων. Όλα τα laser αερίου είναι παρόμοια στην κατασκευή και λειτουργία. Το laser CO₂ ακτινοβολεί σε μm 10.6 στην περιοχή του άπω υπέρυθρου. Τα laser Αργό και κρυπτό παράγουν ακτινοβολία με μετατροπή σε μm 488 και 514 nm.

Τα *laser χρωστικής* χρησιμοποιούν ένα σύνθετο οργανικό μόριο χρωστικής σαν μέσο σε διάλυμα ή εναιώρημα. Το ενδιαφέρον χαρακτηριστικό τους είναι η δυνατότητα ρύθμισης της συχνότητας τους. Κατάλληλη επιλογή της χρωστικής και της συγκέντρωσης επιτρέπει την εκπομπή φωτός σε ευρύ φάσμα μήκων κύματος στην περιοχή του ορατού. Η κυριότερη χρωστική είναι η ροδαμίνη 6G η οποία μπορεί να μεταβληθεί έως 200 nm στην περιοχή του ερυθρού 620 nm του φάσματος. Το μέσο άντλησης αυτών των laser είναι συνήθως οπτικό αλλά και χημικό.

Τα *laser ημιαγωγών* τέλος είναι συνήθως μικρού μεγέθους και ισχύος και αποτελούνται από δυο στρώματα ημιαγωγίου υλικού τοποθετημένα σαν σάντουιτς το πιο συχνό της κατηγορίας αυτής είναι το αρσενικούχο γάλλιο το οποίο εκπέμπει σε 840 nm.

B19.2.4.6 Τρόποι λειτουργίας

Από άποψη χρόνου τα laser διακρίνονται σε συνεχούς και παλμικής λειτουργίας ανάλογα με το ρυθμό που απελευθερώνουν ενέργεια.

Τα *laser συνεχούς λειτουργίας* (CW) παράγουν σταθερή μέση τιμή ισχύος της δέσμης. Στα περισσότερα συστήματα υψηλής έντασης η ένταση μπορεί να ρυθμιστεί. Σε συστήματα χαμηλής ισχύος με αέρια laser κυρίως He/Ne, η ισχύς είναι σταθερή από τη σχεδίαση τους ενώ η απόδοση τους ελαττώνεται μετά από εκτεταμένη χρήση.

Απλού παλμού laser γενικά δίνουν διάρκεια παλμών από λίγα εκατοστά μς έως λίγα ms. Αυτός ο τρόπος λειτουργίας αναφέρεται και ως παλμός μεγάλης διάρκειας.

Laser απλού παλμού με διακόπτη q (Q switch) Ένα διάφραγμα εισάγεται μέσα στην κοιλότητα το οποίο όταν είναι κλειστό εμποδίζει τη δράση να συμβεί. Κατόπιν ανοίγει απότομα αποδίδοντας ένα παλμό με τεράστια ένταση ($10^6 - 10^9$ Watt) ανά κορυφή για διάστημα του 10^{-8} sec. Τα διαφράγματα αυτά είναι ηλεκτροπτικά μηχανικά ακουο-οπτικοί μετατροπείς κλπ

Επαναλαμβανόμενοι παλμοί ή σάρωση όπου συμπεριλαμβάνεται η παλμών από μερικούς έως 20.000 ανά sec.

Laser εγκλεισμού ρυθμού παλμών όπου οι τρόποι δόνησης της κοιλότητας επιδρούν με τα χαρακτηριστικά της παραγόμενης δέσμης. Όταν οι φάσεις των διαφορετικών τρόπων συχνότητων συγχρονίζονται τότε προκύπτει ένα σήμα που γίνεται αντιληπτό σαν μια διαδοχή επαναλαμβανόμενων παλμών. διάρκειας από 10^{-15} (femto)sec 10^{-12} (pico)sec και υψηλής ισχύος 10^{12} Watt.

B19.2.4.7. Ιδιότητες φωτός που προκύπτει από ακτινοβολία laser

Σα συνέπεια του τρόπου παραγωγής του το φως μιας πηγής laser χαρακτηρίζεται από υψηλό βαθμό κατευθυντικότητας, συμφωνίας (χωρικής και χρονικής) μονοχρωματικότητας και λαμπρότητας (ισχύος ανά μονάδα επιφάνειας και ανά στερεά γωνία).

B19.2.4.8. Laser Ειδικού τύπου

B19.2.4.8.1 Laser Ήλιο-Νέον Το πρώτο laser He/Ne με συνεχή δράση κατασκευάστηκε από τους ερευνητές Javan, Bennett και Herriott, που εργάζονταν για λογαριασμό της εταιρίας τηλεφώνων Bell το 1961. Η κοιλότητα του laser He/Ne αποτελείται από ένα σφραγισμένο σωλήνα που περιέχει μίγμα αερίων ηλίου-νέου (90-10) σε πίεση 1 torr. Μια ηλεκτρική εκκένωση που διατηρείται από ένα τροφοδοτικό υψηλής τάσης παράγει ηλεκτρόνια με μεγάλη ενέργεια σ αυτή τη χαμηλή πίεση. Τυπική ένταση και τάση ρεύματος είναι 10mA. 1000V δίνουν μια δέσμη 1mW για 0.01 % μετατροπή ηλεκτρικής ενέργειας σε ακτινοβολία.

Η θεμελιώδης κατάσταση των ευγενών αερίων αποτελείται από μια κλειστή στιβάδα.. Για το He είναι $1s^2$ ενώ για το Νέο $1s^2 2s^2 2p^6$. Οι δύο καταστάσεις συμβολίζονται φασματοσκοπικά με 1S . Οι διεγερμένες καταστάσεις ανοικτής διαμόρφωσης ηλεκτρονίων είναι όμως πολύ περισσότερες.

Στο σχήμα 3 φαίνονται τα βασικά ενεργειακά επίπεδα που συμπεριλαμβάνονται στη λειτουργία ενός laser He/Ne. Τα ηλεκτρόνια από τη θεμελιώδη κατάσταση του ηλίου $1s^2$ μέσω της εκκένωσης μεταπίπτουν στη διεγερμένη κατάσταση $1s^2 2s$ η οποία συμπεριλαμβάνει δυο μετασταθή επίπεδα με μεγάλο χρόνο ζωής που συμβολίζονται 2^1S και 2^3S . Το επίπεδο 2^1S βρίσκεται πολύ κοντά στην ηλεκτρονική ($1s^2 2s^2 2p^5 5s$) διαμόρφωση του Νέου. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα τα διεγερμένα 2^1S άτομα ηλίου να μεταφέρουν μέσω κρούσεων ενέργεια στα άτομα του νέου ώστε η στάθμη αυτή που άνω επίπεδο της 632.8nm ($3s^2 \rightarrow 2p^4$) μετάπτωσης laser $3s_2$ να αποκτήσει πληθυσμό. Στην πραγματικότητα η μεταφορά αυτή έχει μεγαλύτερη απόδοση από την απευθείας διέγερση του νέου που γίνεται με φωτοευαισθητοποίηση των ατόμων νέου από διεγερμένα άτομα ηλίου.

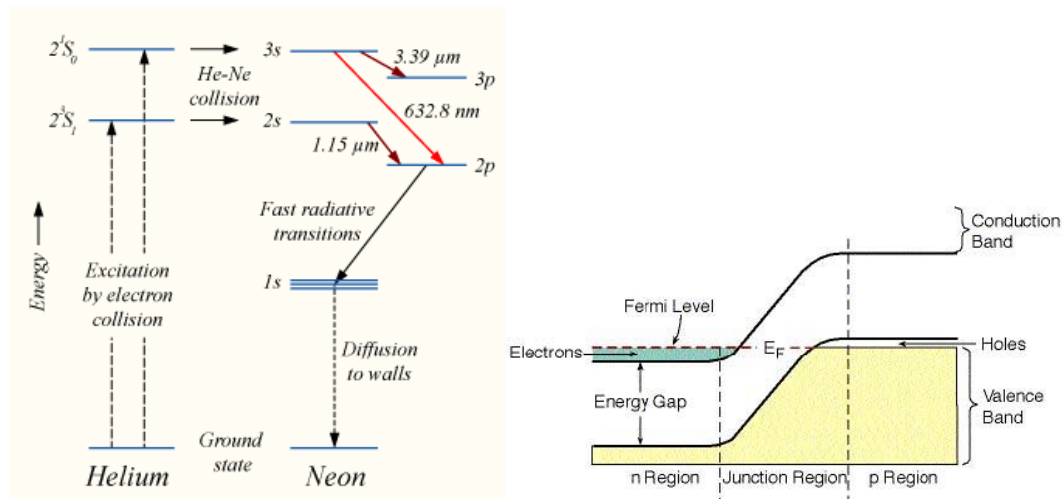
Επειδή μόνο η βασική κατάσταση του νέου $1s^2 2s^2 2p^6$ έχει πληθυσμό στην θερμοκρασία δωματίου η αναστροφή πληθυσμών πραγματοποιείται μεταξύ του άνω επιπέδου της $1s^2 2s^2 2p^5 5s$ και του κάτω $1s^2 2s^2 2p^5 3p$ της ηλεκτρονικής διαμόρφωσης του νέου. Η δράση laser συμβαίνει εφ' όσον υπάρχει η κοιλότητα με τους καθρέπτες. Η μετάπτωση αυτή αποσβέννεται γρήγορα από το επίπεδο $1s^2 2s^2 2p^5 3s$ (δε φαίνεται στο σχήμα) Η εκπομπή 3.391μm στο υπέρυθρο συναγωνίζεται την 632.8nm αφού οι δυο δράσεις μοιράζονται το άνω ενεργειακό επίπεδο Η γρήγορη απόσβεση αυτή δίνει στο νέον το χαρακτηριστικό του κόκκινο χρώμα Έτσι η αναστροφή πληθυσμών διατηρείται ενώ τα άτομα του νέου $1s^2 2s^2 2p^5 3p$ επιστρέφουν στη θεμελιώδη κατάσταση μέσω συγκρούσεων με τα τοιχώματα του σωλήνα.

Η εκπομπή 632.8 nm είναι χαμηλής ισχύος έτσι ο ένας καθρέφτης πρέπει να έχει ανακλαστικότητα 100% ενώ ο άλλος 99% επιτρέποντας τη διαφυγή μόνο του 1% ανά κύκλο. Η κοιλότητα πρέπει να είναι πλήρως ευθυγραμμισμένη για να αποφεύγεται η απώλεια μέσω ανακλάσεων.

Καθώς ανοίγει το laser θερμαίνεται και από τη θέρμανση του μεταβάλλεται η διαστάσεις της κοιλότητας Έτσι το φως μεταβάλλεται κατά την έντασή του με την πάροδο του χρόνου κυρίως στα φθηνά μη σταθεροποιημένα κατά κάποιο ποσοστό %.

Ένα laser He/Ne ταλαντώνεται με πάνω από 50 διαφορετικούς τρόπους δόνησης. Το πρώτο laser που φτιάχτηκε εξέπεμπε στο 1.1523μm ($2s_2 \rightarrow 2p_4$) στο κοντινό υπέρυθρο. Λίγο αργότερα οι White και Ridgen ανακάλυψαν την εκπομπή 632.8 nm. Η κόκκινη αυτή ακτινοβολία χρησιμοποιείται ευρέως σήμερα στην ανάγνωση κωδικών εμπορευμάτων

στους δείκτες laser. Επίσης λειτουργεί στην περιοχή του πράσινου παράγοντας ακτινοβολία 543.5 nm ($3s_2 \rightarrow 3p_{10}$)



Σχήμα B19.2.4.8.1.1: Ενεργειακό διάγραμμα laser ηλίου-νέου. Φαίνεται ο μηχανισμός διέγερσης και οι μεταπτώσεις του που είναι υπεύθυνες για την εκπομπή

Σχήμα B19.2.3.8.2.1: Ενεργειακό διάγραμμα στερεού ημιαγωγού. Διακρίνονται η ζώνη σθένους και αγωγιμότητας όπου με άντληση υπάρχει πληθυσμός ηλεκτρονίων.

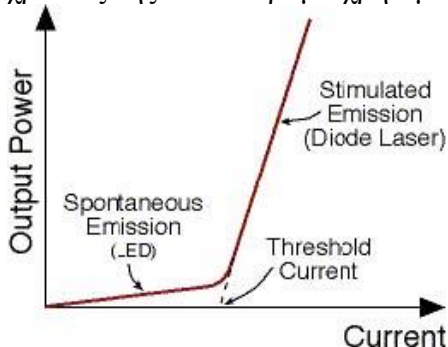
B19.2.4.8.2.Laser Ημιαγωγών (διόδων)

Οι ημιαγωγοί είναι ένα άλλο είδος laser στερεάς κατάστασης, στην οποία εμπλέκονται κρύσταλλοι και όχι μεμονωμένα άτομα ή μόρια. Η στερεά κατάσταση είναι η παρουσία τρισδιάστατου κρυσταλλικού πλέγματος και ελεύθερο αέριο ηλεκτρονίων αγωγιμότητας. Οι αγωγοί διαφέρουν από τους μονωτές έτσι η κατανομή των ηλεκτρονίων είναι διαφορετική. Τα ενεργειακά επίπεδα των στερεών αποτελούνται από ευρείες ενεργειακές ζώνες, τη ζώνη σθένους και αγωγιμότητας οι οποίες διαχωρίζονται από ενεργειακό χάσμα. Κάθε ζώνη αποτελείται από μεγάλο αριθμό ενεργειακών καταστάσεων πολύ κοντά τοποθετημένων μεταξύ τους εξ αιτίας της διαταραχής από τα γειτονικά άτομα. Η πιθανότητα κατάληψης μιας ορισμένης κατάστασης ενέργειας ακολουθεί τη συνάρτηση Fermi-Dirac αντί για τη Maxwell-Boltzmann αφού σε κάθε ενεργειακή κατάσταση μπορούν να βρίσκονται μόνο δυο ηλεκτρόνια με αντίθετο spin (Pauli).

Σ ένα ημιαγωγό η ζώνη σθένους είναι πλήρης με ηλεκτρόνια ενώ η ζώνη αγωγιμότητας κενή. Επειδή οι δυο ζώνες χωρίζονται από το ενεργειακό φράγμα πολύ λίγα ηλεκτρόνια μπορούν να υπερπηδήσουν το φράγμα και να εισέλθουν ανέλθουν στη ζώνη αγωγιμότητας. Με κατάλληλη διέγερση-οπτική, μηχανική ή θερμική- τα ηλεκτρόνια ανέρχονται στη ζώνη αγωγιμότητας δημιουργώντας μια οπή η οποία συμπεριφέρεται σα φορτίο. Έτσι έχουμε δημιουργήσει μια αναστροφή πληθυσμών. Τα ηλεκτρόνια πέφτουν στη ζώνη σθένους και επανασυνδέονται με τις οπές παράγοντας ένα φωτόνιο.

Τα laser ημιαγωγών καλύπτουν ένα ευρύ φάσμα μηκών κύματος. Το σπουδαιότερο από αυτά είναι το GaAs, αλλά μπορούν να χρησιμοποιηθούν συνθέσεις τριμερών.

Χρησιμοποιούνται για οπτικές ίνες αφού έχουν υψηλή απόδοση, απλότητα και μεγάλο χρόνο ζωής. Στο πείραμα χρησιμοποιείται ένα laser διόδου με $\mu\text{κ}$ 650 nm.



Σχημα B19.1.3.1.2 Κατώφλι τάσης πάνω από το οποίο δημιουργείται δράση laser σ ένα ημιαγωγό..

B19.2.4.9 .Κατάταξη των laser και κανόνες ασφαλείας για τη χρήση τους

Η χρήση ακτινοβολίας laser μας εκθέτει σε δυο κινδύνους. Ο πρώτος αφορά τις ηλεκτρικές συνδέσεις κυρίως σε εργασίες συντήρησης επειδή χρησιμοποιείται υψηλή τάση. Ο δεύτερος είναι η ακούσια έκθεση του ματιού σε ευθεία ή ανακλασμένη δέσμη.

Επειδή τα laser έχουν μεγάλη ποικιλία σε ότι αφορά την ισχύ εξόδου και τις εφαρμογές τους χρησιμοποιείται μια κατάταξη προκειμένου να μας κατευθύνει για τον κίνδυνο. Η **κατηγορία 1** CW η οποία περιλαμβάνει laser συνεχούς λειτουργίας τα οποία χρησιμοποιούνται σε CD player, σε εκτυπωτές και σαρωτές τιμών σε καταστήματα, δεν απαιτεί ιδιαίτερη σήμανση ενώ ορίζονται ως *μη ικανά να προκαλέσουν βλάβη κάτω από κανονικές συνθήκες λειτουργίας* σύμφωνα με το Εθνικό Ινστιτούτο Προτύπων Αμερικής. Η **κατηγορία 2** CW συμπεριλαμβάνει laser (πχ ήλιο-νέο) με έξοδο μικρότερη από 1mW, καθώς και τα laser εξαρτήματα του FTIR όπου το ανακλαστικό ανοιγοκλείσιμο των βλεφάρων συνήθως είναι αρκετό για να προσφέρει προστασία.

Η **κατηγορία 3** CW περιλαμβάνει laser στην περιοχή ορατού με ισχύ 500 mW (πχ αργού-κρυπτού, ιόντων και χρωστικών) όπως και η **κατηγορία 4** (ισχύς μεγαλύτερη από 500 mW) αργού-κρυπτού που χρησιμοποιούνται για πηγές στη φασματοσκοπία Raman και σε μετρήσεις φθορισμού και απαιτούν ειδική προστασία με γυαλιά ασφαλείας κυρίως όταν τοποθετούνται δείγματα. Τα γυαλιά αυτά πρέπει να σταματούν ειδικά την περιοχή της ακτινοβολίας στην οποία γίνεται η εκπομπή ενώ μειώνουν το συντελεστή απορρόφησης έως 10^4 φορές. Επίσης γυαλιά ασφαλείας απαιτούνται οπωσδήποτε εφ' όσον έχουμε άορατη υπέρυθη ή υπεριώδη ακτινοβολία .

Τα παλμικά laser είναι πιο επικίνδυνα από τα συνεχή αφού το μάτι δεν μπορεί να αντιδράσει σε χρόνο του παλμού. Οι περισσότερες ατυχήματα έχουν αναφερθεί από ανακλάσεις παλμικού laser Νεοδύμιου:YAG του οποίου κάθε παλμός μπορεί να φθάσει μέχρι ισχύ 1 Joule.

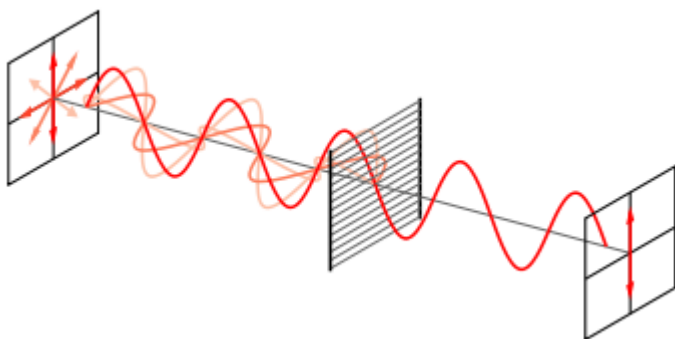
Μέτρα προστασίας

Όταν εργαζόμαστε με laser ακολουθούμε συνηθισμένες πρακτικές προκειμένου να μειώσουμε την πιθανότητα έκθεσης του ματιού σε ανακλάσεις που είναι και η πιο

συνηθισμένη αιτία ατυχημάτων. Όταν χρησιμοποιούμε έντονες πηγές πρέπει να γίνεται ευθυγράμμιση των δέσμης με ένα laser μικρότερης έντασης. Οι ανακλάσεις πρέπει επίσης να εξετάζονται και να ελέγχονται πριν ανάψουμε το ισχυρό laser τοποθετώντας μαύρα πετάσματα στα άκρα της οπτικής διαδρομής. Ποτέ δε σκύβουμε για να πιάσουμε ένα αντικείμενο που έπεσε στο πάτωμα, ούτε περνάμε μπροστά από το επίπεδο της δέσμης. Δεν φοράμε κοσμήματα που γυαλίζουν τα οποία μπορούν να προκαλέσουν ανακλάσεις. Γενικά πρέπει να γνωρίζουμε πάντα την πορεία της δέσμης μέσα στο εργαστήριο. **Να μην κοιτάμε ποτέ τη δέσμη αντίθετα. Όταν χειριζόμαστε πηγές μεγαλύτερες από την κατηγορία II να φοράμε και τα ειδικά προστατευτικά γυαλιά.**

B19.3.1. Οπτικά στοιχεία

Πολωτής-Αναλυτής Τα πιο διαδεδομένα πολωτικά υλικά αποτελούνται από μεμβράνες πολυμερούς Polaroid (ίδιες που χρησιμοποιούνται στα γυαλιά ηλίου). Οι μεμβράνες αυτές περιέχουν άτομα ή ιόντα ιωδίου προσροφημένα σε μακρομόρια πολυβινυλικής αλκοόλης (PVA) συμπιεσμένα μέσω ζελατινών και κατάλληλα προσανατολισμένων μέσω εφελκυσμού ώστε να απορροφούν επιλεκτικά τη συνιστώσα μιας συγκεκριμένης διεύθυνσης ταλάντωσης που είναι η διεύθυνση αποκοπής. Έτσι κατά την παράλληλη προς τον προσανατολισμό των μορίων διεύθυνση το ηλεκτρικό πεδίο (λόγω της υψηλής του αγωγιμότητας) μηδενίζεται, ενώ κατά την κάθετη διεύθυνση διατηρείται σταθερό (λόγω της χαμηλής αγωγιμότητας). Η κατεύθυνση αυτή ονομάζεται *οπτικός άξονας* του πολωτή. Η ανισότροπη αυτή συμπεριφορά χαρακτηρίζεται ως *διχρωική*. Το αποτέλεσμα της πρόσπτωσης φυσικού φωτός στον πολωτή είναι ένα γραμμικά πολωμένο φως. Πλήρη απόσβεση έχουμε μόνο στην περίπτωση που έχουμε πλήρως γραμμικά πολωμένο φως η ιδανικό πολωτή. Η πλήρης απόσβεση συνδέεται με μηδενικό ελάχιστο στη διασταύρωση δυο πολωτών.



Σχήμα B19.3.1: Γραμμικά πολωμένο φως που προκύπτει από διέλευση φυσικού φωτός μέσω πολωτή. Η κατεύθυνση διέλευσης ταυτίζεται με τον οπτικό άξονα.

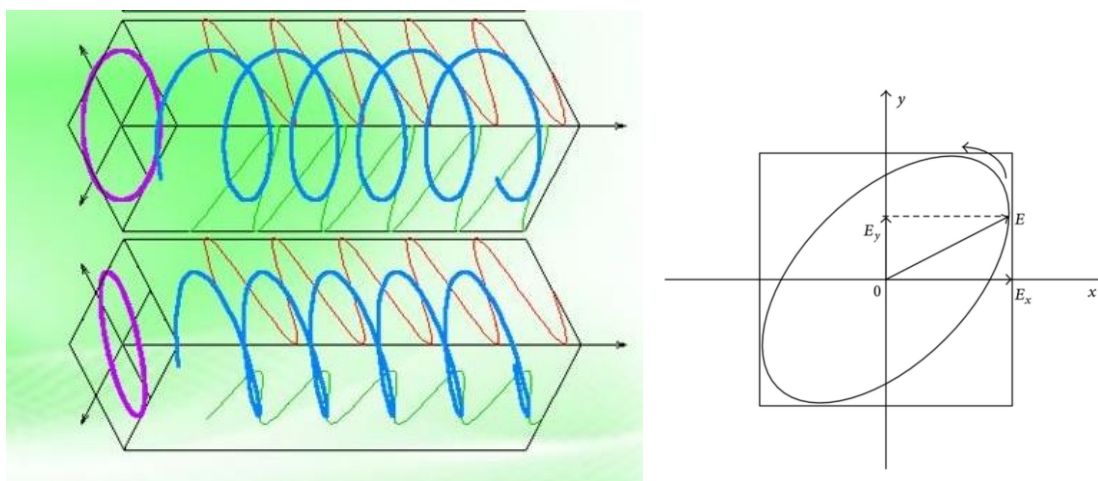
Πλακίδιο καθυστέρησης φάσης $\lambda/4$

Υπάρχουν στη φύση ορισμένα υλικά, τα οποία εμφανίζουν οπτική ανισοτροπία, δηλαδή η ταχύτητα διάδοσης του φωτός μέσα στον κρύσταλλο εξαρτάται εν γένει από την κρυσταλλογραφική διεύθυνση διάδοσης και τον προσανατολισμό του επιπέδου ταλάντωσης του κύματος. Αν ακτίνα φυσικού φωτός προσπέσει πάνω σε μια έδρα ενός τέτοιου φυσικού κρυστάλλου (π.χ. ασβεστίτη calcite, CaCO_3 ή τουρμαλινη ή ακόμα και

τεχνητά κατασκευασμένου κρυστάλλου Mica μοσχοβίτη) θα παρατηρήσουμε ότι κατά κανόνα αυτή διαχωρίζεται σε δύο ακτίνες. Το φαινόμενο αυτό λέγεται διπλή διάθλαση τα δε υλικά λέγονται *διπλοθλαστικά*

Οι δυο αυτές ακτίνες είναι γραμμικά πολωμένες σε επίπεδα κάθετα μεταξύ τους και διαδίδονται με διαφορετικές ταχύτητες. Η μια απ' αυτές υπακούει στους γνωστούς νόμους της διάθλασης και ονομάζεται τακτική, η δε άλλη δεν υπακούει και ονομάζεται έκτακτη. Υπάρχει, εν τούτοις, μια διεύθυνση για την οποία και οι δύο ακτίνες έχουν την ίδια ταχύτητα διάδοσης. Η διεύθυνση αυτή ονομάζεται οπτικός άξονας του κρυστάλλου.

Οι συνιστώσες του κύματος θα διαδίδονται στο υλικό πολωμένες σε επίπεδα παράλληλα και κάθετα στον οπτικό άξονα και θα εξέλθουν με διαφορά φάσης που εξαρτάται από τον διανυθέντα δρόμο, δηλαδή το πάχος d του πλακιδίου. Κάθε πλακίδιο καθυστέρησης φάσης έχει δύο χαρακτηριστικούς άξονες, κάθετους μεταξύ τους: τον ταχύ και τον βραδύ άξονα. Η φυσική ερμηνεία των όρων "ταχύς" και "βραδύς" είναι η εξής: Ως γνωστό, το γραμμικά πολωμένο φως προκύπτει ως υπέρθεση δύο κυμάτων με κάθετα επίπεδα ταλάντωσης που παρουσιάζουν διαφορά φάσης ίση με 0 ή $\pi/2$. Αν, λοιπόν, γραμμικά πολωμένο φως προσπέσει σε πλακίδιο καθυστέρησης φάσης λ/x , διερχόμενο από αυτό, θα αναλυθεί στα δύο συνιστάμενα κύματα, από τα οποία το ένα θα έχει επίπεδο ταλάντωσης παράλληλο στον ένα άξονα και το άλλο παράλληλο στον άλλο άξονα. Λόγω της ειδικής δομής του υλικού (διπλοθλαστικό) οι ταχύτητες στους δύο άξονες είναι διαφορετικές, πράγμα που εξηγεί και τους χαρακτηρισμούς "ταχύς" και "βραδύς" άξονας. Όταν τα δύο συνιστάμενα κύματα εξέλθουν από το πλακίδιο, δεν θα παρουσιάζουν, εν γένει, την αρχική διαφορά φάσης 0 ή π , αλλά κάποια άλλη που εξαρτάται από τη διαφορά των δεικτών διάθλασης μεταξύ των δυο αξόνων και του πάχους του πλακιδίου. Το παραπάνω πλακίδιο ονομάζεται πλακίδιο καθυστέρησης φάσης και εάν το πάχος του εκλεγεί έτσι ώστε να ισχύει η σχέση: $|n_s - n_f| = \lambda/x$ ονομάζεται πλακίδιο λ/x και δημιουργεί διαφορά φάσης $2\pi/x$ μεταξύ των αναδύμενων ακτίνων. Για παράδειγμα, πλακίδιο $\lambda/4$ δημιουργεί διαφορά φάσης 90° μεταξύ των αναδύμενων ακτίνων.



Σχήμα B19.3.1: Κυκλική και ελλειπτική πόλωση. Προβολή του ανύσματος της ελλειπτικής πόλωσης του πεδίου ως προς το σύστημα συντεταγμένων που αποτελεί ο πολωτής και αναλυτής

Φωτοδιοδος

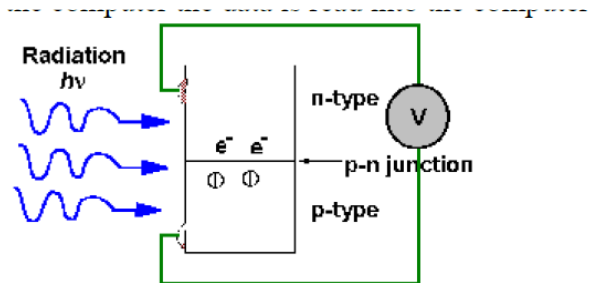
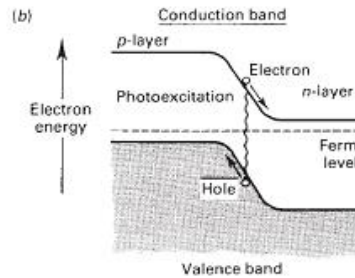
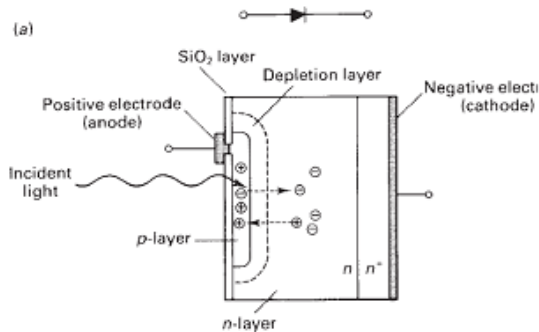


FIG. 7. Schematic of semiconductor detector
(<http://www.files.chem.vt.edu/chem-ed/optics/detector/pd.html>)

FIG. 8. 46 element Si photodiode array for UV to NIR

Σχημα B19.3.1.1 Αντιστροφή πόλωση ημιαγωγού για τη λειτουργία της φωτοδιοδου

Ο νόμος του Malus

Υπάρχουν αρκετές οπτικές διατάξεις που λειτουργούν ανάλογα με την κατάσταση πόλωσης του οπτικού κύματος που διέρχεται δια μέσω αυτών διατάξεων. Ένας γραμμικός πολωτής θα επιτρέψει τη διέλευση των ταλαντώσεων του ηλεκτρικού πεδίου προς συγκεκριμένη μόνο διεύθυνση που καλείται διεύθυνση πόλωσης (Σχήμα B19.3.1). Η εξερχόμενη δέσμη από τον πολωτή έχει το ηλεκτρικό πεδίο να ταλαντώνεται παράλληλα προς τη διεύθυνση πόλωσης του πολωτή και επομένως είναι γραμμικά πολωμένη.

Αν θεωρήσουμε ότι το γραμμικά πολωμένο φως από τον πολωτή προσπίπτει σ' ένα δεύτερο, ίδιο με τον πρώτο, πολωτή τότε στρέφοντας τη διεύθυνση πόλωσης του δευ-τερου πολωτή μπορούμε να αναλύσουμε την κατάσταση πόλωσης της προσπίπτουσας δέσμης. Για το λόγο αυτό ο δεύτερος πολωτής καλείται αναλυτής.

Αν η διεύθυνση πόλωσης του αναλυτή σχηματίζει γωνία θ με το άνυσμα του ηλεκτρικού πεδίου της προσπίπτουσας δέσμης (δηλαδή με τη διεύθυνση πόλωσης του πολωτή) τότε μόνο η ποσότητα $E \cos \theta$ του πεδίου θα διέλθει από τον αναλυτή, όπως φαίνεται στο Σχήμα 2. Η ένταση του φωτός που θα περάσει από τον αναλυτή είναι ανάλογη του τετραγώνου του ηλεκτρικού πεδίου, πράγμα που σημαίνει ότι η ένταση που καταγράφεται στον

φωτοανιχνευτή μεταβάλλεται ως $(E \cos\theta)^2$. Η μέγιστη ένταση I_{\max} καταγραφεται στην περίπτωση που η γωνία $\theta = 0$ ($E //$ προς τη διεύθυνση πόλωσης). Για κάθε άλλη γωνία η ένταση δίνεται από το **νόμο του Malus**: $I(\theta) = I_{\max} \cos^2 \theta$ (νόμος του Malus).

Η ένταση ενός ηλεκτρομαγνητικού κύματος (ισχύς ανά μονάδα επιφάνειας) αποδεικνύεται ότι είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου ($I \propto E^2$). Εστω τώρα ότι ο πολωτής παραμένει σταθερός και η πολωμένη δέσμη προσπίπτει σ' ένα δεύτερο polaroid (αναλυτή) ο άξονας διάδοσης του οποίου σχηματίζει γωνία ϕ με τον άξονα διάδοσης του πολωτή (Σχ. 6). Τότε, θεωρώντας ότι η ένταση \vec{E}_0 αναλύεται σε δύο κάθετες συνιστώσες $E_{||}$ και E_{\perp} (αντίστοιχα παράλληλη και κάθετη στον άξονα διάδοσης του αναλυτή), η μεν E_{\perp} θα απορροφηθεί πλήρως, η δε $E_{||}$, που εξέρχεται αναλλοίωτη, θα είναι ίση με:

$$E_{||} = E_0 \cos\phi \quad 1.$$

και, κατά τα προηγούμενα, επειδή η ένταση της φωτεινής ακτινοβολίας είναι ανάλογη του τετραγώνου του πλάτους της έντασης του ηλεκτρικού πεδίου, η παραπάνω σχέση γράφεται:

$$I = I_0 \cos^2\theta \quad 2.$$

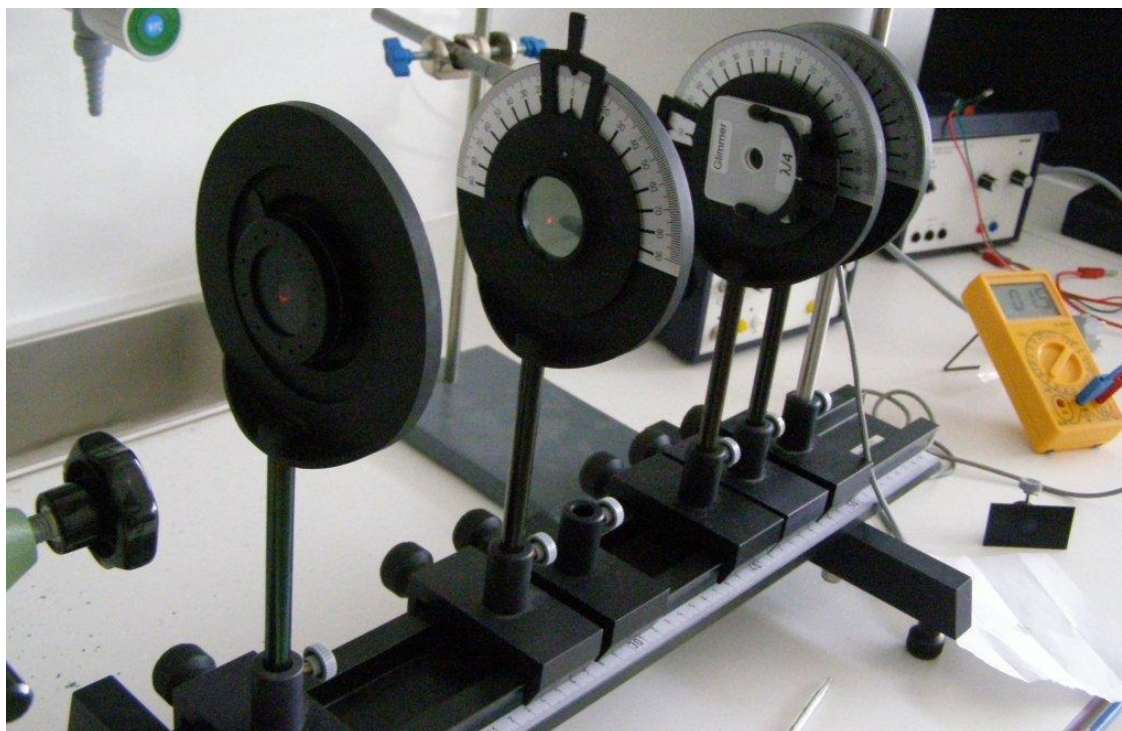
που είναι ο νόμος *Malus* (1809). Η μέγιστη ένταση I_0 εμφανίζεται όταν η γωνία μεταξύ του πολωτή και του αναλυτή είναι $\theta=0$. Όταν $\theta=\pi/2$ τότε οι πολωτές είναι σε διασταύρωση και η ένταση του φωτός είναι ελάχιστη.

B19.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ευθυγράμμιση Laser

Επειδή η ένταση της ακτινοβολίας προσπίπτει σε μια μικρή περιοχή του χώρου είναι πολύ σημαντικό η ακτινοβολία να είναι απολύτως ευθυγραμμισμένη. Η ευθυγράμμιση αυτή γίνεται με τη βοήθεια ενός χαρτιού στο οποίο έχει ανοιχτεί μια τρύπα στη μέση ώστε να διέρχεται η δέσμη. Τα στοιχεία της οπτικής που χρησιμοποιούνται για να κατευθυνθεί η δέσμη είναι πρίσματα ανάκλασης, ίριδες και καθρέπτες και στηρίζονται στην οπτική τράπεζα. Η ευθυγράμμιση γίνεται εναλλάξ δηλαδή τροποποιώντας τη θέση του πρώτου πρίσματος επηρεάζουμε την θέση της δέσμης στο τρίτο στοιχείο και αντίστροφα και τροποποιώντας το δεύτερο στοιχείο επηρεάζουμε το τέταρτο.

Η συσκευή του πειράματος αποτελείται από ένα laser διόδου σε 650nm δύο πολωτές και μια φωτοδίοδο (φωτογραφία B19.3.2). Το laser ευθυγραμμίζεται χωρίς τα πολωτικά φίλτρα με τη βοήθεια των στοιχείων οπτικής που βρίσκονται στον πάγκο εργασίας. Είναι σημαντικό οι ανακλάσεις που παρατηρούνται με τη βοήθεια του λευκού χαρτιού να μην αποκλίνουν πολύ από την γραμμικότητα. Η ένδειξη του πολυμέτρου καταγράφεται σαν $I_{\text{αρχ}}$ αρχικό στην υψηλότερη τιμή της κλίμακας.



Φοτογραφία B19.3.2 Πειραματική διάταξη. Διακρίνονται η οπτική τράπεζα ,το laser διόδου ,ο πολωτής ,ο αναλυτής, το πλακίδιο καθυστέρησης κατά $\lambda/4$ και το πολύμετρο.

A. Εν συνεχεία προστίθεται ο πρώτος πολωτής και καταγράφεται η ένταση του ρεύματος που προσπίπτει στη φωτοδίοδο σε συνάρτηση με τη γωνία στροφής του οπτικού άξονα του πολωτή. Η μετακίνηση της γωνίας του πολωτή γίνεται κατά 5° και ενώ η κλίμακα του πολυμέτρου στην ένδειξη από 0-200 μA . Βρείτε το μέγιστο και το ελάχιστο για αυτή τη μέτρηση καθώς και τα σφάλματα στην γωνία περιστροφής του οπτικού άξονα του πολωτή. Το ρεύμα του υποβάθρου καταγράφεται επίσης ή θεωρείται η ελάχιστη ένδειξη στις κλίμακας.(Βλ και το σημείο 5 των υπολογισμών).

B. Ο πρώτος πολωτής αφήνεται στη γωνία που καταγράφηκε η μέγιστη ένταση ενώ προστίθεται και ο δεύτερος πολωτής και καταγράφεται το ρεύμα που προσπίπτει στη φωτοδίοδο ενώ μεταβάλλεται η γωνία του δεύτερου πολωτή σε σχέση με τον πρώτο από 0° - 90° . Το ρεύμα του υποβάθρου καταγράφεται επίσης κι αυτό.

Γ. Τέλος προστίθεται το πλακίδιο επιβράδυνσης μεταξύ των δυο πολωτών στη θέση πλήρους απόσβεσης και καταγράφεται η ένταση του ρεύματος που διέρχεται από τη φωτοδίοδο όταν μεταβάλλεται η γωνία του πλακιδίου καθυστέρησης φάσης κατά 5° από την μέγιστη γωνία του πρώτου πολωτή έως την ελάχιστη 0° - 90° .

Η ίδια διαδικασία (A και B) επαναλαμβάνεται χρησιμοποιώντας μια λυχνία διόδου.

B19.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Παρουσιάστε τα αποτελέσματα σας με μορφή πίνακα ώστε να αποτυπώνονται σαφώς οι μετασχηματισμοί που έχετε κάνει στα πειραματικά δεδομένα και δώστε ένα αριθμητικό παράδειγμα από κάθε στάδιο υπολογισμού. Προσδιορίστε τα σφάλματα σε κάθε άξονα. Κάνετε το διάγραμμα $I-I_0/I_{\max}-I_0$ ως προς θ όπου θ η γωνία του πολωτή (σε ακτίνια rad). Αποτυπώστε στο διάγραμμα τα σφάλματα τόσο στη γωνία όσο και στην ένταση του φωτός με τη μορφή ραβδογραμματος -error bar- (I_0 είναι το ρεύμα του υποβάθρου για ένα πολωτή). Προσαρμόστε τα πειραματικά αποτελέσματα σας σε καμπύλη με την εξίσωση $y=P_1\cos((2\theta)+a)+P_2$. Ο νόμος του Malus εκφράζεται από αυτή την εξίσωση αν σκεφτούμε ότι ισχύει από την τριγωνομετρία: $\cos(2\theta)=2\cos^2\theta-1$. Τι σημαίνει το μέγιστο που παρατηρείται και που βρίσκεται το ελάχιστο; Τι τιμές πρέπει να έχουν οι συντελεστές P_1 , P_2 . Είναι το φως που παράγεται από το laser πλήρως πολωμένο και το φως της διόδου πλήρως μη πολωμένο; Λάβετε υπ όψιν σας και την ερώτηση 5.

2. Παρουσιάστε τα αποτελέσματα σας με μορφή πίνακα για τα αποτελέσματα του πειράματος με τους δυο πολωτές. Κάντε ένα δεύτερο διάγραμμα $I-I_0/I_{\max}-I_0$ ως προς $\sin^2(\theta)$ όπου θ είναι η γωνία μεταξύ των οπτικών αξόνων των δύο πολωτών και προσομοιώστε το με μια ευθεία. (I_0 είναι το ρεύμα του υποβάθρου για δυο πολωτές). Διαδώστε στο σφάλμα στους άξονες αφού πρώτα μετατρέψτε τις γωνίες σε ακτίνια. Το διάγραμμα αυτό είναι ευθεία; Πόση είναι η κλίση της ευθείας και γιατί;

3. Κάνετε τις αντίστοιχες γραφικές παραστάσεις για τη λυχνία διόδου. Τι παρατηρείτε; Συγκρίνετε με το φως από το laser.

4. Το πλακίδιο καθυστέρησης δημιουργεί ελλειπτικά πολωμένο φως εκτός από τις οριακές γωνίες 0° και 90° όπου έχουμε γραμμικά πολωμένο φως ενώ στη γωνία 45° όπου έχουμε κυκλικά πολωμένο φως. Αποτυπώστε τα αποτελέσματα του πλακιδίου καθυστέρησης και προσαρμόστε τα στη συνάρτηση $y=A\cos^2(\theta+a)\sin^2(\theta+a)$. Το τετράγωνο του ημιτόνου της γωνίας προκύπτει από την τριγωνομετρία μιας και αν η γωνία του πλακιδίου καθυστέρησης είναι θ ως προς τον πρώτο πολωτή θα είναι $\pi/2-\theta$ ως προς τον δεύτερο πολωτή οπότε $\sin^2(\pi/2-\theta)=\cos^2\theta$. Κάντε ένα διπλό διάγραμμα χρησιμοποιώντας την μια φορά ως y το πηλίκιο $I-I_0/I_{\max}-I_0$ προς την γωνία θ μεταξύ του άξονα του πολωτή και του πλακιδίου καθυστέρησης και την δεύτερη φορά την ένταση I χωρίς αφαίρεση του υποβάθρου και κανονικοποίηση. Ο συντελεστής A αν επιλυθεί μπορεί να μας δώσει την διαφορά δ που επιφέρει το πλακίδιο καθυστέρησης στο μήκος κύματος των 650 nm ως εξής $A=I_{\text{ορχηχο}}\eta\mu^2(\delta/2)$.

5. Υπολογίστε το βαθμό πόλωσης από τα μέγιστα και τα ελάχιστα των εντάσεων του ρεύματος που διήλθε από την φωτοδίοδο για ένα πολωτή τόσο για την πηγή φωτός laser όσο και για τη δίοδο. Υπολογίστε το βαθμό πόλωσης p αν ισχύει η εξίσωση $p=(I_{\max}-I_{\min})/[I_{\max}+I_{\min}]$ όπου I_{\max} και I_{\min} είναι η μέγιστη και η ελάχιστη ένταση του ρεύματος από το διάγραμμα. Είναι το φως που παράγεται από το laser πλήρως πολωμένο και το φως της διόδου πλήρως μη πολωμένο; Μπορείτε να σχολιάσετε;

6. Με ποιους τρόπους είναι δυνατόν να παραχθεί πολωμένο φως.

7. Εφαρμογές και παραδείγματα χρήσης ακτινοβολίας laser.
8. Γιατί ο φωσφορισμός είναι εντονότερος στην περίπτωση στερεών δειγμάτων.
9. Τι είναι η γωνία Brewster;
10. Εξηγείστε τη λειτουργία της οθόνης υγρών κρυσταλλών.

B19.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. D. Andrews *Lasers in chemistry* Springer , Third edition, Heildeberg 1990
2. J. Chem Educ **59**, 6, 441-445
3. Zare *Laser experiment for beginners* (1995 University science books California)
4. Moore *Physical chemistry developing a dynamic curriculum*
5. Siegman *Lasers* (1986 University science groups California)
6. Κιτσόπουλος Θ. Άγγλος Δ. *Διαφάνειες μαθήματος Φασματοσκοπίας* (2000 κε)
7. Γ. Ασημέλλης *Μαθήματα οπτικής* (Pressline Auhna 2005)

ΜΟΡΙΑΚΗ ΔΙΑΘΛΑΣΗ ΥΓΡΩΝ

B20.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σκοπός της άσκησης είναι η μέτρηση της μοριακής διάθλασης μίγματος υγρών ουσιών. Με την βοήθεια μοριακής διάθλασης είναι δυνατόν να εξάγουμε συμπεράσματα για την φύση των δεσμών μεταξύ των συστατικών που αποτελούν το μίγμα.

B20.2 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η *ειδική διάθλαση* μιας ουσίας δίδεται από την σχέση :

$$r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{1}{d} \quad 1.$$

Όπου d είναι η πυκνότητα και n ο δείκτης διάθλασης της ουσίας για ένα συγκεκριμένο μήκος κύματος. Η ειδική διάθλαση αποτελεί χαρακτηριστική σταθερά της ουσίας και δεν εξαρτάται από τη θερμοκρασία.

Μοριακή ή γραμμομοριακή διάθλαση μιας υγρής ουσίας είναι το γινόμενο της ειδικής διάθλασης επί το μοριακό βάρος $R=r M$. Από τον ορισμό και την εξίσωση 1 προκύπτει η σχέση

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{d} \quad 2.$$

Όπως προκύπτει από την παραπάνω εξίσωση οι μονάδες της μοριακής διάθλασης είναι μονάδες μοριακού όγκου δηλαδή:

Η μοριακή διάθλαση είναι προσθετική ιδιότητα μπορεί δηλαδή να υπολογιστεί αθροίζοντας τις ατομικές διαθλάσεις των επί μέρους ατόμων ή χαρακτηριστικών ομάδων του μορίου λαμβάνοντας υπ όψιν και διάφορες προσανυξήσεις οι οποίες εξαρτώνται από το είδος του δεσμού πχ διπλός ή τριπλός δεσμός, συζυγία κλπ.

Μοριακή διάθλαση μίγματος υγρών ουσιών

Έστω ότι έχουμε μίγμα δύο συστατικών με δείκτη διάθλασης n_{12} μέσο μοριακό βάρος $M_{12} = M_1 N_1 + M_2 N_2$ και πυκνότητα d_{12} όπου N_1 N_2 είναι τα μοριακά κλάσματα των δύο ουσιών. Στην περίπτωση αυτή η μοριακή διάθλαση του μίγματος μπορεί να βρεθεί πειραματικά μετρώντας τους δείκτες διάθλασης και τις πυκνότητες των διαλυμάτων. Η σχέση που προκύπτει είναι ανάλογη με την σχέση 2.

$$R_{12} = \frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} \frac{M_{12}}{d_{12}} \quad 3.$$

Αν το παραπάνω σύστημα συμπεριφέρεται ιδανικά τότε η μοριακή διάθλαση του επειδή είναι προσθετική ιδιότητα θα δίνεται από τη σχέση

$$R_{12} = N_1 R_1 + N_2 R_2 \quad 4.$$

Με βάση την εξίσωση 4 το R_{12} είναι δυνατόν να υπολογισθεί από τις μοριακές διαθλάσεις και την γραμμομοριακή αναλογία των δύο συστατικών. Στην περίπτωση ιδανικών μιγμάτων πρέπει να υπάρχει συμφωνία της θεωρητικά υπολογισμένης (εντός του πειραματικού σφάλματος) με την πειραματικά ευρισκόμενη τιμή.

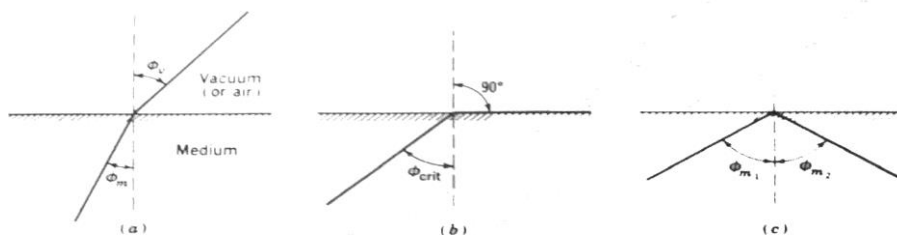
Στην περίπτωση πραγματικών μιγμάτων υπάρχουν αποκλίσεις από τις θεωρητικά υπολογιζόμενες τιμές. Οι αποκλίσεις αυτές οφείλονται στις χημικές αλληλεπιδράσεις που παρατηρούνται μεταξύ των μορίων των συστατικών του μίγματος. Αν εκφράσουμε τις αποκλίσεις αυτές σαν συνάρτηση της γραμμομοριακής αναλογίας των δύο συστατικών είναι δυνατόν να μελετήσουμε το φαινόμενο της σύζευξης και να προσδιορίσουμε τη ποσοτική αναλογία των μορίων για την οποία η σύζευξη των συστατικών του μίγματος μεγιστοποιείται.

B20.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Το διαθλασίμετρο χρησιμοποιείται συνήθως για τη μέτρηση του δείκτη διάθλασης μιας υγρής ουσίας, μολοντί υπάρχουν όργανα τα οποία μετρούν το δείκτη διάθλασης στερεών, ένα από τα οποία χρησιμοποιήσαμε σε προηγούμενο πείραμα. Ο δείκτης διάθλασης μιας υγρής ουσίας ή μιας ισότροπης στερεής είναι ο λόγος της ταχύτητας φάσης του φωτός στο κενό προς το μέσον. Μπορεί να οριστεί σε σχέση με μια επίπεδη επιφάνεια είναι ο λόγος του ημίτονου της γωνίας πρόσπτωσης, που σχηματίζεται ως προς την κάθετο στην επιφάνεια δια του ημίτονου της γωνίας ως προς το μέσον (σχήμα 1).

$$n = \frac{c_v}{c_m} = \frac{\sin \varphi_v}{\sin \varphi_m} \quad 5.$$

Είναι κοινή πρακτική και πιο βολικό να αναφέρεται ο δείκτης διάθλασης ως προς τον αέρα αντί για το κενό. Η τιμή του δείκτη διάθλασης μπορεί να διορθωθεί κατόπιν αν πολλαπλασιάσουμε με 1.00027 που είναι ο δείκτης διάθλασης του αέρα σε σχέση με το κενό. Ο δείκτης διάθλασης είναι συνάρτηση τόσο της θερμοκρασίας όσο και του μήκους κύματος όπως είδαμε στο πείραμα της διαθλασιμετρίας. Η θερμοκρασία διατηρείται σταθερή με τη βοήθεια ενός υδατόλουτρου (20 ή 25 °C) ενώ το μήκος κύματος αναφέρεται στη D γραμμή του νατρίου (589.0, 589.6 nm) και ο δείκτης διάθλασης αναφέρεται με το σύμβολο n_D .



Σχήμα B20-1 Δείκτης διάθλασης, ορική γωνία και ολική ανάκλαση

Τα περισσότερα διαθλασίμετρα χρησιμοποιούν την κρίσιμη ή ορική γωνία διάθλασης. Η κρίσιμη γωνία είναι η γωνία φ_m για την οποία η γωνία πρόσπτωσης είναι ακριβώς 90° . Το ημίτονό της είναι 1. Οποιαδήποτε άλλη ακτίνα προσπέσει με μεγαλύτερη γωνία στην επιφάνεια του μέσου ανακλάται ολικά. Ο δείκτης διάθλασης μπορεί να εκφραστεί με την κρίσιμη γωνία σύμφωνα με τη σχέση

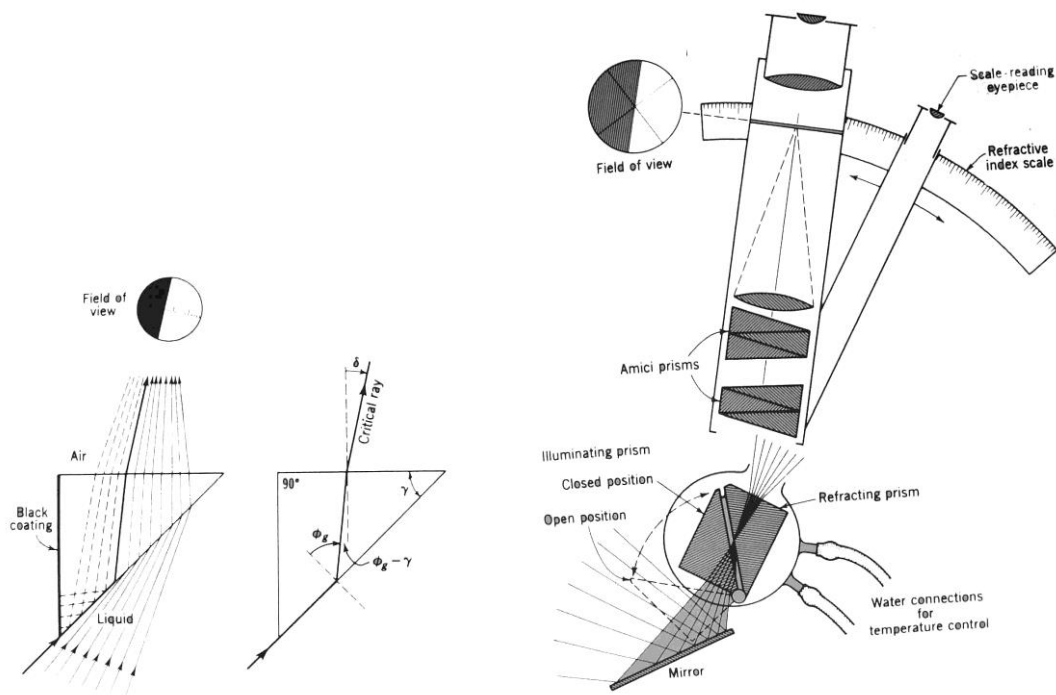
$$n = \frac{c_v}{c_l} = \frac{1}{\sin \varphi_{crit}} \quad 6.$$

Όπου c_l είναι η ταχύτητα διάδοσης του φωτός στο υγρό. Μέσα στο όργανο η κρίσιμη γωνία σχηματίζεται από ένα γυάλινο πρίσμα που είναι σε επαφή με το υγρό αφού συνήθως ο δείκτης διάθλασης είναι μεγαλύτερος για τα στερεά από ότι για τα υγρά

$$\frac{c_l}{c_g} = \frac{c_l}{c_v} \frac{c_v}{c_g} = \frac{1}{\sin \varphi_g} \quad 7.$$

όπου είναι ο δείκτης διάθλασης του γυάλινου πρίσματος και η κρίσιμη γωνία στο γυαλί. Από την τριγωνομετρία μπορεί ναδειχθεί (βλ και σχήμα 2) ότι

$$n = \sin \delta \cos \gamma + \sin \gamma \sqrt{n_g^2 - \sin^2 \delta} \quad 8.$$



Σχήμα B20-2 Πορεία των ακτίνων μέσω του πρίσματος με γωνία ορικής ανάκλασης και σχηματισμός της διεπιφάνειας (φωτεινού-σκοτεινού τμήματος)

Σχήμα B20-3 Διαθλασίμετρο Abbe

Διαθλασίμετρο Abbe

Η πιο κοινή μορφή διαθλασιμέτρου είναι το διαθλασίμετρο Abbe (σχήμα 3). Η μέτρηση του δείκτη διάθλασης μιας υγρής ουσίας γίνεται ως εξής. Λίγες σταγόνες από την υγρή ουσία τοποθετούνται στο ενδιάμεσο κενό που αφήνει το πρίσμα φωτισμού και το πρίσμα διάθλασης και σχηματίζεται ένα λεπτό υμένιο. Η οριακή επιφάνεια μεταξύ σκοτεινής και φωτεινής περιοχής ρυθμίζεται μετακινώντας τον προσοφθάλμιο φακό ώσπου να βρεθεί η δ με την κανονική διεπιφάνεια του πρίσματος. Τότε διαβάζεται η ένδειξη από την κλίμακα η οποία μετακινείται με τη κίνηση του προσοφθάλμιου φακού.

Το διαθλασίμετρο Abbe περιέχει δυο συγκλίνοντα πρίσματα Amici τα οποία είναι κανονισμένα έτσι ώστε να περιστρέφονται σε αντίθετες κατευθύνσεις. Ένα πρίσμα Amici αποτελείται από δυο διαφορετικά είδη γυαλιών τα οποία έχουν διασπορά για όλα τα μήκη κύματος εκτός από τη γραμμή D του Νατρίου όπου η διασπορά αυτή μηδενίζεται. Χρησιμοποιώντας δυο τέτοια πρίσματα εξουδετερώνουμε τη διασπορά του δείγματος ως ένα βαθμό και έτσι ενώ χρησιμοποιούμε λευκό φως η μέτρησή μας αντιστοιχεί σε φωτισμό τόξου νατρίου. Αυτό το επιτυγχάνουμε πειραματικά περιστρέφοντας τα πρίσματα ώστε το έγχρωμο περιθώριο που συνοδεύει την οριακή γραμμή να εξαφανιστεί και η οριακή επιφάνεια να γίνει οξεία. Η εξισορρόπηση όμως πρέπει να ξέρουμε ότι δεν είναι ακριβώς πάντα επιτευχθεί και δεν εξαρτάται από μια παράμετρο κοινή για όλα τα δείγματα. Τα πιο ακριβή αποτελέσματα λαμβάνονται αν χρησιμοποιήσουμε λάμπα τόξου Νατρίου ενώ τα πρίσματα Amici να βρίσκονται στη θέση 0 διασποράς.

Ένα απλοποιημένο διάγραμμα φαίνεται στο σχέδιο 3. Ένα κινητό κάτοπτρο κατευθύνει τις ακτίνες λευκού φωτός στο σύστημα των δύο πρισμάτων. Η κλίμακα συνδέεται με τον οριζόντιο άξονα περιστροφής των πρισμάτων και ακολουθεί την κίνησή τους, ενώ η διόπτρα παραμένει ακίνητη. Τα δυο ορθογώνια πρίσματα έχουν

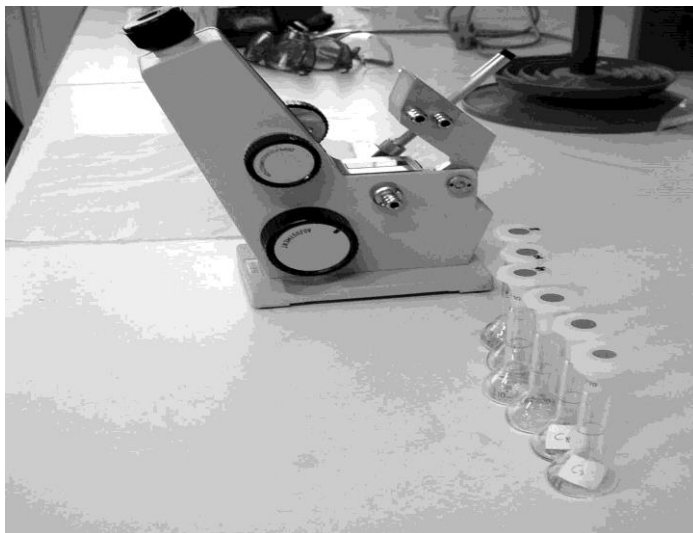
σε επαφή τις υποτείνουσές τους και το τμήμα αυτό του οργάνου θερμοστατείται. Η υποτείνουσα ενός πρίσματος είναι αδρή ώστε να φθάνουν εκεί οι ακτίνες του φωτός με κάθε δυνατή γωνία. Ανοίγουμε το κάτοπτρο και καθαρίζουμε τις επιφάνειες των πρισμάτων με πανάκι εμποτισμένο σε αιθανόλη. Το δείγμα που θα μετρηθεί εισάγεται προσεκτικά ανάμεσα σε δυο πρίσματα χωρίς να αγγίζει η άκρη της πιπέτας την επιφάνεια των πρισμάτων για να αποφευχθούν οι χαρακιές. Περιστρέφουμε το πρίσμα ώστε να δούμε τις δυο οριακές επιφάνειες μεταξύ σκοτεινού και φωτεινού πεδίου. Εάν χρειάζεται ρυθμίζουμε με τον κοχλία τα δυο πρίσματα ώστε να μην έχουμε εμφάνιση χρώματος και η διαχωριστική επιφάνεια να είναι οξεία. Ρυθμίζουμε τότε τη μαύρη διαχωριστική γραμμή μεταξύ των δυο φάσεων ώστε το σταυρόνημα να διχοτομείται από αυτή. Οι ακτίνες περνούν από το υγρό με τη ορική γωνία ανάκλασης ενώ κάθε άλλη ακτίνα διαθλάται με μικρότερη γωνία. Παρατηρούμε στον προσοφθάλμιο φακό το οπτικό πεδίο της διόπτρας και μετακινούμε τον κοχλία μέχρι η διαχωριστική γραμμή να διχοτομήσει την γωνία του σταυρονήματος του προσοφθάλμιου φακού. Διαβάζουμε το δείκτη διάθλασης της ουσίας στην κλίμακα. Εάν η διαχωριστική γραμμή δεν είναι σαφής περιστρέφουμε τον κοχλία ώσπου να εξαφανιστεί η σκέδαση του φωτός και σημειώνουμε την ένδειξη. Αν το οπτικό πεδίο δεν είναι καλά φωτισμένο τότε ανοίγουμε περισσότερο το κάτοπτρο.

Ρύθμιση του διαθλασίμετρου

Με τη βοήθεια ενός γυάλινου πλακιδίου ελέγχου ή με υγρό με γνωστό δείκτη διάθλασης.

Καθαρισμός του οργάνου

Ο καθαρισμός του οργάνου γίνεται με ένα κομμάτι βαμβάκι εμποτισμένο με κατάλληλο διαλύτη πριν και μετά από κάθε μέτρηση. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται ώστε να μη χαραχθούν οι πλευρές του πρίσματος.



Φωτογραφία B20-3 Πειραματική συσκευή

Παρασκευάζουμε διαλύματα γλυκερόλης-νερού και διαλύματα γλυκερόλης-μεθανόλης ώστε να έχουμε μοριακά κλάσματα μεταξύ 0 -1. Βρείτε για κάθε διάλυμα το βάρος με τον ζυγό.

B20.4ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ -ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Βρείτε την μοριακή διάθλαση κάθε διαλύματος.

2. Σχεδιάστε διάγραμμα μοριακής διάθλασης με το μοριακό κλάσμα. Βρείτε την θεωρητική τιμή της μοριακής διάθλασης από την εξίσωση 4 και απεικονίστε τα αποτελέσματά σας στο ίδιο διάγραμμα. Για κάθε διάλυμα βρείτε την διαφορά της θεωρητικής και της πειραματικής τιμής.
3. Κατασκευάστε διάγραμμα ΔR_{12} όπου $\Delta R_{12} = R_{12}^0 - R_{12}^\pi$. Για ποια τιμή του N παρατηρείτε μέγιστο; Τι συμπέρασμα προκύπτει για την σύσταση των δύο ουσιών για τα συστήματα που μελετήσατε.

ΜΕΡΙΚΟΣ ΓΡΑΜΜΟΜΟΡΙΑΚΟΣ ΟΓΚΟΣ

B21.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Σε αυτό το πείραμα προσδιορίζεται ο μερικός γραμμομοριακός όγκος διαλυμάτων NaCl σε συνάρτηση της συγκέντρωσης από μετρήσεις της πυκνότητας των διαλυμάτων.

B21.2 ΘΕΩΡΙΑ

Τα θερμοδυναμικά μεγέθη στην πλειοψηφία τους ανήκουν σε δυο κατηγορίες. Αυτά που αντιπροσωπεύουν *εκτατικές* ιδιότητες (για τον ορισμό της ιδιότητας βλ το πείραμα Maxwell) και η αριθμητική τους τιμή είναι το άθροισμα των τιμών όλων των επί μέρους υποσυστημάτων που αποτελούν το σύστημα, όπως είναι η μάζα ο όγκος αλλά και οι θερμοδυναμικές συναρτήσεις V, E, H, S, A, G . Μεγέθη όπως η p και η T που αντιπροσωπεύουν ιδιότητες χαρακτηριστικές όλης της μάζας ενός συστήματος ονομάζονται *εντατικές* ιδιότητες. Κάθε μέγεθος μπορεί να θεωρηθεί παράδειγμα ομογενούς συνάρτησης βαθμού n με ιδιότητα :

$$f(kN_1, \dots, kN_i, \dots) = k^n (N_1, \dots, N_i, \dots) \quad 1.$$

όπου N αντιπροσωπεύει τον αριθμό των γραμμομορίων του συστατικού i στη φάση. Οι εκτατικές ιδιότητες είναι συναρτήσεις πρώτου βαθμού ενώ οι εντατικές ιδιότητες είναι συναρτήσεις μηδενικού βαθμού.

Από τις εντατικές παραμέτρους ή μεγέθη σημαντικά στη θερμοδυναμική είναι τα μερικά γραμμομοριακά μεγέθη (ή αλλιώς μερικές γραμμομοριακές ποσότητες) οι οποίες ορίζονται από την εξίσωση:

$$\bar{Q}_i = \left(\frac{\partial q}{\partial N_i} \right)_{p, T, N_j \neq N_i} \quad 2.$$

όπου Q μπορεί να είναι οποιαδήποτε από τις εκτατικές ιδιότητες που αναφέραμε προηγούμενα. Για μια φάση ενός συστατικού η μερική γραμμομοριακή ποσότητα ταυτίζεται συνήθως με το *γραμμομοριακό μέγεθος* δηλαδή :

$$Q_{mol} = \frac{Q}{N}$$

Για ένα ιδανικό αέριο ή ιδανικό διάλυμα κάποιες γραμμομοριακές μεγέθη ($\bar{V}_i, \bar{E}_i, \bar{H}_i$) είναι ίσα με τα αντίστοιχα γραμμομοριακά μεγέθη των καθαρών συστατικών, ενώ κάποια άλλα ($\bar{S}_i, \bar{A}_i, \bar{G}_i$) όχι. Για μη ιδανικά διαλύματα όλα τα γραμμομοριακά μεγέθη διαφέρουν από τα αντίστοιχα μεγέθη και οι αποκλίσεις αυτές είναι συχνά ενδιαφέρουσες.

Μια πολύ χρήσιμη ιδιότητα που αφορά τα γραμμομοριακά μεγέθη, προκύπτει από την εφαρμογή του θεωρήματος του Euler για ομογενείς συναρτήσεις $f(N_1, N_2, \dots, N_i, \dots)$ n βαθμού:

$$N_1 \frac{\partial f}{\partial N_1} + N_2 \frac{\partial f}{\partial N_2} + \dots + N_i \frac{\partial f}{\partial N_i} = n f \quad 3.$$

Η εφαρμογή της για κάποια εκτατική θερμοδυναμική ιδιότητα:

$$N_1 \bar{Q}_1 + N_2 \bar{Q}_2 + \dots + N_i \bar{Q}_i + \dots = Q \quad 4.$$

Η εξίσωση αυτή μας οδηγεί σε ένα ενδιαφέρον αποτέλεσμα: Διαφορίζουμε και παίρνουμε

$$dQ = \frac{\partial Q}{\partial N_1} dN_1 + \frac{\partial Q}{\partial N_2} dN_2 + \dots + \frac{\partial Q}{\partial N_i} + \dots + \frac{\partial Q}{\partial p} dp + \frac{\partial Q}{\partial T} dT$$

$$dQ = \bar{Q}_1 dN_1 + \dots + \bar{Q}_2 dN_2 + \dots + N_1 d\bar{Q}_1 + \dots + N_i dQ_i + \dots$$

συγκρίνοντας με το διαφορικό που προκύπτει από την 4:

$$N_1 d\bar{Q}_1 + N_2 d\bar{Q}_2 + \dots + N_i d\bar{Q}_i + \dots - \left(\frac{\partial Q}{\partial p}\right)_{N,T} dp - \left(\frac{\partial Q}{\partial T}\right)_{N,p} dT = 0 \quad 5.$$

Για την ειδική περίπτωση της σταθερής θερμοκρασίας και πίεσης που συμβαίνει πολύ συχνά:

$$N_1 d\bar{Q}_1 + \dots + N_i d\bar{Q}_i + \dots = 0 \quad (\text{σταθερή } p, \text{ και } T) \quad 6.$$

Από την εξίσωση αυτή προκύπτει ότι οι μεταβολές στις μερικές γραμμομοριακές ποσότητες (που προκύπτουν από μεταβολή της σύστασης στο N) δεν είναι όλες ανεξάρτητες. Για διάλυμα δυο συστατικών έχουμε:

$$\frac{d\bar{Q}_2}{d\bar{Q}_1} = -\frac{X_1}{X_2} \quad 7.$$

Όπου X_i είναι το γνωστό μας γραμμομοριακό κλάσμα $X_i = \frac{N_i}{\sum N_i}$. Η εφαρμογή της εξίσωσης αυτής στην περίπτωση της ελεύθερης ενέργειας δίνει την εξίσωση Gibbs-Duhem.

Θα ασχοληθούμε σε αυτό το πείραμα με τον μερικό γραμμομοριακό όγκο, ο οποίος μπορεί να θεωρηθεί ως η αύξηση του όγκου που προκύπτει σε μια άπειρη ποσότητα διαλύματος ή διαφορετικά ένα απείρως αραιό διάλυμα ώστε η προσθήκη 1 mol διαλυμένης ουσίας να μην επηρεάζει τη σύσταση του. Αυτό δεν είναι αναγκαστικά ίσο με τον όγκο 1 mol καθαρής διαλυμένης ουσίας i.

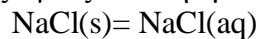
Οι μερικές γραμμομοριακές ποσότητες μας ενδιαφέρουν επίσης διότι συνδέονται με άλλα μερικά θερμοδυναμικά μεγέθη όπως είναι η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια ή αλλιώς το *χημικό δυναμικό*. Μια σημαντική ιδιότητα του χημικού δυναμικού, είναι η ισότητά του για μια οποιαδήποτε ένωση που βρίσκεται σε διαφορετικές φάσεις όταν αυτές οι φάσεις βρίσκονται σε ισορροπία. Αν θεωρήσουμε ένα σύστημα που αποτελείται από δυο συστατικά: μια καθαρή στερεή ουσία (πχ NaCl) σε ισορροπία με κορεσμένο υδατικό διάλυμα της. Το χημικό δυναμικό της διαλυμένης ουσίας είναι το ίδιο και για τις δυο φάσεις. Αν η πίεση μεταβληθεί ισόθερμα, ποια θα είναι η τάση της διαλυμένης ουσίας; πώς θα μεταβληθεί η διαλυτότητα; Για μια μεταβολή που συμβαίνει σε συνθήκες ισορροπίας με σταθερή θερμοκρασία και μονο έργο εκτόνωσης συμπεριλαμβάνεται έχουμε:

$$dG = V dp \quad 8.$$

Παραγωγίζουμε ως προς N_2 , όπου N_2 είναι ο αριθμός των γραμμομορίων της διαλυμένης ουσίας:

$$d\bar{G}_2 = \bar{V}_2 dp \quad 9.$$

Όπου εμφανίζονται η μερική γραμμομοριακή ελεύθερη ενέργεια (χημικό δυναμικό) και ο μερικός γραμμομοριακός όγκος. Για την μεταβολή της κατάστασης:



$$d(\Delta\bar{G}_2) = \Delta\bar{V}_2 dp \quad \text{ή}$$

$$\left[\frac{\partial(\Delta\bar{G}_2)}{\partial p} \right] = \Delta\bar{V}_2 \quad 10.$$

Έτσι εφ' όσον ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας είναι μεγαλύτερος στο διάλυμα απ' ότι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της καθαρής στερεής ουσίας, η αύξηση της πίεσης θα αυξήσει το χημικό δυναμικό του αλατιού στο διάλυμα, σε σχέση προς το στερεό, συνεπώς, η αύξηση της πίεσης έχει ως αποτέλεσμα την ελάττωση της διαλυτότητας. Αντίστροφα όταν ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της διαλυμένης ουσίας είναι μικρότερος στο διάλυμα απ' ότι ο μερικός γραμμομοριακός όγκος της στερεής ουσίας, η διαλυτότητα αυξάνεται με αύξηση της πίεσης.

Η συσχέτιση των τιμών των μερικών γραμμομοριακών ποσοτήτων σε σχέση με τις αναμενόμενες τιμές που προβλέπονται για ιδανικά διαλύματα έχει πολύ μεγάλο ενδιαφέρον. Η ερμηνεία των αποκλίσεων συνδέεται με τη θεωρία των διαλυμάτων όπως εφαρμόζεται για υγρά διαλύματα δυο συστατικών, τη θερμότητα διάλυσης καθώς και με αποκλίσεις από το νόμο του Raoult.

Από την εξίσωση 4 προκύπτει ότι ο συνολικός όγκος για μια ποσότητα διαλύματος που περιέχει 1000g (55.5 mol) mol είναι:

$$V = N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2 = 55.5 \bar{V}_1 + m \bar{V}_2 \quad 11.$$

όπου οι δείκτες 1 και 2 αναφέρονται αντίστοιχα στον καθαρό διαλύτη και στη διαλυμένη ουσία. Εάν θεωρήσουμε ότι \bar{V}_1^0 είναι ο γραμμομοριακός όγκος του καθαρού νερού ($=18.016/0.99704=18.069 \text{ cm}^3$ στους 25°C).

Ορίζουμε σαν φαινόμενο γραμμομοριακό όγκο φ της διαλυμένης ουσίας από την εξίσωση:

$$V = N_1 \bar{V}_1^0 + N_2 \varphi = 55.5 \bar{V}_1^0 + m \varphi \quad 12.$$

όπου:

$$\varphi = \frac{1}{N_2} (V - N_1 \bar{V}_1^0) = \frac{1}{m} (V - 55.5 \bar{V}_1^0) \quad 13.$$

έτσι

$$V = \frac{1000 + m M_2}{d} \quad 14.$$

και

$$N_1 \bar{V}_1^0 = \frac{1000}{d_0} \quad 15.$$

όπου d είναι η πυκνότητα του διαλύματος, d_0 είναι η πυκνότητα του καθαρού διαλύτη και M_2 το μοριακό βάρος του. Αν αντικαταστήσουμε την εξίσωση 14 και 15 στη 13 έχουμε ότι :

$$\varphi = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{d - d_0}{d_0} \right) = \frac{1}{d} \left(M_2 - \frac{1000}{m} \frac{W - W_0}{W_0 - W_e} \right) \quad 16 - 17.$$

όπου W_e είναι το βάρος του άδειου πυκνόμετρου, W_0 το βάρος του με καθαρό νερό, W όταν είναι γεμάτο με το διάλυμα. Η εξίσωση αυτή είναι προτιμότερη από την 16 για τον υπολογισμό του φ καθώς αποφεύγεται ο υπολογισμός της διαφοράς των πυκνοτήτων $d - d_0$ με μεγάλη ακρίβεια.

Απο τον ορισμό των μερικών γραμμομοριακών όγκων και τη χρήση των εξισώσεων 11 και 12 προκύπτει ότι:

$$\bar{V}_2 = \left(\frac{\partial \mathcal{N}}{\partial N_2} \right)_{N_1, T, p} = \varphi + N_2 \frac{\partial \varphi}{\partial N_2} = \varphi + m \frac{d\varphi}{dm} \quad 18.$$

και επίσης:

$$\bar{V}_1 = \frac{1}{N_1} \left(N_1 \bar{V}_1^0 - N_2^2 \frac{\partial \varphi}{\partial N_2} \right) = \bar{V}_1^0 - \frac{m^2}{55.51} \frac{d\varphi}{dm} \quad 19.$$

Αν κάνουμε το διάγραμμα φ ως προς m , και χαράξουμε την καμπύλη που να διέρχεται τα σημεία και σε κάθε συγκέντρωση χαράζουμε την εφαπτομένη της οποίας την κλίση μετράμε. Σε διαλύματα ηλεκτρολυτών έχει βρεθεί ότι ο φαινόμενος όγκος φ μεταβάλλεται γραμμικά με τη \sqrt{m} ακόμα και σε ενδιάμεσες συγκεντρώσεις. Η συμπεριφορά αυτή είναι σύμφωνη με το νόμο του Debye-Huckel για αραιά διαλύματα. Αφού :

$$\frac{d\varphi}{dm} = \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \frac{d\sqrt{m}}{dm} = \frac{1}{2\sqrt{m}} \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \quad 20.$$

$$\bar{V}_2 = \varphi + \frac{m}{2\sqrt{m}} \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} = \varphi + \frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} = \varphi^0 + \frac{3\sqrt{m}}{2} \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \quad 21.$$

$$\bar{V}_1 = \bar{V}_1^0 - \frac{m}{55.51} \left(\frac{\sqrt{m}}{2} \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}} \right) \quad 22.$$

Όπου φ^0 είναι ο φαινόμενος μερικός γραμμομοριακός όγκος σε άπειρη αραιότητα ή μηδενική συγκέντρωση. Εφ' όσον τα πειραματικά μας δεδομένα έχουν ληφθεί με ικανοποιητική ακρίβεια οι αποκλίσεις από την ευθεία δεν είναι σημαντικές και έτσι μπορούμε να πάρουμε από την κλίση $\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}}$ και την τομή την φ^0 μπορούμε να υπολογίσουμε τόσο το \bar{V}_1 όσο και το \bar{V}_2 .

B21.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Ζυγίζουμε το άλας NaCl όσο πιο προσεκτικά γίνεται και το διαλύουμε σε περίπου 200ml παρασκευάζοντας διάλυμα 3.2m(3.0M) Κατόπιν αραιώνουμε σε $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{8}$, $\frac{1}{16}$ της αρχικής συγκέντρωσης με πιπέττα σε ογκομετρική φιάλη συμπληρώνοντας μέχρι τη χαραγή.

Τα πυκνόμετρα πρέπει να έχουν ξεπλυθεί σχολαστικά και να είναι εντελώς στεγνά πριν από κάθε χρήση. Το πυκνόμετρο εξισορροπείται για 15 min στους $25^\circ C$. Ενώ το πυκνόμετρο βρίσκεται ακόμα στο υδατόλουτρο εξισορροπούμε το μηνίσκο με ένα διηθητικό χαρτί σκουπίζοντας το τριχοειδές. Βγάζουμε το πυκνόμετρο από το υδατόλουτρο στεγνώνοντάς το πολύ γρήγορα με διηθητικό χαρτί.

Κάθε πυκνόμετρο ζυγίζεται τρεις φορές μια άδειο, μια γεμάτο με νερό και μια με διάλυμα. Όλες οι ζυγίσεις γίνονται σε αναλυτικό ζυγό με μέγιστη ακρίβεια και

προσοχή. Προσεκτικά καταγράφονται όλες οι ενδείξεις των βαρών ενώ σημειώνονται οι τυχόν διορθώσεις.



Φωτο Β21.3.1 Πειραματική συσκευή

Β21.4ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

1. Υπολογίστε την πυκνότητα κάθε διαλύματος χρησιμοποιώντας την σχέση

$$d = \frac{W_{\delta}}{V} = \frac{W - W_e}{V_{\pi}} \quad 23.$$

όπου ο όγκος V κάθε πυκνόμετρου που έχει βαθμονομηθεί ακριβώς από τον κατασκευαστή τους.

2. Οι μοριακότητες των διαλυμάτων κατά βάρος (m) μπορούν να υπολογιστούν από τις μοριακότητες κατ όγκο (M) χρησιμοποιώντας την εξίσωση:

$$m = \frac{1}{1 - [M/d](M_2/1000)} \frac{M}{d} = \frac{1}{[M/M] - (M_2/1000)} \quad 24.$$

όπου M_2 είναι το μοριακό βάρος της διαλυμένης ουσίας και d η πυκνότητα που έχει βρεθεί πειραματικά.

3. Υπολογίστε το φ για κάθε διάλυμα από την εξ17. και φτιάξτε το διάγραμμα φ ως προς \sqrt{m} . Σχεδιάστε την ευθεία των οριακών κλίσεων και από την κλίση της βρείτε την $\frac{d\varphi}{d\sqrt{m}}$. Καταγράψτε την τιμή για το σημείο τομής φ^0 όπου η $m=0$.

4. Υπολογίστε τα \bar{V}_2 \bar{V}_1 για $m= 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5$ Κατόπιν κάντε διάγραμμα ως προς m και ενώστε τα σημεία με καμπύλη.

5. Παρουσιάστε τα διαγράμματα (φ ως προς \sqrt{m}) και \bar{V}_2 \bar{V}_1 ως προς m . Παρουσιάστε τα αποτελέσματά σας υπό μορφή πινάκων για κάθε διάλυμα

$d, M, m, \bar{V}_1, \bar{V}_2$ $(1000/m)(W - W_0)/(W_0 - W_e)$ και φ για κάθε διάλυμα. Καθώς και τις τιμές $\varphi^0 \frac{d\varphi}{d\sqrt{m}}$ με τα σφάλματά τους.

8. Δώστε μια ποιοτική αιτιολόγηση εάν οι καμπύλες είναι της μορφής που περιμένετε ή όχι.

B21.5ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Millero *ChemRev*, **71**, 141 (1971)

ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΑ

B22.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Στο πείραμα αυτό θα ασχοληθούμε με μετρήσεις ηλεκτρικής αγωγιμότητας υδατικών διαλυμάτων ηλεκτρολυτών. Το νερό αφ' εαυτού του είναι πολύ κακός αγωγός του ηλεκτρισμού όμως η παρουσία των ιόντων της διαλυμένης ουσίας αυξάνει πολύ την αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων. Η αγωγιμότητα των υδατικών διαλυμάτων εξαρτάται από τις συγκεντρώσεις και τη φύση των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα (τα φορτία και οι ευκινησίες τους), ενώ η αγωγιμομετρική τους συμπεριφορά σε συνάρτηση της συγκέντρωσης είναι διαφορετική για ισχυρούς και ασθενείς ηλεκτρολύτες. Στο πείραμα αυτό θα μετρηθεί η αγωγιμότητα μιας σειράς αραιών διαλυμάτων και θα προσδιοριστεί η ισοδύναμη αγωγιμότητα ηλεκτρολυτικών διαλυμάτων άπειρης αραιώσης για ασθενείς και ισχυρούς ηλεκτρολύτες καθώς και ο βαθμός διάστασης ασθενών ηλεκτρολυτών.

B22.2 ΘΕΩΡΙΑ

Τα ηλεκτρολυτικά διαλύματα υπακούουν στο νόμο του Ohm όπως ακριβώς και οι μεταλλικοί αγωγοί. Η ένταση του ρεύματος το οποίο διέρχεται μέσω ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι ανάλογη της διαφοράς δυναμικού που εφαρμόζεται στις άκρες του αγωγού $E/I=R$. Η αντίσταση (*resistance*) R ενός αγωγού μετρείται σε $\text{ohm}(\Omega)$ όταν η τάση στα άκρα του αγωγού μετρείται σε Volts ενώ η ένταση του ρεύματος σε Ampere. Η αντίσταση που προβάλλει ένα ομογενές διάλυμα που έχει ομοιόμορφη διατομή A και μήκος l είναι $R=\rho l/A$ όπου ρ ο συντελεστής αναλογίας ονομάζεται *ειδική αντίσταση*. Η αγωγή (*conductance*) ορίζεται ως το αντίστροφο της αντίστασης.

$$\frac{1}{R} = \frac{\kappa A}{l} \quad 1.$$

$$\kappa = \frac{1}{R} \frac{l}{A} = \frac{k}{R} \quad 2.$$

Ο συντελεστής αναλογίας $\kappa=1/\rho$ ονομάζεται *ειδική αγωγή* ή αλλιώς *αγωγιμότητα* (*conductivity*) και ισούται με το αντίστροφο της ειδικής αντίστασης. Η φυσική σημασία της αγωγιμότητας ενός διαλύματος είναι η αγωγή που δείχνει ένα διάλυμα το οποίο βρίσκεται σε μια κυψελίδα κυβικού σχήματος που αποτελείται από δύο παράλληλα ηλεκτρόδια επιφάνειας 1cm^2 τα οποία απέχουν μεταξύ τους 1cm . Μονάδα της αγωγής στο σύστημα SI είναι το Siemens ή (Ω^{-1}) το οποίο αναφέρεται συχνά σαν ohm^{-1} ή mho ενώ μονάδα της αγωγιμότητας ή ειδικής αγωγής είναι $(\Omega^{-1}\text{m}^{-1})$. Η σταθερά της κυψελίδας $k=l/A$ προκύπτει από μέτρηση της αντίστασης ενός πρότυπου διαλύματος συνήθως 0.020M ή 0.010M KCl. Η αγωγιμότητα ενός διαλύματος ηλεκτρολύτη προκύπτει από την αντίσταση που μετρείται και την εξίσωση 2.

Η αγωγιμότητα κ εξαρτάται από τις ισοδύναμες συγκεντρώσεις και ευκινησίες των ιόντων του διαλύματος. Ας θεωρήσουμε ένα απλό ηλεκτρολύτη $A_{\nu+}B_{\nu-}$ ο οποίος δίνει ιόντα A^{+z} και B^{-z} και έχει βαθμό ιονισμού α και συγκέντρωση διαλυμένης ουσίας c moles/lit. Η συγκέντρωση σε ισοδύναμα ανά λίτρο για τα κατιόντα και για τα ανιόντα είναι $\nu\alpha c$ όπου $\nu = \nu_+z_+ = \nu_-|z_-|$ είναι ο αριθμός των ισοδύναμων των θετικών ή αρνητικών ιόντων ανά mole ηλεκτρολύτη. Η αγωγιμότητα θα δίνεται από τον τύπο:

$$\kappa = 1000acF(v_+z_+U_+ + v_-z_-U_-) = 1000acF(U_+ + U_-) \quad 3.$$

Το μέγεθος $1000ac$ είναι η συγκέντρωση των κατιόντων(και των ανιόντων) σε mols/m^3 . $F=N_0e$ είναι η σταθερά Faraday($96485.1\text{C equiv}^{-1}$), U_i είναι οι ευκινησίες των ιόντων. Οι ευκινησία ιόντος ορίζεται σαν η ταχύτητα μετατόπισης των ιόντων κάτω από την επίδραση βαθμίδωσης δυναμικού ίση με τη μονάδα και επομένως έχει μονάδες $\text{m}^2\text{s}^{-1}\text{V}^{-1}$. Μπορούμε εδώ να ορίσουμε ένα νέο μέγεθος την ισοδύναμη αγωγή:

$$\Lambda = \frac{\kappa}{1000vc} = \alpha F(U_+ + U_-) \quad 4.$$

Παρατηρούμε ότι οι μονάδες της ισοδύναμης αγωγής είναι $\Omega^{-1}\text{m}^2\text{equiv}^{-1}$. Στην περίπτωση ενός απλού ηλεκτρολύτη A^+B^- όπου $v=1$ δεν υπάρχει διάκριση μεταξύ της γραμμομοριακής και της ισοδύναμης αγωγιμότητας.

Ισχυροί ηλεκτρολύτες

Ενώ η ειδική αγωγιμότητα ενός διαλύματος αυξάνεται όσο αυξάνεται η συγκέντρωση η ισοδύναμη αγωγιμότητα ελαττώνεται όσο η συγκέντρωση αυξάνεται. Πρώιμες έρευνες έδειξαν ότι η ελάττωση αυτή είναι ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης :

$$\Lambda = \Lambda_0 - b\sqrt{c} \quad 5.$$

Κάτω από συγκεντρώσεις 0.1M το διάγραμμα Λ ως προς \sqrt{c} δίνει μια ευθεία η τεταγμένη της οποίας είναι η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσεως Λ_0 . Επίσης οι τιμή της Λ_0 είναι προσθετική ιδιότητα.

Δηλαδή η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη είναι το άθροισμα των συνεισφορών των αγωγιμοτήτων από τα ανιόντα και τα κατιόντα από τα οποία αποτελείται:

$$\Lambda_{0(\text{NaCl})} = \lambda_{0(\text{Na}^+)} + \lambda_{0(\text{Cl}^-)} \quad 6.$$

Εφ' όσον μπορούμε από ανεξάρτητες μετρήσεις να προσδιορίσουμε το κλάσμα των φορτίων που μεταφέρεται από τα ανιόντα ή τα κατιόντα (αριθμός μεταφοράς δεξ και το πείραμα των δυναμικών διάχυσης) η ισοδύναμη αγωγιμότητα προσδιορίζεται από τις σχέσεις:

$$\lambda_0(\text{Na}^+) = t_+ \Lambda_0(\text{NaCl}) \quad 7.$$

$$\lambda_0(\text{Cl}^-) = t_- \Lambda_0(\text{NaCl}) \quad 8.$$

Από τον πίνακα αγωγιμοτήτων των ιόντων μπορούμε να υπολογίσουμε την ισοδύναμη αγωγιμότητα ισχυρού ηλεκτρολύτη.

Εξίσωση Onsager

Η πλήρης θεωρητική περιγραφή της αγωγιμότητας ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος είναι περίπλοκη αφού η αγωγιμότητα εξαρτάται από πολλούς παράγοντες. Λόγω της έλλξης μεταξύ ετερόνυμων ηλεκτρικών φορτίων κάθε ιόν περιβάλλεται από την *ιονική ατμόσφαιρα* αντίθετου φορτίου. Καθώς το ιόν

μετακινείται μέσα στο διάλυμα η ιοντική ατμόσφαιρα υφίσταται παραμόρφωση με τρόπο ο οποίος εξαρτάται από την ταχύτητα (*χαλαρωτικό αποτέλεσμα*). Επί πλέον καθώς η ιοντική ατμόσφαιρα έχει αντίθετο φορτίο από το κεντρικό ιόν θα τείνει να μετακινηθεί προς την αντίστροφη διεύθυνση παρασέρνοντας και κάποια μόρια διαλύτη. Το φαινόμενο αυτό ονομάζεται *ηλεκτροφορητικό αποτέλεσμα*. Οι παράγοντες αυτοί εξαρτώνται από την ακτίνα και τη διηλεκτρική σταθερά των ιόντων, το ιξώδες του διαλύτη, και τη θερμοκρασία του διαλύματος. Βασισμένοι στο μοντέλο αυτό οι Debye και Huckel εξήγαγαν μια εξίσωση η οποία αργότερα βελτιώθηκε από τον Onsager για την ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολυτικού διαλύματος. Για ιδανικό διάλυμα ενός 1:1 ηλεκτρολύτη στους 25°C η εξίσωση παίρνει τη μορφή:

$$\Lambda = \Lambda_0 - (60.32 + 0.2289\Lambda_0)\sqrt{c} \quad 9.$$

Η εξίσωση αυτή βρίσκεται σε συμφωνία με την εξίσωση 3 και την παρατήρηση που προκύπτει ότι δηλαδή η ισοδύναμη αγωγιμότητα έχει γραμμική εξάρτηση με την τετραγωνική ρίζα \sqrt{c} της συγκέντρωσης.

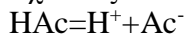
Ασθενείς ηλεκτρολύτες

Η αγωγιμότητα ενός ηλεκτρολύτη που δίσταται μερικώς σε υδατικά διαλύματα όπως το οξικό οξύ, είναι πολύ χαμηλότερη από ότι η αντίστοιχη ενός ισχυρού ηλεκτρολύτη της ίδιας συγκέντρωσης. Η ισοδύναμη αγωγιμότητα ενός ασθενούς ηλεκτρολύτη είναι επίσης χαμηλότερη από ένα ισχυρό ηλεκτρολύτη σε συνηθισμένες συγκεντρώσεις δηλ από 0.1M έως 1.0M αλλά καθώς η συγκέντρωση του ασθενούς ηλεκτρολύτη ελαττώνεται περαιτέρω η ισοδύναμη αγωγιμότητα προσεγγίζει το άπειρο. Επομένως δεν είναι δυνατόν να βρούμε την αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης Λ_0 από την προέκταση της ευθείας που προκύπτει. Η τιμή αυτή βρίσκεται με διάφορους άλλους τρόπους είτε προκύπτει έμμεσα από πίνακες αντιστοιχεί στο άθροισμα των οριακών αγωγιμοτήτων των ιόντων.

$$\Lambda_0(\text{HAc}) = \Lambda_0(\text{HCl}) + \Lambda_0(\text{NaAc}) - \Lambda_0(\text{NaCl}) \quad 10.$$

Σταθερά ισορροπίας ασθενούς ηλεκτρολύτη

Έστω ένα ασθενές οξύ πχ το οξικό οξύ. Τότε:



Εάν η συγκέντρωση ενός ηλεκτρολύτη είναι c και α ο βαθμός ιονισμού τότε η σταθερά ισορροπίας θα είναι:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]\gamma_+\gamma_-}{[\text{HAc}]\gamma_a} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad 11.$$

Εάν α είναι ο βαθμός διάστασης στην ισορροπία τότε οι συγκεντρώσεις θα είναι αντίστοιχα HAc , Ac^- , H^+ , $c(1-\alpha)$, $c\alpha$, $c\alpha$. Ο συντελεστής ενεργότητας της αδιάστατης μορφής HAc είναι πολύ κοντά στη μονάδα και συνεπώς η εξίσωση μπορεί να γραφεί με τη μορφή:

$$K_c = \frac{[\text{H}^+][\text{Ac}^-]}{[\text{HAc}]} = \frac{c\alpha^2}{1-\alpha} \quad 12.$$

Εάν το α είναι μικρό και οι συγκεντρώσεις χαμηλές τότε ο βαθμός διάστασης μπορεί να υπολογιστεί από την ισοδύναμη αγωγιμότητα του διαλύματος αυτού και την

ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραιώσης η οποία υπολογίζεται με αλγεβρικό άθροισμα των επί μέρους συνεισφορών κάθε ιόντος.

$$\alpha \cong \frac{\Lambda}{\Lambda_0} \quad 13.$$

Έτσι προκύπτει η σταθερά ισορροπίας K_c από μετρήσεις αγωγιμότητας. Για πολύ αραιά διαλύματα μπορεί να υπολογιστεί επίσης και ο συντελεστής ενεργότητας.

Συντελεστής ενεργότητας

Επειδή η αδιάστατη μορφή του οξικού οξέος δεν είναι φορτισμένη μπορούμε να θεωρήσουμε ότι ο συντελεστής ενεργότητας της είναι κατά προσέγγιση $\gamma_\alpha = 1$. Σε πολύ αραιό διάλυμα η εξίσωση Debye-Huckel επιτρέπει τον υπολογισμό των συντελεστών ενεργότητας των ιόντων:

$$\log \gamma_{\pm} = -0.5091 Z_+ Z_- \sqrt{\mu} \quad 14.$$

Η ιοντική ισχύς ορίζεται ως :

$$\mu = \frac{1}{2} \sum c_i Z_i^2 \quad 15.$$

όπου c_i η συγκέντρωση και Z_i το αντίστοιχο φορτίο του ιόντος. Για τη διάσταση του οξικού οξέος έχουμε :

$$\mu = \frac{1}{2} [c\alpha(1)^2 + c\alpha(1)^2] = c\alpha \quad 16.$$

Ο μέσος συντελεστής ενεργότητας των ιόντων είναι :

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \gamma_-)^{1/2} \quad 17.$$

Η εξίσωση μπορεί να αναδιαταχθεί ως εξής :

$$\log K_c = \log K - \log \gamma_{\pm}^2 \quad 18.$$

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις παίρνουμε:

$$\log K_c = \log K + 1.018 \sqrt{c\alpha} \quad 19.$$

έτσι εάν η K_c είναι γνωστή από μετρήσεις αγωγιμότητας στην περιοχή των χαμηλών συγκεντρώσεων ένα διάγραμμα του $\log K_c$ ως προς $\sqrt{c\alpha}$ θα δώσει 1.018 κλίση ενώ σαν τεταγμένη (σημείο τομής με τον άξονα των $c=0$) την θερμοδυναμική σταθερά ισορροπίας K .

B22.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η αγωγιμότητα των διαλυμάτων μετρείται με αγωγιμόμετρα. Το κύκλωμα ενός αγωγιμομέτρου συμπεριλαμβάνει την κυψελίδα που έχει περιγραφεί παραπάνω και ηλεκτρόδια πλατίνας. Η γεωμετρία της κυψελίδας μπορεί να διαφέρει από τις ακριβείς διαστάσεις και έτσι χρειάζεται να βαθμονομηθεί για να βρεθεί η σταθερά της. Η κυψελίδα αποτελεί τον τέταρτο βραχίονα μιας γέφυρα Wheaston. για τη μέτρηση της άγνωστης αντίστασης του διαλύματος. Εναλλασσόμενο ρεύμα 1 kHz χρησιμοποιείται για να προστατεύει τα ηλεκτρόδια από πόλωση. σε διάλυμα γνωστής αγωγιμότητας ενώ το γαλβανόμετρο καταγράφει την αντίσταση στη θέση

ισορροπίας. Σε συνθήκες ισορροπίας δεν υπάρχει ρεύμα και έχουμε $R_{cell} = R_S \frac{R_1}{R_2}$. Αφού προσδιορίσουμε τη σταθερά της κυψελίδας η αγωγιμότητα του διαλύματος προσδιορίζεται από την εξίσωση 2.



Φωτο Β22.3.1 Αγωγιμόμετρο

Η πειραματική διάταξη αποτελείται από ένα φορητό αγωγιμόμετρο Crison 524 με αισθητήρα θερμοκρασίας (θερμοζεύγος Pt-100) με σταθερά κυψελίδας κατά προσέγγιση 1 cm. Το όργανο βαθμονομείται με πρότυπο διάλυμα 0.010 M του οποίου η αγωγιμότητα στους 20 είναι 1278 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ενώ 1413 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Το όργανο έχει την ικανότητα να ανάγει αυτόματα τις μετρήσεις που γίνονται σε διαφορετικές θερμοκρασίες στους 20. Εάν αυτό δεν είναι επιθυμητό μηδενίζουμε τον συντελεστή TC και διορθώνουμε με αναγωγή από την εξίσωση Η αγωγιμότητα του απιονισμένου νερού μετρείται επίσης.

Το άλας KCl πρέπει να έχει ξηρανθεί σε φούρνο ώστε να μη περιέχει υγρασία. Τα διαλύματα προετοιμάζονται ως εξής

1. Διάλυμα 0.1 M KCl : Ζυγίζουμε 7.4551 g KCl σε 1 lit τελικό όγκο
2. Διάλυμα 0,05 M KCl: Ζυγίζουμε 3.7276 g KCl σε 1 lit νερού.
3. Διάλυμα 0.01 M KCl :Αραίωση από το διάλυμα 1: 25 ml σε 250 ml
4. Διάλυμα 0.005 M KCl: Αραίωση από το διάλυμα 2: 25 ml σε 250 ml
5. Διάλυμα 0.001M KCl :Αραίωση από το διάλυμα 1: 5 ml σε 500 ml
6. Διάλυμα 0.0005 M KCl :Αραίωση από το διάλυμα 2: 5 ml σε 500 ml
- 7.0.0001 M KCl Αραίωση από το διάλυμα 1: 1 ml σε 250 ml

1. Διάλυμα 0.1 M CH_3COOH Ζυγίζουμε 6.255 g σε 1 lit τελικό όγκο
2. Διάλυμα 0.05 M Ζυγίζουμε 3.13 g σε 1 lit τελικό όγκο
3. Διάλυμα 0.01 M Αραίωση από το διάλυμα 1: 25 ml σε 250 ml
4. Διάλυμα 0.005 M Αραίωση από το διάλυμα 2: 25 ml σε 250 ml

5. Διάλυμα 0.001 M Αραίωση από το διάλυμα 1: 5 ml σε 500 ml
6. Διάλυμα 0.0005 M Αραίωση από το διάλυμα 2: 5 ml σε 500 ml
7. Διάλυμα 0.0001 M Αραίωση από το διάλυμα 2: 5 ml σε 500 ml

Αρχίζουμε τις μετρήσεις από το αραιότερο στο πυκνότερο διάλυμα ξεπλένοντας στο ενδιάμεσο το ηλεκτρόδιο με απιονισμένο νερό.

B22.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Παρουσιάστε τα αποτελέσματα σας υπο μορφή πινάκων δείχνοντας τις συγκεντρώσεις, τις αγωγιμότητες και τις ισοδύναμες αγωγιμότητες όλων των διαλυμάτων.
2. Φτιάξτε το διάγραμμα της αγωγιμότητας k που προκύπτει από τις ανάγνωση του οργάνου σε σχέση με τη συγκέντρωση c των διαλυμάτων και για τα δύο είδη ηλεκτρολυτών.
3. Καντε το διάγραμμα της Λ σε σχέση με την τετραγωνική ρίζα της συγκέντρωσης. Για την περίπτωση του ισχυρού ηλεκτρολύτη πρέπει να πάρουμε μια ευθεία γραμμή με αρνητική κλίση. Προεκτείνοντας την ευθεία στο σημείο όπου $c=0$ παίρνουμε την οριακή αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης.
4. Συγκρίνετε την τιμή σας με την τιμή της βιβλιογραφίας και σχολιάστε. Συγκρίνετε επίσης την κλίση σας με τη θεωρητικά αναμενόμενη από την εξίσωση Onsager. Σχολιάστε τις αποκλίσεις που προκύπτουν από τις αναμενόμενες τιμές της βιβλιογραφίας.
5. Διαδώστε τα σφάλματα σας στο διάγραμμα με τη βοήθεια της μεθόδου των οριακών κλίσεων.
6. Για την περίπτωση του ασθενούς οξικού οξέος φτιάστε το διάγραμμα της ισοδύναμης αγωγής σε σχέση με την ρίζα της συγκέντρωσης. Υπολογίστε το a από την εξίσωση Η ισοδύναμη αγωγιμότητα άπειρης αραίωσης βρίσκεται από τους πίνακες. Υπολογίστε το K_c για κάθε συγκέντρωση. Σχολιάστε τις τάσεις.
7. Κατασκευάστε διάγραμμα $\log K_c$ ως προς $\sqrt{c\alpha}$. Υπολογίστε το K . Συγκρίνετε την τιμή σας με τις τιμές της βιβλιογραφίας.

ΑΓΩΓΙΜΟΜΕΤΡΙΚΗ ΜΕΛΕΤΗ ΤΗΣ ΣΑΠΩΝΟΠΟΙΗΣΗΣ ΕΝΟΣ ΕΣΤΕΡΑ ΕΙΣΑΓΩΓΗ

B23.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αντικείμενο του πειράματος αυτού είναι η κινητική μελέτη μιας αντίδρασης υδρόλυσης ενός εστέρα μέσω αγωγιμομετρίας και ο προσδιορισμός της σταθεράς ταχύτητας.

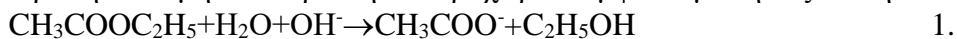
B23.2 ΘΕΩΡΙΑ

Η χημική κινητική ασχολείται με τον προσδιορισμό της ταχύτητας και του μηχανισμού των χημικών αντιδράσεων (βλέπε και το πείραμα της σακχαρομετρίας). Η ταχύτητα μιας αντίδρασης ορίζεται ως ο αριθμός των moles προϊόντων ή αντιδρώντων τα οποία προκύπτουν ή καταναλώνονται ανά μονάδα χρόνου. Ο μηχανισμός μιας αντίδρασης είναι η αλληλουχία δυο ή περισσότερων διακριτών σταδίων τα οποία συμπεριλαμβάνουν το σχηματισμό ενδιάμεσων προδρόμων ενώσεων για το σχηματισμό των τελικών προϊόντων.

Η ταχύτητα μιας αντίδρασης προσδιορίζεται πειραματικά. Μια βολική μέθοδος για την αντίδραση αυτή είναι η μέθοδος της ολοκλήρωσης. Η μέθοδος αυτή υποθέτει ότι γνωρίζουμε το νόμο της ταχύτητας για την αντίδραση που μελετούμε. Ο νόμος αυτός πρέπει να δοκιμαστεί προσαρμόζοντας τα πειραματικά μας δεδομένα στην εξίσωση. Εφ' όσον τα πειραματικά μας αποτελέσματα προσαρμόζονται σε ευθεία γραμμή τότε η εξίσωση η οποία προτείνεται γίνεται αποδεκτή. Εάν τα αποτελέσματα αποκλίνουν από την ευθεία τότε δοκιμάζεται μια άλλη εξίσωση ώστε τα αποτελέσματα να δίνουν γραμμική προσαρμογή.

Οι εστέρες είναι ουδέτερες ενώσεις οι οποίες σε υδατικά διαλύματα υδρολύονται αργά για να δώσουν ελεύθερο οξύ και αλκοόλη ακόμα και σε θερμοκρασία δωματίου. Η υδρόλυση των εστέρων σε βασικές συνθήκες ήταν από τις πιο παλιές γνωστές αντιδράσεις. Οι Ρωμαίοι χρησιμοποιούσαν την αντίδραση αυτή για να παρασκευάσουν σαπούνι από ανάμειξη λιπών και στάχτης ξύλων σαν πηγή αλκαλικών αλάτων. Η αντίδραση αυτή σήμερα επίσης αποτελεί τη βάση της βιομηχανίας παρασκευής σαπουνιών.

Η αντίδραση είναι μη αντιστρεπτή και προχωρεί σύμφωνα με την εξίσωση:



Επειδή το υδατικό διάλυμα της αντίδρασης περιλαμβάνει ιόντα θα έχει αγωγιμότητα. Αρχικά μόνο Na^+ και OH^- θα βρίσκονται στο διάλυμα. Όσο η αντίδραση προχωρεί θα παράγονται οξικά ανιόντα Ac^- . Επειδή οι αγωγιμότητες των OH^- και Ac^- είναι πολύ διαφορετικές η συνολική αγωγιμότητα του μίγματος της αντίδρασης θα μεταβάλλεται ως προς το χρόνο καθώς προχωρεί η αντίδραση. Η αγωγιμότητα ενός ιόντος εξαρτάται από το μέγεθος και την ευκίνησή του. Είναι λοιπόν αναμενόμενο τα μεγάλου μεγέθους οξικά ανιόντα να έχουν μικρότερη αγωγιμότητα από τα μικρά και ευκίνητα υδροξυλιόντα και η αγωγιμότητα του μίγματος της αντίδρασης να ελαττώνεται όσο συνεχίζεται η υδρόλυση. Έτσι μπορούμε να παρακολουθήσουμε την πορεία της αντίδρασης με τη βοήθεια της αγωγιμομετρίας.

Νόμος ταχύτητας

Η αντίδραση του οξικού αιθυλεστέρα με ιόντα υδροξυλίου ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης. Πειράματα επισήμανσης με ισοτοπικό ^{18}O έδειξαν ότι η αντίδραση προχωρεί με διάσπαση του δεσμού ακυλίου-οξυγόνου. Το πιο αργό στάδιο που καθορίζει και χρονικά την αντίδραση είναι η αργή προσβολή της ρίζας υδροξυλίου στο δεσμό ακυλίου-οξυγόνου. Το καρβοξυλικό οξύ που προκύπτει αντιδρά γρήγορα με τη βάση και δίνει το καρβοξυλικό ανιόν. Η αντίδραση είναι μη-αντιστρεπτή διότι το άλας του καρβοξυλικού ανιόντος με το νάτριο δεν μπορεί να δεχτεί πυρηνόφιλη προσβολή από την αιθανόλη.

Αγωγιμομετρία -Σχέση μεταξύ αγωγιμότητας και συγκέντρωσης

Η αγωγιμότητα ή ειδική αγωγή ενός διαλύματος εξαρτάται από το είδος των ιόντων που βρίσκονται στο διάλυμα και την ευκινησία τους. Στο διάλυμα της αντίδρασης θα έχουμε την παρουσία ιόντων υδροξυλίου Νατρίου και οξικών ανιόντων τα οποία θα σχηματίζονται όσο η αντίδραση προχωρεί:

$$\kappa = \lambda_{\text{OHCOH}} + \lambda_{\text{ACA}} + \lambda_{\text{NaCNa}} \quad 2.$$

Ο καταλύτης και το άλας του βρίσκονται σε πλήρη ιονισμό. Το οξικό ανιόν το οποίο παράγεται από την αντίδραση και το ιόν υδροξυλίου τα οποία καταναλώνεται έχουν πολύ διαφορετικές ιοντικές αγωγιμότητες. Έτσι καθώς προχωρεί η αντίδραση η αγωγιμότητα του μίγματος ελαττώνεται. Είναι δυνατόν λοιπόν να μελετήσουμε την αντίδραση αγωγιμομετρικά και να προσδιορίσουμε τη σταθερά ταχύτητας.

Εάν συμβολίσουμε τη συγκέντρωση των ιόντων υδροξυλίου κατά τη διάρκεια της αντίδρασης $c_{\text{OH}} = x$ ενώ η αρχική συγκέντρωση του x_0 τότε από την εξίσωση της αντίδρασης προκύπτει ότι $c_{\text{A}} = x_0 - x$ και:

$$\kappa = (\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{A}})x + \lambda_{\text{AX}_0} + \lambda_{\text{NaCNa}} \quad 3.$$

Ααντικατάσταση του $\lambda_{\text{OH}} - \lambda_{\text{A}} = A$ και $\lambda_{\text{AX}_0} + \lambda_{\text{NaCNa}} = B$

δίνει: $\kappa = Ax + B$ $x = (\kappa - B)/A$

ενώ αντίστοιχα: $\kappa_0 = Ax_0 + B$ $x_0 = (\kappa_0 - B)/A$. Έτσι

$$\frac{x_0}{x} = \frac{\kappa_0 - B}{\kappa - B} \quad 4.$$

όταν $t = \infty$ τότε $x = 0$ και έτσι $B = \kappa_{\infty}$

$$\frac{x_0}{x} = \frac{\kappa_0 - \kappa_{\infty}}{\kappa - \kappa_{\infty}} \quad 5.$$

Μεταβολή της συγκέντρωσης με το χρόνο

Η αντίδραση ακολουθεί κινητική δεύτερης τάξης δηλαδή συμπεριλαμβάνει τη συμμετοχή δυο αντιδρώντων των οποίων η συγκέντρωση μεταβάλλεται ως προς το χρόνο:

$$\text{Ταχύτητα} = \frac{dc_{\text{OH}}}{dt} = -kc_{\text{OH}}c_{\text{E}} \quad 6.$$

Όπου k είναι η σταθερά ταχύτητας και c_{E} η συγκέντρωση του εστέρα.

Εάν χρησιμοποιήσουμε ίσες συγκεντρώσεις αντιδραστηρίων $c_{OH}=x$ και $c_E=a-(x_0-x)$ όπου x_0 η αρχική συγκέντρωση ιόντων υδροξυλίου, a η αρχική συγκέντρωση εστέρα Συνδυάζοντας τις προηγούμενες εξισώσεις έχουμε :

$$\frac{dx}{dt} = -kx(a - x_0 + x) \quad 7.$$

Αν διαχωρίσουμε τις μεταβλητές :

$$\int_{x_0}^x \frac{dx}{x(a - x_0 + x)} = -k \int_{t_0}^t dt \quad 8.$$

Εάν $a \neq x_0$ τότε το ολοκλήρωμα του αριστερού μέρους γίνεται:

$$\frac{1}{x(a - x_0 + x)} = \frac{1}{(a - x_0)} \left[\frac{1}{x} - \frac{1}{(a - x_0 + x)} \right] \quad 9.$$

$$\frac{1}{(a - x_0)} \left[\int_{x_0}^x \frac{dx}{x} - \int_{x_0}^x \frac{x dx}{(a - x_0 + x)} \right] = -k \int_{t_0}^t dt \quad 10.$$

Η ολοκλήρωση μας δίνει:

$$\ln x - \ln x_0 - \ln(a - x_0 + x) + \ln a = -kt(a - x_0) \quad 11.$$

$$\ln \frac{(a - x_0 + x)}{ax} = (a - x_0)kt \quad 12.$$

Αν $a=2x_0$

$$\ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{x_0}{x} + 1 \right) \right] = x_0 kt \quad 13.$$

και

$$\ln \left[\frac{1}{2} \left(\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa - \kappa_\infty} + 1 \right) \right] = x_0 kt \quad 14.$$

Η οποία μας δίνει ευθεία γραμμή με κλίση x_0k

Στην περίπτωση που οι αρχικές συγκεντρώσεις των δυο αντιδρώντων είναι ίσες $a=x_0$ η εξίσωση γίνεται

$$\frac{dc_{OH}}{dt} = -kc_{OH}c_E \quad 15.$$

τότε $\frac{d(a-x)}{dt} = kt(x-a)^2$. Ολοκληρώνοντας προκύπτει ό,τι :

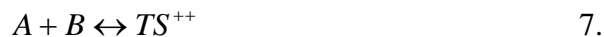
$$\frac{x}{a(a-x)} = k_2 t \quad 16.$$

οπότε αν κατασκευάσουμε διάγραμμα $\frac{\kappa_0 - \kappa_\infty}{\kappa - \kappa_\infty}$ ως προς το χρόνο της αντίδρασης παίρνουμε ευθεία γραμμή.

Εξάρτηση της σταθεράς ταχύτητας από τη θερμοκρασία

Η μετατροπή των αντιδρώντων σε προϊόντα συμπεριλαμβάνει μια σειρά από στάδια και όχι ένα στάδιο όπως περιγράφει η εξίσωση 1. Όταν ένα μόριο αντιδρώντος Α

αντιδράσει με το ένα μόριο αντιδρώντος B τότε σχηματίζεται ένα ενεργοποιημένο σύμπλοκο ή μια μεταβατική κατάσταση TS^{++}



Η σταθερά ισορροπίας K^{++} για το σχηματισμό της μεταβατικής κατάστασης είναι:

$$[TS^{++}] = K^{++}[A][B] \quad 8.$$

Η ταχύτητα αντίδρασης θα δίνεται από τη σχέση:

$$-\frac{d[A]}{dt} = -\frac{d[B]}{dt} = \frac{K_B T}{h} K^{++}[A][B] \quad 9.$$

όπου k είναι:

$$k = \frac{K_B T}{h} K^{++} \quad 10.$$

Η θερμοδυναμική σχέση μεταξύ της μεταβολής της ελεύθερης ενέργειας και της σταθεράς ισορροπίας είναι:

$$\Delta G^{++} = -RT \ln K^{++} \quad 11.$$

Αναδιάταξη της δίνει:

$$K^{++} = e^{-\frac{\Delta G^{++}}{RT}}$$

Η αντικατάσταση της δίνει την εξίσωση για το σχηματισμό του ενεργοποιημένου συμπλόκου. Η ελεύθερη ενέργεια εκφράζεται με όρους συνεισφοράς της ενθαλπίας και εντροπίας στη διαδικασία ενεργοποίησης:

$$\Delta G^{++} = \Delta H^{++} - T\Delta S^{++} \quad 12.$$

$$k = \frac{K_B T}{h} e^{-\frac{\Delta H^{++}}{RT}} e^{\frac{\Delta S^{++}}{R}} \quad 13.$$

όπου ΔS^{++} η εντροπία ενεργοποίησης, ΔH^{++} η ενθαλπία ενεργοποίησης, K_B Η σταθερά Boltzmann, k η σταθερά ταχύτητας, h η σταθερά Planck, T η θερμοκρασία σε Kelvin.

Η ενθαλπία ενεργοποίησης είναι ένα μέτρο της ενέργειας που απαιτείται για τη μετατροπή των αντιδρώντων στη μεταβατική κατάσταση, ενώ η εντροπία ενεργοποίησης είναι η αύξηση της αταξίας της μετατροπής των αντιδρώντων σε μεταβατική κατάσταση.

Η λογαριθμική μορφή της εξίσωσης 13 δίνει:

$$\ln k/T = \ln \frac{K_B}{h} + \frac{\Delta S^{++}}{R} + \frac{\Delta H^{++}}{RT} \quad 14.$$

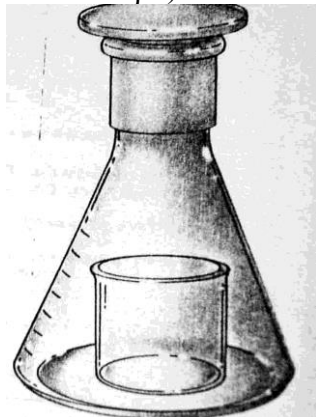
Έτσι ένα διάγραμμα του $\ln k/T$ ως προς $1/T$ αναμένεται να δώσει ευθεία. Η ενθαλπία και η εντροπία ενεργοποίησης μπορούν να προσδιοριστούν από την κλίση και τη τομή της ευθείας.

B23.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Χρησιμοποιείται το φορητό αγωγιμόμετρο Crison 524 όπως στην άσκηση της αγωγιμομετρίας. Σε ογκομετρική φιάλη 250ml παρασκευάζουμε διάλυμα 0.4M οξικού αιθυλεστέρα. Η ογκομετρική φιάλη προζυγίζεται με νερό ώστε ο εστέρας να μη εξατμίζεται.. Η ογκομετρική φιάλη κατόπιν σφραγίζεται ερμητικά και το δοχείο

διατηρείται κλειστό. Υπολογίζεται η ακριβής μοριακότητα. Το διάλυμα εργασίας πρέπει να παρασκευαστεί την ίδια ημέρα.

Παρασκευάζουμε 0.1M πρότυπου NaOH. Με προχοίδα προστίθεται ο απαιτούμενος όγκος του καυστικού νατρίου στο νερό που χρειάζεται ώστε να παρασκευαστεί το διάλυμα εργασίας (διάλυμα ίσης μοριακότητας κατ όγκο με το διάλυμα του οξικού αιθυλεστέρα).



Σχήμα B23.3.1 Κωνική φιάλη ανάμιξης

Τα διαλύματα, η κυψελίδα και η ογκομετρική φιάλη της αντίδρασης πρέπει να βρίσκονται σε υδατόλουτρο πριν αρχίσουν οι μετρήσεις. Η φιάλη αυτή είναι μια κωνική Erlenmeyer με εσφυρισμένο πώμα (3) και δυο διαμερίσματα που διαχωρίζονται μεταξύ τους. Όταν η θερμοκρασία επιτευχθεί αναστρέφουμε τη φιάλη και αναμιγνύουμε το περιεχόμενο ταχέως ενώ ταυτόχρονα ξεκινούμε το χρονόμετρο. Καταγράφουμε τις ενδείξεις του αγωγιμόμετρου για τα πρώτα 10λεπτά ανά λεπτό και κατόπιν ανά δύο λεπτά μέχρι να συμπληρωθούν 50 λεπτά.

B23.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ

Περίπτωση ίσων συγκεντρώσεων

1. Σε διάγραμμα αποτυπώνεται το πηλίκο $\frac{K_0 - K_\infty}{K - K_\infty}$ σε συνάρτηση με το χρόνο και από την κλίση της ευθείας που προκύπτει υπολογίζεται ο συντελεστής σταθερας ταχύτητας² της αντίδρασης.
2. Υπολογίστε τα σφάλματα με τη μέθοδο των οριακών κλίσεων από τα σφάλματα στον άξονα των αγωγιμοτήτων και του χρόνου.
3. Συγκρίνετε τα αποτελέσματά σας με τη βιβλιογραφία.
4. Υπολογίστε τον προεκθετικό παράγοντα, την ενέργεια ενεργοποίησης την ενθαλπία και εντροπία του ενεργοποιημένου συμπλόκου από το διάγραμμα Arrhenius για τρεις διαφορετικές θερμοκρασίες και τις παραμέτρους της εξίσωσης 14.

B23.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Sime *Physical Chemistry Methods techniques and experiments* (Saunders college NY 1990)
2. Garland D ,Nibler J ,Shoemaker D *Experimental physical chemistry* (7 ed ,McGrH, NY)
3. Daniels *Experimental Physical Chemistry* (7 ed McGraw Hill ,NY 1970)

ΣΗΜΕΙΟ ΖΕΣΗΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΔΥΟ ΣΥΣΤΑΤΙΚΩΝ

B24.1 ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το σημείο ζέσης διφασικού μίγματος μετρείται χρησιμοποιώντας και προσδιορίζεται το διάγραμμα του σημείου ζέσης -σύστασης χρησιμοποιώντας μια καμπύλη βαθμονόμησης.

B24.2 ΘΕΩΡΙΑ

Στο πείραμα αυτό θα ασχοληθούμε με την ισορροπία υγρής και αέριας φάσης σε διάλυμα δυο συστατικών. Θα συμβολίσουμε γενικά με A και B τις ενώσεις αυτές που θα θεωρούνται υγρά στη θερμοκρασία και πίεση περιβάλλοντος.

Η εκκίνηση της συζήτησης γίνεται από τη βασική εξίσωση της χημικής ισορροπίας δηλαδή την εξίσωση του χημικού δυναμικού ισότητα του χημικού δυναμικού για την ουσία μεταξύ δυο φάσεων:

$$\mu_A = \mu_A^*(l)(T, P) + RT \ln a_A = \mu_A^*(l)(T, P) + RT \ln \gamma_A x_A \quad 1.$$

Όπου $\mu_A^*(l)$ είναι το χημικό δυναμικό του καθαρού συστατικού A στη θερμοκρασία και τη συνολική πίεση του συστήματος, a_A είναι η ενεργότητα του A στο διάλυμα ενώ γ_A και x_A είναι ο συντελεστής ενεργότητας και το γραμμομοριακό κλάσμα του αντίστοιχα. Όμοια εξίσωση μπορεί να γραφεί και για το συστατικό B:

$$\mu_B = \mu_B^*(l)(T, P) + RT \ln a_B = \mu_B^*(l)(T, P) + RT \ln \gamma_B x_B \quad 2.$$

Μίγμα δύο συστατικών A και B όταν $\gamma_A = \gamma_B = 1$ καλείται *ιδανικό διάλυμα* καλείται Η φυσική σημασία ενός ιδανικού διαλύματος είναι ότι οι διαμοριακές επιδράσεις μεταξύ των δυο ειδών μορίων A B είναι ακριβώς ίσες με τις διαμοριακές δυνάμεις που ασκούνται μεταξύ των καθαρών συστατικών που το αποτελούν. Με άλλα λόγια η σχέση A-B είναι ακριβώς ίση με τις A-A και B-B.

Ας θεωρήσουμε τώρα την αέρια φάση των ατμών αποτελείται από A και B σε ισορροπία με την υγρή φάση A-B. Το χημικό δυναμικό του συστατικού A στη φάση των ατμών είναι:

$$\mu_A(g) = \mu_A^o(g)(T) + RT \ln p_A \quad 3.$$

όπου $\mu_A^o(g)$ είναι το χημικό δυναμικό της καθαρής ένωσης A σε θερμοκρασία T και σε πρότυπη κατάσταση ιδανικού αερίου σε πίεση 1 bar (1 bar = 0,986923 atm) και p_A είναι η μερική πίεση (σε bars) του A πάνω από το υγρό μίγμα A-B. Η εξίσωση 3 θεωρεί ότι οι ατμοί του συστατικού A συμπεριφέρονται ιδανικά, αφού εξισώνει την πτητικότητα του προς την μερική πίεση. Όμοια εξίσωση περιγράφει το χημικό δυναμικό του συστατικού B στην φάση των ατμών.

Η ισορροπία των φάσεων απαιτεί εξίσωση των δυναμικών των δυο φάσεων $\mu_A(l) = \mu_A(g)$. Θέτοντας τις εξισώσεις 1 και 3 ίσες μεταξύ τους έχουμε:

$$\mu_A^*(l)(T, P) + RT \ln \gamma_A x_A = \mu_A^o(g)(T) + RT \ln p_A \quad 4.$$

Εάν θεωρήσουμε το όριο του $x_A \rightarrow 1$ δηλαδή ένα σύστημα καθαρού υγρού A σε ισορροπία με τους ατμούς (και έτσι $a_A = 1$) από την εξίσωση 4 προκύπτει:

$$\mu_A^*(T, P_A) = \mu_A^o(g) + RT \ln p_A^* \quad 5.$$

Όπου p_A^* είναι η τάση ατμών του καθαρού συστατικού A του σε θερμοκρασία T. Αν και η πίεση που εννοείται στον πρώτο όρο της 4 αναφέρεται σα *συνολική* πίεση πάνω από το διάλυμα, ενώ η πίεση που συμπεριλαμβάνεται στον πρώτο όρο της στην εξ 5 είναι η τάση ατμών του συστατικού A, οι δυο οροί που αφορούν την υγρή φάση μπορούν να εξισωθούν μεταξύ τους (αφού η ελεύθερη ενέργεια Gibbs ενός υγρού μεταβάλλεται πολύ αργά σε σχέση με την πίεση). Αν αφαιρέσουμε λοιπόν την εξίσωση 5 από την 4 έχουμε:

$$RT \ln \gamma_A x_A = RT \ln P_A - RT \ln P_A^* = RT \ln \left(\frac{P_A}{P_A^*} \right) \quad 6.$$

Από την εξίσωση 6 προκύπτει ότι $\gamma_A x_A = P_A / P_A^*$ ή

$$P_A = x_A P_A^* \quad 7.$$

εάν $\gamma_A = 1$ (ιδανικό διάλυμα). Το αποτέλεσμα αυτό είναι γνωστό σαν ο νόμος Raoult (1888) εκφράζει την μερική πίεση των ατμών P_A ενός συστατικού ιδανικού διαλύματος με όρους συγκέντρωσης στην υγρή φάση. Για ένα ιδανικό διάλυμα ο νόμος Raoult ισχύει σε εύρος συγκεντρώσεων $0 < x_A < 1$. Επειδή σε ιδανικό διάλυμα τα μόρια είναι μη διακριτά με όρους διαμοριακών δυνάμεων η εξίσωση 7 μπορεί να επεκταθεί και για το άλλο συστατικό:

Έτσι

$$P_B = x_B P_B^* \quad 8.$$

Αφού $x_A + x_B = 1$ σε διφασικό σύστημα συνάγεται ότι P_A και P_B μπορούν να εκφραστούν σα γραμμική συνάρτηση μιας μόνο μεταβλητής συγκέντρωσης x_A (ή x_B). Επίσης και η συνολική πίεση του διαλύματος μπορεί να εκφραστεί συμφωνά με το νόμο του Dalton (1801) των μερικών πιέσεων επίσης είναι γραμμική συνάρτηση του x_A .

$$P_T = P_A + P_B = (P_A^* - P_B^*)x_A + P_B^* \quad 9.$$

Στηριγμένοι στο ορισμό του ιδανικού διαλύματος που περιγράφηκε παραπάνω δηλαδή σαν διάλυμα ίσων αλληλεπιδράσεων των συστατικών του, ένα μη-ιδανικό διάλυμα θα θεωρείται το διάλυμα στο οποίο κατά κάποιο τρόπο η παρουσία των μορίων του συστατικού B διακόπτει την αλληλεπίδραση των μορίων του A (και αντίστροφα). Αυτό σημαίνει ότι οι αλληλεπιδράσεις του A-B είναι είτε ισχυρότερες ή ασθενέστερες από τις A-A είτε B-B. Στην πρώτη περίπτωση [η ανάμιξη είναι εξώθερμη (γιατί;)] η τάση ατμών είναι χαμηλότερη από την προβλεπόμενη από την εξίσωση Raoult (7). Είναι ένα παράδειγμα αρνητικών αποκλίσεων από το νόμο Raoult όπου τα μόρια των A και B μπορεί να θεωρηθεί ότι σχηματίζουν κάποιου είδους συμπλόκου μεταξύ τους.

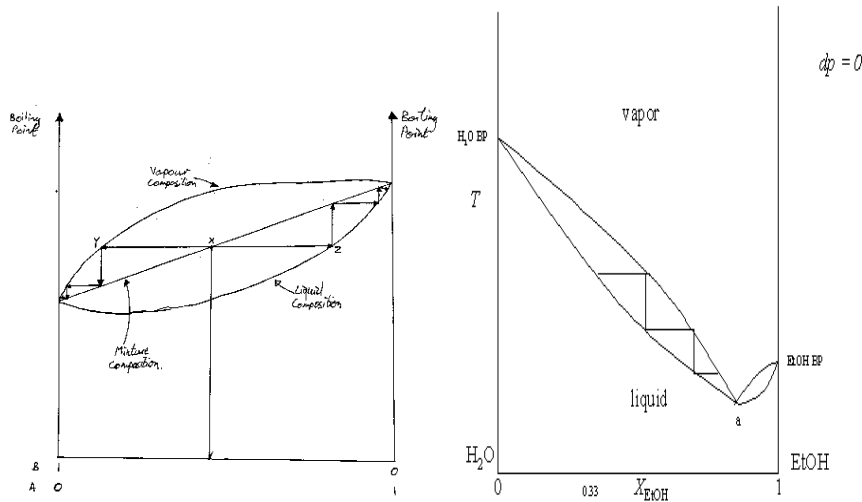
Στη δεύτερη περίπτωση [όπου η ανάμιξη είναι ενδόθερμη –γιατί:] η τάση ατμών των συστατικών είναι μεγαλύτερη από την τιμή που προβλέπει ο νόμος Raoult και το φαινόμενο ονομάζεται θετική απόκλιση από το νόμο Raoult.

Μια απλή προσέγγιση για την προσομοίωση της τάσης ατμών μη-ιδανικών διαλυμάτων δόθηκε από τον Margules 1895 και εκφράζει τις μερικές πιέσεις των συστατικών P_A P_B με τις εξισώσεις :

$$P_A = P_A^* x_A \exp[W(x_B)^2] \quad 10.a$$

$$p_B = p_B^* x_B \exp[W(x_B)^2] \quad 10.b$$

Η παράμετρος W είναι η ίδια και για τις δυο συστατικά. Για ιδανικό διάλυμα $W=0$. Για θετικές από το νόμο $W>0$. Οι εξισώσεις αυτές περιγράφουν κανονποιητικά την συμπεριφορά υγρών μιγμάτων περιοχή των μέτριων αποκλίσεων από την ιδανικότητα.



Σχήμα B24-1 Διάγραμμα T-X για ιδανικό διάλυμα δυο υγρών σε σταθερή πίεση Τα αντίστοιχα σημεία ζέσης είναι τα β) Διάγραμμα T-X με θετικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult

Η κατασκευή ενός διαγράμματος φάσης που αναπαριστάει την ισορροπία υγρού-ατμών μπορεί να γίνει με διαφορετικούς τρόπους. Μια μέθοδος είναι να μετρήσουμε την τάση των ατμών των συστατικών του συστήματος, σε συνάρτηση της σύστασης του υγρού σε μια ορισμένη θερμοκρασία. Οι τιμές αυτές συσχετίζονται με το νόμο του Raoult για ιδανικό διάλυμα είτε με τις εξισώσεις 10, για μη ιδανικά διαλύματα. Από πειραματική σκοπιά είναι πιο βολικό να μετρήσουμε το σημείο ζέσης ενός συστήματος σε συνάρτηση της σύστασης σε σταθερή (εξωτερική) πίεση. Τα διαγράμματα του σημείου ζέσης-σύστασης κατόπιν μετασχηματίζονται ώστε να προκύψει το τελικό διάγραμμα T-x.

Ακόμα όμως και στην περίπτωση ιδανικού διαλύματος όπου ο νόμος Raoult ισχύει, το σημείο ζέσης δεν είναι γραμμική συνάρτηση της σύστασης του υγρού. Το σχ 1 δίνει ένα διάγραμμα της T-x. Η κάτω καμπύλη αναπαριστάει τη θερμοκρασία που το πρώτο ίχνος του ατμού σχηματίζεται. Η καμπύλη άνω δείχνει τη θερμοκρασία όπου το τελευταίο ίχνος υγρού εξατμίζεται. Η περιοχή κάτω από την καμπύλη αναπαριστάει μόνο την υγρή φάση, η άνω περιοχή μόνο τη φάση των ατμών ενώ η ενδιάμεση περιοχή μεταξύ των δυο καμπύλων παριστάνει τη ζώνη δυο φάσεων όπου το σύστημα βρίσκεται σε ισορροπία υγρού-ατμών.

Εάν θεωρήσουμε ένα μη ιδανικό σύστημα με αρνητικές αποκλίσεις από το νόμο Raoult, το διάγραμμα T-x θα εμφανίζει μέγιστο το οποίο θα βρίσκεται υψηλότερα από τα δυο σημεία ζέσης των δυο συστατικών. Η φυσική σημασία του αζεotropικού μίγματος είναι ότι η απόσταση ενός A-B αζεotropικού μίγματος δεν μπορεί να διαχωρίσει τα συστατικά του αφού οι ατμοί έχουν την ίδια σύσταση με τη υγρή φάση (αζεotropική σύσταση). Σε αναλογία με το ευτηκτικό μίγμα (στερεού-υγρού διαλύματος) με τη διαφορά ότι το ευτηκτικό μίγμα υπάρχει για ιδανικό διάλυμα

στερεού-υγρού ενώ το αζεοτροπικό μίγμα είναι έντονη ένδειξη μη ιδανικής συμπεριφοράς). Τέλος πρέπει να πούμε ότι η αζεοτροπική σύσταση μεταβάλλεται με την πίεση του συστήματος.

B24.3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Η πειραματική συνδεσμολογία φαίνεται στη φωτογραφία 2. Έντεκα διαλύματα προπανόλης-1/νερού απαιτούνται για στο πείραμα. Προετοιμάστε τα διαλύματα αναμιγνύοντας κατάλληλες ποσότητες από τα δυο συστατικά μέσα σε ογκομετρικές φιάλες.

Η θερμοκρασία στο διαθλασίμετρο καθορίζεται στους 20⁰C χρησιμοποιώντας ένα υδατόλουτρο. Οι δείκτες διάθλασης της καθαρής προπανόλης και του νερού προσδιορίζονται ρίχνοντας μια σταγόνα υγρού στο πρίσμα με μια πιπέτα Pasteur. Το διαθλασίμετρο καθαρίζεται σχολαστικά πριν από κάθε χρήση. Αποτυπώνοντας σε διάγραμμα τον δείκτη διάθλασης ως προς τη σύσταση της μεθανόλης δημιουργούμε μια καμπύλη αναφοράς.



Φωτογραφία B24-2 Πειραματική συσκευή

Η συναρμολόγηση της φιάλης φαίνεται στη φωτογραφία 1. Το διάλυμα τοποθετείται στη δίλιμη φιάλη μαζί με πέτρα βρασμού και θερμαίνεται *πολύ αργά*. Προσέχουμε να υπάρχει θερμική ισορροπία με το φωτάκι του θερμαντικού σώματος να ανοιγοκλείνει. Έτσι βεβαιωνόμαστε ότι μόνο μικρή ποσότητα διαλύματος ξεφεύγει από την αέρια φάση και συνεπώς η σύσταση της αέριας φάσης πρακτικά δεν μεταβάλλεται. Η θέρμανση ρυθμίζεται έτσι ώστε αρχικά να έχουμε μόνο επαναρροή. Συλλέγουμε τις πρώτες σταγόνες του αποστάγματος και μετράμε τον δείκτη διάθλασης τους. Η τιμή αυτή χρησιμοποιείται με την καμπύλη βαθμονόμησης για να

προσδιοριστεί η σύσταση της αέριας φάσης. Ταυτόχρονα προσδιορίζεται το σημείο ζέσης. Αφού προσδιοριστεί το σημείο ζέσης και ο δείκτης διάθλασης κρυώνουμε τη συσκευή και την αδειάζουμε. Καθαρίζουμε τη σφαιρική και τον ψυκτήρα, με ρεύμα ξηρού αέρα. Η φιάλη, ο ψυκτήρας και ο συμπυκνωτής πρέπει να είναι εντελώς στεγνοί από το προηγούμενο μίγμα.

Βαθμονόμηση Καμπύλη αναφοράς του δείκτη διάθλασης σε συνάρτησης του σύστασης του σε όγκο.

%	0	10	20	40	60	75	85	95	100
---	---	----	----	----	----	----	----	----	-----

Η βαρομετρική πίεση καταγράφεται επίσης στο τέλος της απόσταξης.

B24.4 ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1.Μετατρέψτε τις συστάσεις όγκου των μιγμάτων που χρησιμοποιήσατε στη βαθμονόμηση σε γραμμομοριακό κλάσματα χρησιμοποιώντας τις πυκνότητες των υγρών στη κατάλληλη θερμοκρασία.

2.Αποτυπώστε σε διάγραμμα τα προηγούμενα αποτελέσματα (n ως προς x) και προσομοιώστε τα δεδομένα με μια καμπύλη πρώτου ή δευτέρου βαθμού. Αποτυπώστε επίσης στο διάγραμμα τα σφάλματα κάθε μέτρησης.

3.Αποτυπώστε σε πίνακα τους δείκτες διάθλασης των μιγμάτων που έχουν αποσταχθεί.

4.Κατασκευάστε διάγραμμα αποτυπώνοντας τα σημεία ζέσης του συστήματος ως προς το γραμμομοριακό κλάσμα της T ως προς x.

5.Απο τα αποτελέσματα σας προσδιορίστε τη θερμοκρασία και σύσταση του αζεοτροπικού μίγματος. Αναφέρατε τις τιμές αυτές μαζί με την ατμοσφαιρική πίεση. Συσχετίστε τα αποτελέσματά σας με τη βιβλιογραφία.

B24.5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Halpern A. *Experimental Physical chemistry* Sec ed Prentice Hall ,N Jersey 1998

III ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ Α1.Μηχανολογικό σχέδιο

A1.1	Μηχανολογικό σχέδιο	214
A1.2	Βασικοί κανόνες μηχανολογικού σχεδίου	214
A1.3	Διαστασιολόγηση.	217
A1.4	Ανοχές.	219
A1.5.	Τμήμα παρατηρήσεων	220
A1.6	Γενικές συμβουλές μεθοδολογίας	220

III ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ Α2 Τεχνολογία κενού

A2.1	Αέρια κατάσταση <i>A2.1.1</i> Η φύση του εναπομένου αερίου σ ένα σύστημα κενού. <i>A2.1.2</i> Κινητική θεωρία των αερίων. <i>A2.1.3</i> Κρούσεις με επιφάνειες. <i>A2.1.4</i> Σύγκριση μεταξύ μοριακής και μακροκοσμικής συμπεριφοράς	222
A2.2	Ροή αερίων <i>A2.2.1</i> Παράμετροι που προσδιορίζουν τη ροή αερίων. <i>A2.2.2</i> Εξισώσεις δικτύων. <i>A2.2.3</i> Η κύρια εξίσωση. <i>A2.2.4</i> Εξισώσεις αγωγιμότητας. <i>A2.2.5</i> Χρονική πτώση της πίεσης. <i>A2.2.6</i> Απαέρωση	224
A2.3	Μετρητές πίεσεως <i>A2.3.1</i> Μηχανικοί μετρητές <i>A2.3.2</i> Μετρητές θερμικής αγωγιμότητας, <i>A2.3.3</i> Μετρητές ιονισμού	230
A2.4	Αντλίες κενού <i>A2.4.1</i> Μηχανικές αντλίες(περιστροφικές, ξεριζώματος , στροβιλομοριακές) , <i>A2.4.2</i> Αντλίες διάχυσης ατμών, <i>A2.4.3</i> Αντλίες ρόφησης, περισυλλογής, κρυογονικές ,ιόντων	232
A2.5	Σχεδιασμός ενός συστήματος κενού Ορισμένα τυπικά συστήματα κενού	238
A2.6.	Παγίδες και διαφράγματα	241
	Πειραματικό μέρος-Υπολογισμοί και Ερωτήσεις Βιβλιογραφία	243

III ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ Α3.Βιβλιογραφία

	Βιβλιογραφία	245
--	--------------	-----

A1. ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟ ΣΧΕΔΙΟ

Το μηχανολογικό σχέδιο είναι η “γλώσσα” του επιστημονικού σχεδίου και χρησιμοποιείται όταν ένας επιστήμονας βρίσκεται στο στάδιο δημιουργίας μιας νέας πειραματικής διάταξης ή συσκευής. Η αρχική ιδέα εκφράζεται με απλά σχέδια σε μεγάλη κλίμακα, αλλά καθώς η ιδέα αυτή ωριμάζει, το σχέδιο της κατασκευής αυξάνεται σε πολυπλοκότητα και λεπτομέρειες. Η κατασκευή ενός οργάνου ή μιας συσκευής από το προσωπικό του μηχανουργείου, βασίζεται στην επεξεργασία των επί μέρους εξαρτημάτων με βάση το αναλυτικό σχέδιο που έχει κατατεθεί. Ο κανόνας σε μια κατασκευή είναι η σύνταξη αναλυτικών σχεδίων, τα οποία να εκφράζουν με σαφήνεια το *τι ακριβώς θέλουμε να κατασκευάσουμε*. Το κλειδί λοιπόν για μια επιτυχημένη κατασκευή συνίσταται στην εξοικείωση του πειραματιστή με τη “γλώσσα” του μηχανολογικού σχεδίου. Εφόσον έχει υποβληθεί λεπτομερές σχέδιο ενός οργάνου, τότε οι μηχανουργοί εκτελούν την εργασία κατασκευής του γρήγορα και αξιόπιστα. Όταν όμως οι εργασίες υποβάλλονται άνευ σχεδίων, τότε το αποτέλεσμα είναι ατελείς κατασκευές που αποκλίνουν από αυτές που απαιτούνται, αλλά και σπατάλη χρόνου.

A1.1 ΕΡΓΑΛΕΙΑ ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΥ

Οι επιστήμονες που αφιερώνουν τουλάχιστον 5-10% του χρόνου τους για το σχεδιασμό της πειραματικής τους συσκευής, θα πρέπει να εφοδιαστούν τουλάχιστον με τα ακόλουθα εργαλεία:

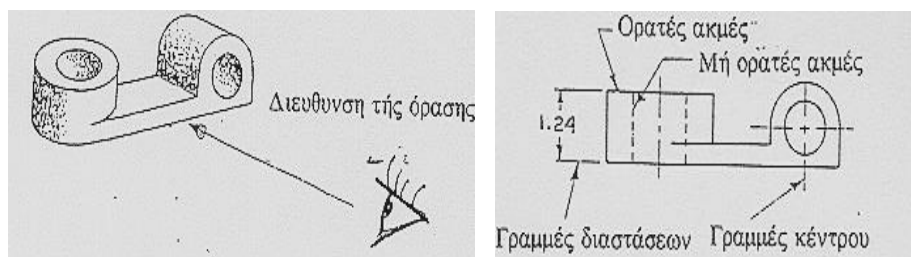
ΕΠΙΛΟΓΗ #1	ΕΠΙΛΟΓΗ #2
Ενα “Τ” ή αντίστοιχο μηχανισμό σχεδίου	Ηλεκτρονικό υπολογιστή με λογισμικό σχεδίου Computer Assisted Designing (CAD)
Δύο τρίγωνα, 45 ⁰ και (30 ⁰ , 60 ⁰)	
Χάρακα με βαθμονόμηση σε mm	
Διαβήτη, μοιρογνωμόνιο	
Μολύβια, γομολάστιχες	

Τα εργαλεία του σχεδίου θα πρέπει να βρίσκονται κοντά στο τραπέζι του σχεδίου ώστε να διευκολύνεται ο σχεδιαστής. Η χρησιμοποίηση ηλεκτρονικού υπολογιστή με λογισμικό CAD επιταχύνει την εργασία εάν ξεπεραστεί η αρχική δυσκολία εξοικείωσης.

A1.2 ΒΑΣΙΚΟΙ ΚΑΝΟΝΕΣ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΙΚΟΥ ΣΧΕΔΙΟΥ

Εάν το μηχανολογικό σχέδιο αποτελεί την “γλώσσα” επικοινωνίας των σχεδιαστών, τότε οι γραμμές αποτελούν το αλφάβητο της γλώσσας αυτής. Ορισμένες χαρακτηριστικές μορφές γραμμών που χρησιμοποιούνται φαίνονται στο σχ. 1.1, και δηλώνουν :

- (α) Συνεχόμενες γραμμές (————)ορατές ακμές και διαστάσεις
- (β) Διακεκομμένες γραμμές (- - - - -)μη-ορατές ακμές
- (γ) Εναλλασσόμενες γραμμές 1(······)κέντρα
- (δ) Εναλλασσόμενες γραμμές 2 (-·-·-·-·)επίπεδα τομών



Σχήμα A1.1: Χαρακτηριστικές γραμμές μηχανολογικού σχεδίου

Το σχήμα ενός αντικειμένου περιγράφεται με *ορθογραφική προβολή*, που είναι η εικόνα την οποία σχηματίζουμε όταν το αντικείμενο βρίσκεται πολύ μακριά μας. Υπάρχουν έξι κύριες όψεις ενός αντικειμένου που εμφανίζονται στο σχ. A1.2. *πρόσοψη, κάτοψη, άνοψη, αριστερή πλάγια και δεξιά πλάγια και πίσω όψη*. Αν και δεν υπάρχει κανένας διεθνής κανόνας για τη σχετική θέση των όψεων αυτών σε ένα σχέδιο, συνιστάται η ακόλουθη διαδικασία προσέγγισης :

(α). Φανταστείτε ότι το αντικείμενο βρίσκεται μέσα σε ένα κουτί κυβικού σχήματος.

(β) Πρέπει να μετατρέψουμε το τρισδιάστατο στερεό σε σχέδιο δύο διαστάσεων. Θεωρούμε αυθαίρετα ότι οι πέντε πλευρές του κουτιού αποτελούν παράθυρα από τα οποία το αντικείμενο είναι ορατό, ενώ η έκτη πλευρά φέρει αδιαφανή κουρτίνα. Η πλευρά που βρίσκεται απέναντι από τη κουρτίνα ονομάζεται *πρόσοψη*. Η ορθογραφική της προβολή σχεδιάζεται από τη θέση του παρατηρητή έξω από το κουτί ο οποίος κοιτάζει το αντικείμενο προς τα μέσα. Συνήθως διαλέγουμε έτσι την πρόσοψη ώστε να αντιστοιχεί στη θέση λειτουργίας και να δίνει πιο πολλές πληροφορίες.

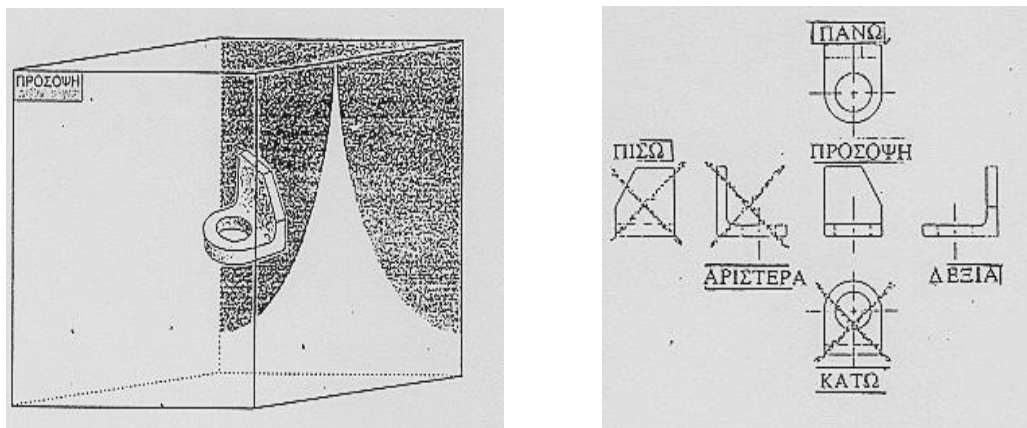
(γ) Η ορθογραφική προβολή αποτελεί μια φωτογραφία του αντικειμένου από τα διάφορα παράθυρα. Προς το παρόν έχουμε φωτογραφήσει την πρόσοψη του αντικειμένου. Για να φωτογραφήσουμε και τις υπόλοιπες προβολές **περιστρέφουμε το κουτί** (ο φωτογράφος δεν κινείται) γύρω από κάθε πλευρά της “*φωτογραφίας της πρόσοψης*” (ανάπτυγμα). Έτσι οι υπόλοιπες ορθογραφικές προβολές σε σχέση με τη πρόσοψη θα βρίσκονται: πάνω, κάτω, δεξιά και αριστερά. Κατά την επιλογή των όψεων πρέπει να προσπαθούμε να κάνουμε όσο το δυνατό λιγότερες διακεκομμένες γραμμές και να γίνεται εύκολα αντιληπτό το σχήμα του εξαρτήματος.

(δ) Τέλος η ορθογραφική προβολή της πλευράς του κουτιού με τη κουρτίνα μπορεί να τοποθετηθεί σε οποιαδήποτε από τα τέσσερα άκρα του σταυρού που σχηματίζουν οι άλλες πέντε προβολές, αλλά ο προσανατολισμός της φωτογραφίας εξαρτάται από το άκρο στο οποίο αποφασίζουμε να τη τοποθετήσουμε. Για το σωστό προσανατολισμό ακολουθούμε τον ίδιο κανόνα όπως και προηγουμένως, δηλ. περιστρέφουμε το κουτί ακόμη μία φορά έτσι ώστε να φωτογραφήσουμε την όψη από τη πλευρά της κουρτίνας (αφού βέβαια ανοίξουμε τη κουρτίνα!).

Όπως δηλώνεται και στο σχ. A1.2, δεν απαιτούνται όλες οι ορθογραφικές προβολές για να περιγραφεί πλήρως το αντικείμενο. *Συνιστάται στο σχεδιαστή, για λόγους σαφήνειας και προς αποφυγή συνωστισμού του σχεδίου, να παρουσιάζει μόνο τις απαιτούμενες προβολές για τη πλήρη περιγραφή του*

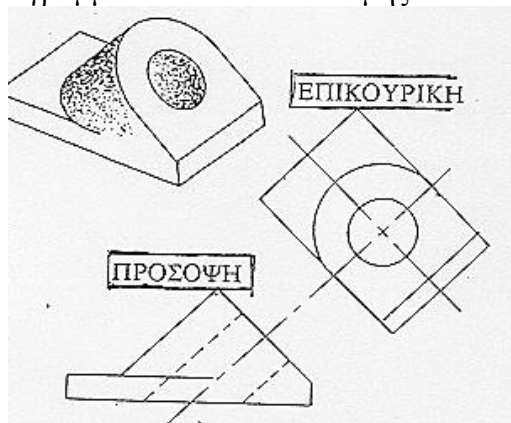
αντικειμένου. Οι τρεις όψεις που είναι απαραίτητες είναι συνήθως η πρόσοψη, η κάτοψη και μια πλάγια όψη.

Σε ορισμένες περιπτώσεις μια επικουρική (βοηθητική) όψη μπορεί να απλοποιήσει μια περιγραφή. Για παράδειγμα, η όψη από μια διεύθυνση κάθετη σε μια κεκλιμένη επιφάνεια σχεδιάζεται ευκολότερα και είναι πιο αποκαλυπτική από τις έξι ορθογραφικές προβολές. Μια τέτοια περίπτωση παρουσιάζεται στο σχ. 1.3. Η σχέση μεταξύ της επικουρικής όψης και της πρόσοψης πρέπει να δηλώνεται στο σχέδιο, και συνεπώς η θέση της στο σχέδιο είναι πάντα στη διεύθυνση της κάθετου της κεκλιμένης επιφάνειας.

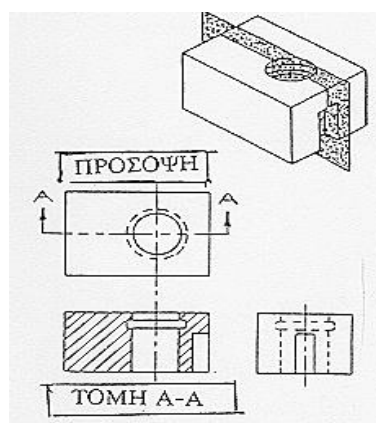


Σχήμα A 1.2: Οι έξι ορθογραφικές προβολές ενός αντικειμένου. Οι προβολές που δεν είναι απαραίτητες για την περιγραφή του αντικειμένου έχουν διαγραφεί με X

Συχνά η εσωτερική δομή του αντικειμένου (ενός εξαρτήματος) δεν μπορεί να παρουσιαστεί ξεκάθαρα επειδή έχει πολλές λεπτομέρειες στο εσωτερικό του από μη-ορατές ακμές. Σε τέτοιες περιπτώσεις είναι χρήσιμη η όψη που θα είχαμε εάν το αντικείμενο το είχαμε κόψει φανταστικά. Μια τέτοια όψη ονομάζεται *τομή*. Παραδείγματα τομών παρουσιάζονται στο σχ. A1.4. Το επίπεδο της τομής στο σχέδιο δηλώνεται με γραμμοσκίαση από ισαπέχουσες λοξές γραμμές. Η γραμμοσκίαση θα πρέπει πάντα να είναι *λοξή* (υπό γωνία 45°) σε σχέση με τις συνεχείς γραμμές της τομής που ορίζουν της ακμές του αντικειμένου. Σε μια κάθετη όψη του αντικειμένου, το επίπεδο της τομής αντιπροσωπεύεται με εναλλασσόμενες γραμμές (2). Μερικές φορές βέλη στις άκρες των γραμμών του επιπέδου-τομής δηλώνουν τη διεύθυνση από την οποία θα σχεδιαστεί η όψη της τομής. Η τομές αναγνωρίζονται από δυο γράμματα που τοποθετούνται στα άκρα των γραμμών του επιπέδου-τομής.



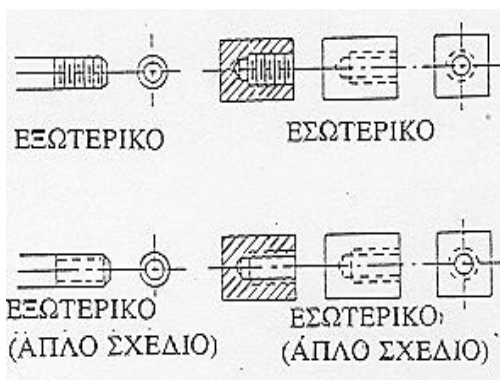
Σχέδιο A1.3: Χρήση επικουρικής όψης



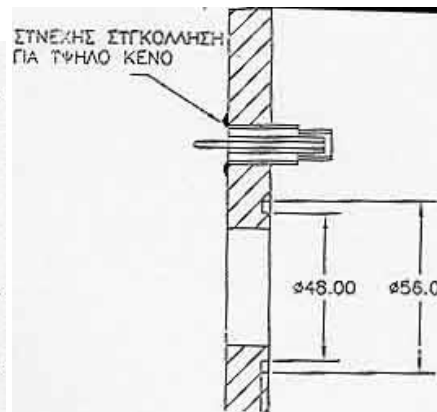
Σχήμα A1.4: Τομές κατά μήκος των επιπέδων που εμφανίζονται

Πολλές λεπτομέρειες, όπως κεφαλές από βίδες, ελατήρια, σπειρώματα, συγκολλήσεις κλπ είναι δύσκολες στο σχεδιασμό και χρονοβόρες. Επειδή όμως παρουσιάζονται πολύ συχνά σε μια κατασκευή, αντιπροσωπεύονται με σύμβολα (σχ.Α 1.5 και Α1.6). Οι διαστάσεις για τα διάφορα τυπικά μεγέθη και στοιχεία σπειρωμάτων και κοχλιών παρουσιάζονται στο τέλος του παραρτήματος στους πίνακες Α1.1 έως Α1.6. Για το σχεδιασμό εξαρτημάτων πολύ μεγαλύτερων διαστάσεων από αυτών τού φύλλου σχεδιασμού χρησιμοποιείται μισή-κλίμακα, δηλ. 1 mm στο σχέδιο αντιστοιχεί σε 2 mm στη κατασκευή, ή σε κλίμακα 1/4 δηλ. 1 mm στο σχέδιο αντιστοιχεί σε 4 mm στη κατασκευή. Αν και το σχέδιο γίνεται σε μικρότερη κλίμακα, οι διαστάσεις (βλέπε στη συνέχεια) θα πρέπει να είναι οι **πραγματικές διαστάσεις του αντικειμένου!** Εναλλακτικά, εάν μόνο ένα τμήμα του αντικειμένου δεν χωράει στο σχέδιο, τότε “σπάμε” (αφαιρούμε) ένα κομμάτι του τμήματος και πλησιάζουμε τα άκρα μεταξύ τους, σχ. Α1.7.

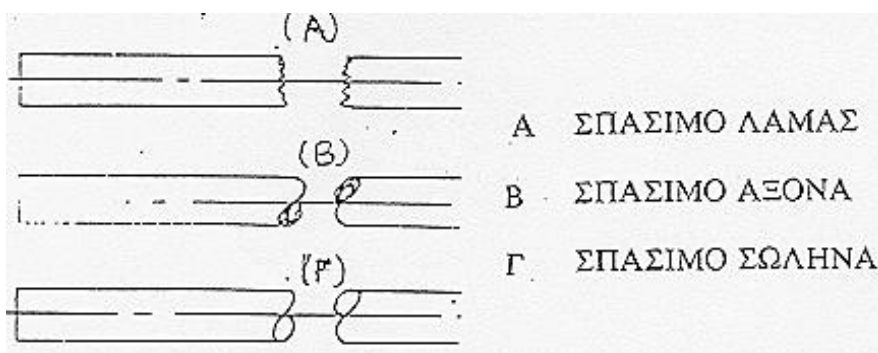
Τα μηχανολογικά σχέδια συμπεριλαμβάνουν διαστάσεις, ανοχές, καθώς και γραπτές περιγραφές και οδηγίες. Συνιστάται όλες οι σημειώσεις να αναγράφονται με **κεφαλαία γράμματα**, ύψους 4 έως 5 mm και πάντα **οριζόντια στο σχέδιο**.



Σχέδιο Α1.5: Σύμβολα σπειρωμάτων



Σχήμα Α1.6: Σύμβολα συγκολλήσεων

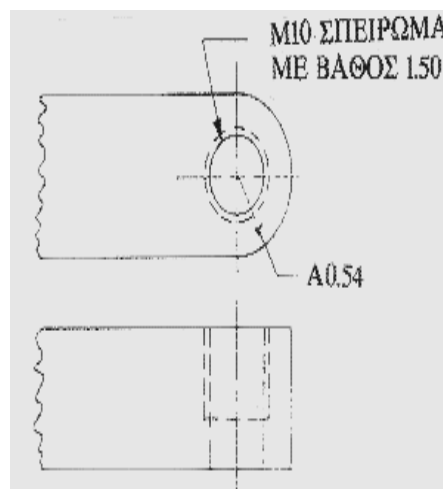
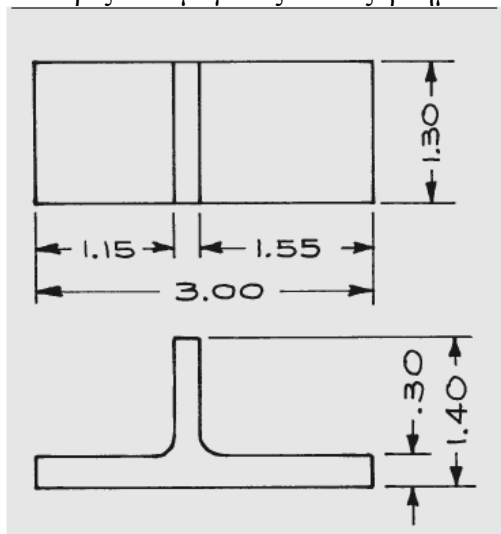


Σχέδιο Α1.7: Συνήθεις τρόποι αναπαράστασης

Α1.3 ΔΙΑΣΤΑΣΙΟΛΟΓΗΣΗ

Έπειτα από την περιγραφή του σχήματος ενός αντικειμένου με ορθογραφική προβολή, το μέγεθός του προσδιορίζεται από διαστάσεις και σημειώσεις του σχεδίου. Η διαστασιολόγηση που θα αναγραφεί στο σχέδιο εξαρτάται από τη χρήση ή την λειτουργία του εξαρτήματος και από την επεξεργασία του από το μηχανουργό κατά την κατασκευή ή τροποποίηση του.

Οι αποστάσεις σε ένα σχέδιο δηλώνονται με διαστάσεις είτε με σημειώσεις. Η **διάσταση** δηλώνει την απόσταση μεταξύ δύο σημείων, ακμών, πλευρών ή επιφανειών (σχ. Α1.8). Η **σημείωση** αποτελεί μια γραπτή οδηγία που προσδιορίζει το μέγεθος του εξαρτήματος (σχ. Α1.9).



Σχέδιο Α1.8: Τρόπος συμβολισμού διαστάσεων **Σχήμα Α1.9:** Τρόπος συμβολισμού σημειώσεων

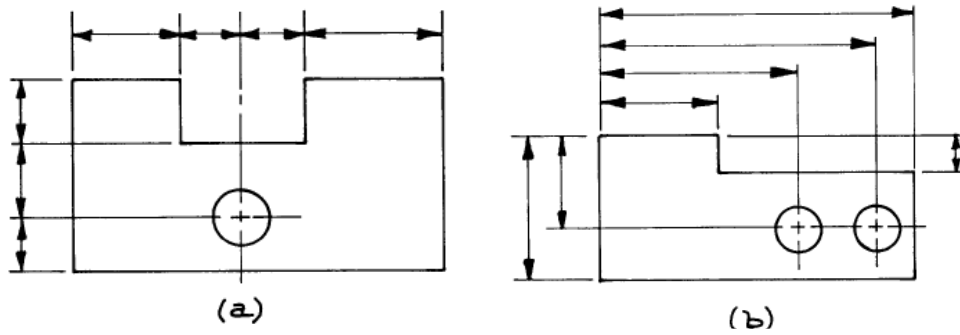
Οι διαστάσεις μπορεί να δοθούν σε *σειρά* ή *παράλληλα* (σχ. Α1.10). Εάν χρησιμοποιείται συνδυασμός των δύο, χρειάζεται προσοχή ώστε να μην υπερπροσδιοριστεί το μέγεθος του αντικειμένου. Ένα τέτοιο παράδειγμα δίδεται στο σχ. Α1.11. Οι διαστάσεις δεν πρέπει να επαναλαμβάνονται. Ένα σχέδιο πρέπει να περιέχει μόνο τις διαστάσεις που είναι απαραίτητες. Εάν ένα αντικείμενο έχει συμμετρία, ή κάποιο τμήμα του επαναλαμβάνεται, διαστασιολογείται μόνο ένα από τα συμμετρικά χαρακτηριστικά του.

Εφόσον είναι εφικτό, συνιστάται όλες οι διαστάσεις να τοποθετούνται *έξω* από το την όψη του αντικειμένου χρησιμοποιώντας προεκτατικές(βοηθητικές) γραμμές. Προσπαθούμε να μην τέμνονται οι γραμμές των διαστάσεων. Το κείμενο της διάστασης γράφεται πάντα **οριζοντίως** σε σχέση με τον προσανατολισμό του φύλλου που εκτελείται το σχέδιο. Τοποθετούμε τις διαστάσεις περίπου 5 mm από την ακμή της όψης. Διατηρούμε την απόσταση μεταξύ διαστάσεων τουλάχιστον 8 mm. Ο γενικός κανόνας είναι οι διαστάσεις να είναι *ευανάγνωστες* και να *μην κρύβουν την όψη του αντικειμένου* που σχεδιάζουμε.

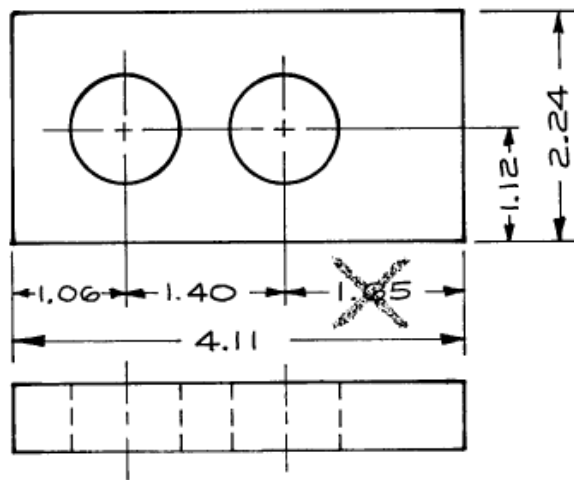
Όταν διαστασιολογούμε κύκλους, αναγράφουμε **πάντα τη διάμετρο του κύκλου**, ενώ πριν από την αριθμητική τιμή στη διάσταση χρησιμοποιούμε το σύμβολο \varnothing ή το γράμμα Δ (ή D στα αγγλικά) π.χ. $\leftarrow \varnothing 1.33 \rightarrow$, ή $\leftarrow \Delta 1.33 \rightarrow$ (σχ. 1.12). Η ακτίνα χρησιμοποιείται **μόνο όταν έχουμε ημικόκλιο** και συμβολίζεται με Α (ή R στα αγγλικά).

Στην Ευρώπη το μηχανολογικό σχέδιο γίνεται σε μονάδες mm, οι οποίες **δεν αναγράφονται** στις διαστάσεις. Εάν επιθυμούμε τη χρήση εναλλακτικών μονάδων, σημειώνουμε τις μονάδες αυτές στο τμήμα των παρατηρήσεων του σχεδίου (βλέπε παρακάτω).

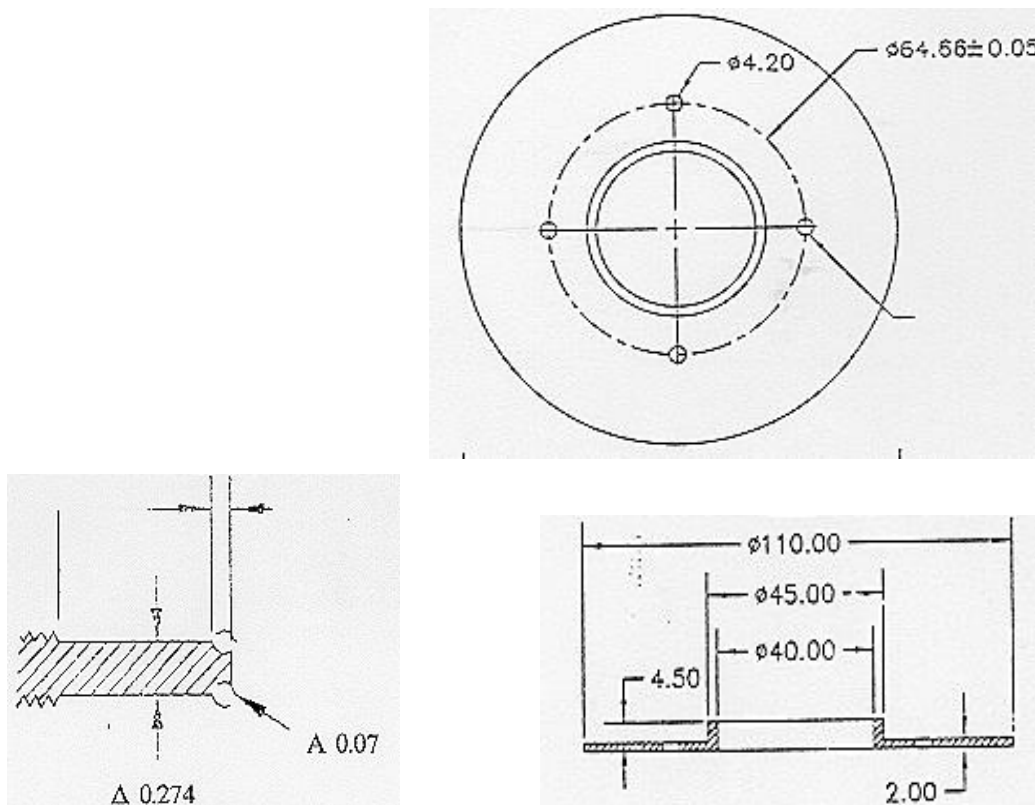
Αντί διαστάσεων χρησιμοποιούμε σημειώσεις όταν οι διαστάσεις του χαρακτηριστικού είναι πολύ μικρές, ή όταν θέλουμε να περιγράψουμε κάποια τυπική διαδικασία, π.χ. σπείρωμα, τρύπα, λείανση



Σχέδιο A1.10: Τρόπος συμβολισμού διαστάσεων (α) σε σειρά, (β) παράλληλα



Σχήμα A1.11: Προσδιορισμός διαστάσεων Η διαγραμμένη διάσταση (x) δεν είναι απαραίτητο να καταγραφεί εφ' όσον προκύπτει από τις άλλες τρεις.



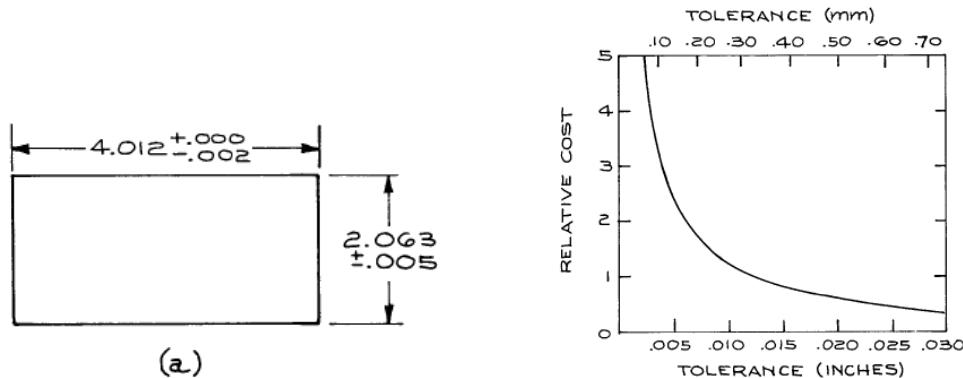
Σχέδιο A1.12: Διαστάσεις κύκλων και ημικύκλιων

A1.4 ΑΝΟΧΕΣ

Το πιο σημαντικό τμήμα του μηχανολογικού σχεδίου είναι η επιλογή και ο προσδιορισμός των *ανοχών* της κατασκευής, ώστε το αντικείμενο να είναι αφ ενός λειτουργικό αλλά και γρήγορα κατασκευάσιμο. Προκειμένου να γίνει ο σωστός προσδιορισμός των ανοχών ο σχεδιαστής θα πρέπει να εκτιμήσει την *ακρίβεια των μηχανημάτων του μηχανουργείου* αλλά και το *χρόνο που απαιτείται για να διατηρηθούν οι διάφορες ανοχές*.

Το μεγαλύτερο μέρος της κατασκευής μπορεί να περιγραφεί επαρκώς προσδιορίζοντας μία ή δύο ανοχές στο τμήμα των παρατηρήσεων. Η αριθμητική τιμή των διαστάσεων δίδεται με δύο ή τρία δεκαδικά ψηφία και έτσι προσδιορίζεται η ανοχή από τα δεκαδικά ψηφία που χρησιμοποιούνται π.χ. ###,XX: $\pm 0,02$ ή ###,XXX: $\pm 0,005$. Εάν υπάρχουν τμήματα που απαιτούν ιδιαίτερη μεταχείριση, τότε οι συγκεκριμένες ανοχές αναγράφονται στο κείμενο της διάστασης είτε προσδιορίζοντας τα όρια της διάστασης είτε την ανοχής της (σχ. A1.13).

Οι ανοχές είναι ανάλογες με το σφάλμα στις πειραματικές μετρήσεις. Πρέπει να αποφεύγεται το άθροισμα πολλών ανοχών, π.χ. σε μια εν σειρά διστασιολόγηση, η συνολική ανοχή θα είναι το άθροισμα των δύο ανοχών!! Αποφεύγετε επιπλέον τις μικρές ανοχές όταν αυτές δεν χρειάζονται. Στο σχ. A1.13 φαίνεται η σχέση μεταξύ ανοχών και χρόνου δηλαδή του κόστους της κατασκευής.



Σχήμα A1.13: Ανοχές διαστάσεων και η σχέση τους με το κόστος (χρόνος κατασκευής).

A1.5 ΤΜΗΜΑ ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΩΝ (ΥΠΟΜΝΗΜΑ)

Σε κάθε σχέδιο θα πρέπει να υπάρχει ένα τμήμα με τίτλο “παρατηρήσεις”. Η θέση του συνήθως βρίσκεται στην κάτω- δεξιά γωνία του σχεδίου (σχ. A1.14).

Στο τμήμα αυτό πρέπει να γράφονται:

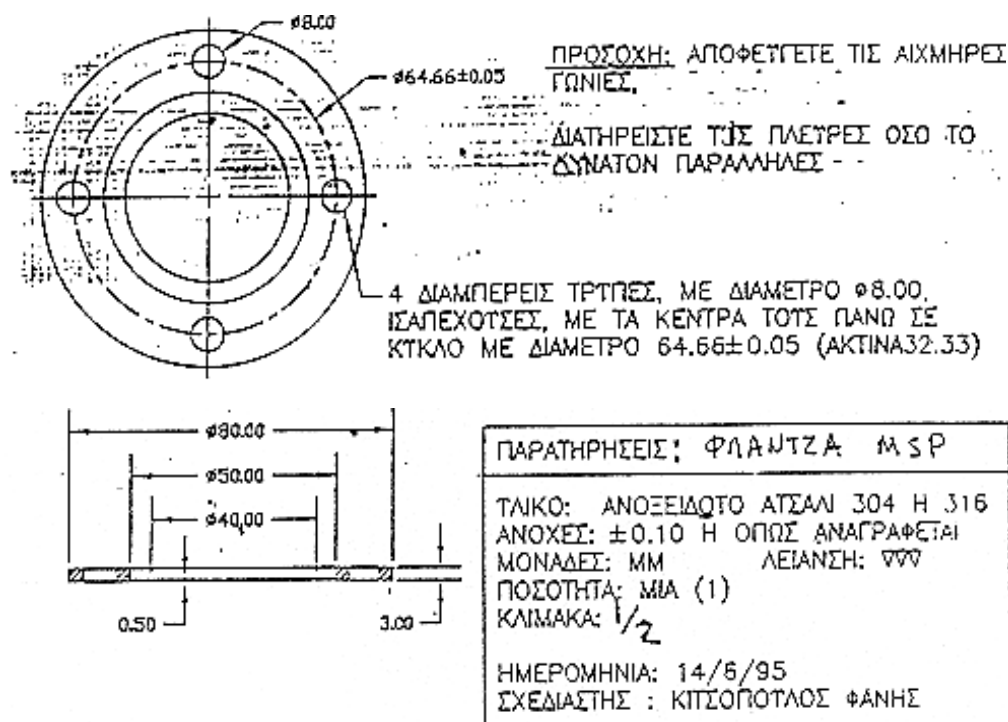
- (α) Ο τίτλος και ο αριθμός του σχεδίου
- (β) Η ημερομηνία και το όνομα του σχεδιαστή
- (γ) Το υλικό από το οποίο θα γίνει η κατασκευή
- (δ) Οι ανοχές
- (ε) Ειδικές απαιτήσεις του εξαρτήματος όπως πχ λείανση επιφανειών (συμβολίζεται με ∇ , και όσα περισσότερα τόσο καλύτερη η λείανση)
- (στ) Η κλίμακα και μονάδες
- (ζ) Οι ποσότητες που απαιτούνται

A1.6 ΓΕΝΙΚΕΣ ΣΥΜΒΟΥΛΕΣ ΜΕΘΟΔΟΛΟΓΙΑΣ

Το πρώτο βήμα στη σχεδίαση ενός οργάνου είναι η σχεδίαση ολόκληρης της συσκευής (μεγάλη εικόνα). Δουλεύουμε υπό κλίμακα, (δηλ. 1 mm στο σχέδιο αντιστοιχεί σε 1 mm του οργάνου). Ξεκινάμε με το σχεδιασμό των μεγάλων εξαρτημάτων και προσθέτουμε στη συνέχεια τα μικρότερα εξαρτήματα. Στο στάδιο αυτό αγνοούμε τις λεπτομέρειες και τις ανοχές.

Προσέχουμε πολύ τον τρόπο με τον οποίο τα επιμέρους κομμάτια προσαρμόζονται μεταξύ τους. Ορισμένα κρίσιμα ερωτήματα: Πόσο εύκολα πραγματοποιείται η συναρμολόγηση ή αποσυναρμολόγηση του οργάνου; Υπάρχουν τμήματα ισχυρότερα ή ασθενέστερα απ ότι χρειάζεται; Μήπως κάποιο από το ισχυρότερα υποστηρίζεται από ένα ασθενέστερο; Χρησιμοποιήθηκαν απλά σχήματα όπου ήταν δυνατόν; Χρησιμοποιήθηκαν πρότυπες διαστάσεις και σχήματα των υλικών;

Ο αρχικός χρόνος που διαθέτουμε για ‘νοερή’ συναρμολόγηση ή αποσυναρμολόγηση του οργάνου, μπορεί να μας γλιτώσει από πολλαπλάσιο κόπο πραγματικής ταλαιπωρίας αργότερα για τη συναρμολόγηση μιας λανθασμένης ή κακά σχεδιασμένης συσκευής.



Σχήμα Α1.14: Ένα παράδειγμα ολοκληρωμένου σχεδίου.

Με την ολοκλήρωση του σχεδίου της “μεγάλης εικόνας” καλό είναι να συμβουλευτούμε τους μηχανουργούς που πρόκειται να κάνουν τη κατασκευή. Αποφεύγουμε κατασκευές με διαστάσεις που απέχουν πολύ από τις διαστάσεις των υλικών μπορούμε να βρούμε στο **ελληνικό εμπόριο**. Συμβουλευτείτε τους μηχανουργούς για τις τυπικές διαστάσεις κυλίνδρων, ατράκτων, ράβδων, σωλήνων... καθώς και για την ποιότητα των υλικών που κυκλοφορούν ευρέως.

Αφού καταλήξουμε στη τελική μορφή της συσκευής, ξεκινάμε το λεπτομερειακό σχεδιασμό των επιμέρους εξαρτημάτων τηρώντας τους κανόνες που περιγράψαμε νωρίτερα. Στο τέλος κάθε σχεδίου επιβάλλεται να γίνεται προσεκτικός έλεγχος των διαστάσεων και των ανοχών. Φανταστείτε ότι είστε στη θέση του μηχανουργού που θα πρέπει να χρησιμοποιήσει το σχέδιο αυτό για τη κατασκευή του εξαρτήματος. Όλα τα ερωτήματα που σχετίζονται με τις διαστάσεις, ανοχές, προσαρμογές κλπ, θα πρέπει έχουν απαντηθεί *πριν* την έναρξη της κατασκευής και όχι κατά τη διάρκεια της κατασκευής. Επειδή μέσω του σχεδίου πρέπει να επιτυγχάνεται πλήρης επικοινωνία των επιστημόνων με το μηχανουργό όλες οι απαραίτητες πληροφορίες θα πρέπει να αναγράφονται στο σχέδιο. Η προφορική επικοινωνία με το μηχανουργό δεν είναι απαραίτητη, και σε καμία περίπτωση δεν πρέπει ο μηχανουργός, να παίρνει αποφάσεις ή πρωτοβουλίες που θα επηρεάσουν την απόδοση του οργάνου.

Τέλος, μόνο αντίγραφα των σχεδίων θα πρέπει να υποβάλλονται στο μηχανουργείο και τα αυθεντικά σχέδια θα πρέπει να φυλάσσονται από το σχεδιαστή για μελλοντικές αναφορές και τροποποιήσεις.

A2.ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΚΕΝΟΥ

Σε ένα σύγχρονο εργαστήριο, απαιτείται συχνά η εκκένωση ενός δοχείου που περιέχει κάποιο αέριο. Η διαδικασία αυτή μπορεί για παράδειγμα να αποτελεί το πρώτο στάδιο της δημιουργία ενός νέου μίγματος. Σε μια διαδικασία απόσταξης μπορεί επίσης να απαιτείται η συνεχής απομάκρυνση κάποιου αέριου προϊόντος. Άλλες φορές είναι απαραίτητη η αποφυγή εισαγωγής αέρα σε δοχείο, προκειμένου να προστατευθεί κάποια επιφάνεια είτε από διάβρωση ή από αλληλεπίδραση με τα αντιδρώντα μόρια στην πορεία κάποιας χημικής αντίδρασης. Δέσμες ατομικών και μοριακών σωματιδίων παράγονται και χρησιμοποιούνται μόνο κάτω από συνθήκες κενού έτσι ώστε να αποφεύγεται η απώλεια ορμής που προκύπτει από τις κρούσεις των μορίων της δέσμης με τα μόρια του περιβάλλοντος. Το σύστημα του κενού αποτελεί ουσιαστικό τμήμα του φασματογράφου μάζας και του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου. Η διάδοση πολλών μορφών ακτινοβολίας στο χώρο γίνεται κάτω από συνθήκες κενού αφού αυτές απορροφούνται από τον αέρα(π.χ. οι φασματογράφοι υπέρυθρης και υπεριώδους ακτινοβολίας οποίοι λειτουργούν μέσα σε θαλάμους κενού). Οι επιταχυντές πυρηνικών σωματιδίων καθώς και θερμοπυρηνικοί μηχανισμοί απαιτούν τεράστια και προηγμένα συστήματα κενού.

A2.1 ΑΕΡΙΑ ΚΑΤΑΣΤΑΣΗ

Η πίεση και η σύσταση του υπολειπόμενου αερίου σε ένα σύστημα κενού, εξαρτώνται από το σχεδιασμό και την προϋστορία του συστήματος. Σε ορισμένες εφαρμογές η ανεκτή πυκνότητα του υπολειπόμενου αερίου είναι της τάξης των δισεκατομμυρίων μορίων ανά κυβικό εκατοστό, ενώ σε άλλες περιπτώσεις, ακόμη και λίγες εκατοντάδες χιλιάδες μόρια ανά κυβικό εκατοστό δεν είναι ανεκτά. Συχνά λέγεται ότι: “το κενό του ενός αποτελεί το βούρκο του άλλου!!”. Είναι λοιπόν απαραίτητο να γνωρίζει κανείς τις δυνατότητες και τα όρια ενός συστήματος κενού, για το σωστό σχεδιασμό και την κατασκευή του.

A2.1.1Η φύση του απομένου αερίου σε ένα σύστημα κενού

Η πίεση κάτω από μια ατμόσφαιρα υποδιαιρείται σε κατηγορίες. Τα όρια της πίεσης και οι αριθμητικές πυκνότητες των μορίων που αντιστοιχούν σε κάθε κατηγορία παρουσιάζονται στον Πίνακα 1. Σαν σημείο αναφοράς χρησιμεύει να θυμόμαστε ότι σε 1 atm (760 Torr, 1 bar) η αριθμητική πυκνότητα των μορίων του αέρα είναι περίπου $3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, και ότι η αριθμητική πυκνότητα είναι ανάλογη της πίεσης.

Η σύσταση του αερίου στο σύστημα του κενού διαφοροποιείται κατά την εκκένωσή του αφού η απόδοση μιας αντλίας κενού διαφέρει από αέριο σε αέριο. Στις χαμηλές πιέσεις το αέριο που απομένει αποτελείται από μόρια που αποπροσοφούνται από τις επιφάνειες του συστήματος. Η πλειονότητα των μορίων που φεύγουν από τα τοιχώματα αρχικά είναι νερό, ενώ στο τέλος (από μια θερμή επιφάνεια και σε πολύ χαμηλότερη πίεση) υδρογόνο.

Πίνακας A2.1

	P (torr)	n (cm^{-3})	λ (cm)	t (sec)
1 ατμόσφαιρα	760	$2,7 \times 10^{19}$	7×10^{-6}	$3,3 \times 10^{-9}$
Κατώτερα όρια των:				
Προκαταρτικό	10^{-3}	$3,5 \times 10^{13}$	5	$2,5 \times 10^{-3}$
Υψηλό κενό	10^{-6}	$3,5 \times 10^{10}$	5×10^3	2,5
Υπέρ-υψηλό κενό	10^{-9}	$3,5 \times 10^7$	5×10^6	$2,5 \times 10^3$

P Πίεση (torr)^a **n** Αριθμητική πυκνότητα (cm^{-3}) **λ** Μέση ελεύθερη διαδρομή (cm) **t** Χρόνος σχηματισμού μονοστρώματος (sec)^b

^(a) 1 torr=1,3 mbar=132 Pa,

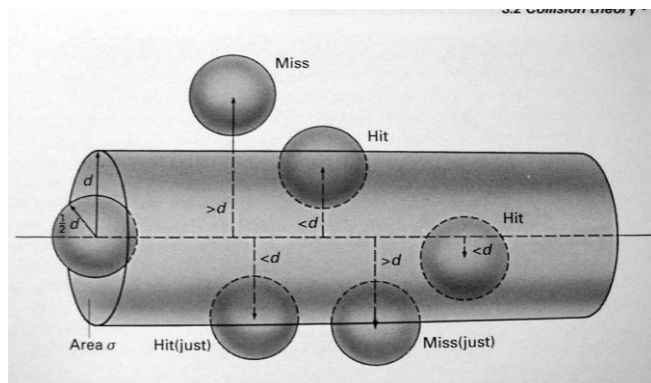
^(b) Υποθέτοντας μοριακή διάμετρο $3 \times 10^{-8} \text{ cm}$, και μοναδιαία πιθανότητα προσρόφησης

A2.1.2 Κινητική θεωρία των αερίων

Προκειμένου να κατανοήσουμε τη ροή της μάζας και της θερμότητας που συμβαίνει σ' ένα σύστημα κενού, θα πρέπει να εκτιμήσουμε πρώτα τους περιορισμούς στην ελευθερία κίνησης στους οποίους υπόκεινται τα μόρια του αερίου καθώς η πίεση ελαττώνεται. Η μέση ταχύτητα των μορίων ενός αερίου που περιγράφεται από την κατανομή Maxwell-Boltzmann δίδεται από την εξίσωση (βλέπε και το πείραμα κατανομής ταχυτήτων):

$$\bar{v} = \left(\frac{8kT}{\pi m} \right)^{1/2} \quad 1.$$

όπου k είναι η σταθερά του Boltzmann και m η μάζα ενός μορίου. Για τα μόρια του αέρα, μοριακού βάρους περίπου 30 (80% N_2 και 20% O_2), σε θερμοκρασία $20^\circ C$ $\bar{v} = 5 \cdot 10^4$ cm/sec = 0,5km/sec.



Σχήμα A2-1 : Ο όγκος που διαγράφει σε ένα δευτερόλεπτο ένα μόριο διαμέτρου ξ και ταχύτητας \bar{v} (cm/sec).

Όπως κινείται το μόριο διαγράφει ένα κυλινδρικό όγκο με διάμετρο βάσης διπλάσιο από τη διάμετρο του και μήκος (ύψος) ίσο με την απόσταση που διήνυσε σε ένα δευτερόλεπτο. Όπως φαίνεται στο σχ.A2-1 το μόριο θα συγκρουστεί με κάθε γειτονικό μόριο που περιέχεται στον όγκο αυτό. Ο αριθμός των κρούσεων ανά δευτερόλεπτο εξαρτάται κατά συνέπεια, από τον αριθμό των γειτονικών μορίων. Κατά μέσο όρο, οι κρούσεις ανά δευτερόλεπτο (Z) δίδονται από τη σχέση:

$$Z = \sqrt{2} n \pi \xi^2 \bar{v} \quad 2.$$

όπου n είναι η αριθμητική πυκνότητα του αερίου και ξ η διάμετρος των μορίων. Ο χρόνος μεταξύ διαδοχικών κρούσεων είναι αντιστρόφως ανάλογος της συχνότητας των κρούσεων και της μέσης απόστασης που διανύουν τα μόρια μεταξύ κρούσεων και ονομάζεται μέση ελεύθερη διαδρομή (λ):

$$\lambda = \bar{v} Z^{-1} = \frac{1}{\sqrt{2} n \pi \xi^2} \quad 3.$$

Η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι αντιστρόφως ανάλογη της πίεσης, και είναι περίπου 5 cm για τα μόρια του αέρα σε πίεση 1 mTorr. Μια χρήσιμη σχέση μεταξύ της πίεσης και της μέσης ελεύθερης διαδρομής των μορίων του αέρα στους $20^\circ C$ είναι:

$$\lambda \cong \frac{5 \cdot 10^{-3}}{P(\text{torr})} \text{ cm} \cong \frac{6,6 \cdot 10^{-3}}{P(\text{mbar})} \text{ cm} \quad 4.$$

A2.1.3 Κρούσεις με επιφάνειες

Η συχνότητα με την οποία τα μόρια ενός αερίου που περιέχονται σε ένα θάλαμο, συγκρούονται με τα τοιχώματα του θαλάμου δίδεται από τη σχέση:

$$Z_{\text{επιφανείας}} = \frac{n \bar{v}}{4} \quad (\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}) \quad 5.$$

Η πιθανότητα προσρόφησης των περισσότερων μορίων που συνιστούν τον αέρα πάνω σε μια καθαρή επιφάνεια και σε θερμοκρασία δωματίου κυμαίνεται μεταξύ των τιμών 0,1 και 1,0. Η πιθανότητα προσρόφησης του νερού στις περισσότερες επιφάνειες είναι περίπου ίση με τη μονάδα (1,0). Υποθέτοντας ότι η πιθανότητα προσρόφησης των μορίων του αέρα είναι 1,0 και η μέση μοριακή διάμετρος $\xi = 3 \times 10^{-8}$ cm, ο χρόνος που χρειάζεται για να σχηματιστεί ένας φλοιός (μονόστρωμα, monolayer) μορίων του αέρα στους 20°C είναι περίπου:

$$t \cong \frac{2,5 \times 10^{-6}}{P(\text{torr})} \text{sec} \cong \frac{3,3 \times 10^{-6}}{P(\text{mbar})} \text{sec}$$

Για να διατηρηθεί επομένως μια επιφάνεια καθαρή για ένα διάστημα αρκετό για επεξεργασία (μικροηλεκτρονική) η πίεση πάνω από την επιφάνεια πρέπει να μην ξεπερνά τα 10^{-9} mbar.

A2.1.4 Σύγκριση μεταξύ μακροκοσμικής και μοριακής συμπεριφοράς

Κατά τη διάρκεια της εκκένωσης ενός θαλάμου κενού από την ατμοσφαιρική έως την τελική τιμή του η πίεση μεταβάλλεται κατά δέκα περίπου τάξεις μεγέθους. Στις *υψηλές πιέσεις*, όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή είναι πολύ μικρότερη από τις διαστάσεις του θαλάμου, η συμπεριφορά του αερίου καθορίζεται από αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων. Οι αλληλεπιδράσεις αυτές έχουν σαν αποτέλεσμα την εμφάνιση δυνάμεων τριβής οι οποίες εξασφαλίζουν καλή επικοινωνία μεταξύ των όλων σημείων του αερίου. Στις *υψηλές πιέσεις* λοιπόν το αέριο συμπεριφέρεται ως *ομογενές ρευστό*. Όταν η πυκνότητα του αερίου ελαττώνεται έτσι ώστε η μέση ελεύθερη διαδρομή να γίνει πολύ μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του θαλάμου, τότε τα μόρια αναπηδούν στα τοιχώματα σαν τις μπάλες του *γαλλικού* μπιλιάρδου και η συμπεριφορά του αερίου καθορίζεται από την τυχαία κίνηση των μορίων καθώς αυτά συγκρούονται με τα τοιχώματα.

Στην περιοχή της *ιζώδους* ροής του αερίου η ροή βελτιώνεται καθώς η πίεση αυξάνει, διότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των μορίων γίνονται εντονότερες και ουσιαστικά τα μόρια *σπρώχνουν* το ένα το άλλο. Αντίσταση στη ροή προκαλούν οι *στρόβιλοι* και η *τριβή* κοντά στα τοιχώματα του αγωγού που μεταφέρει το αέριο. Στην περίπτωση της *ιζώδους ροής*, τόσο το *ιζώδες* όσο και ο *συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας* είναι *ανεξάρτητα της πίεσης*.

Στην περιοχή της *μοριακής* ροής η μέση ελεύθερη διαδρομή γίνεται πολύ μεγαλύτερη από τις διαστάσεις του θαλάμου. Εδώ η ανταλλαγή ορμής γίνεται μεταξύ των μορίων του αερίου και των *τοιχωμάτων*, ενώ οι κρούσεις μεταξύ των μορίων είναι σπάνιες. Η συμπεριφορά του αερίου δεν καθορίζεται από το *ιζώδες* του. Το αέριο ρέει από μια περιοχή υψηλής πίεσης προς μια περιοχή χαμηλότερης πίεσης διότι απλά η *πιθανότητα* διαφυγής ενός μορίου από ένα μοναδιαίο όγκο είναι ανάλογη της αριθμητικής πυκνότητας του αερίου. *Έτσι η μοριακή ροή είναι μια εντελώς στατιστική (πιθανολογική) διαδικασία*. Επιπλέον, επειδή τα μόρια του αερίου δεν παραμένουν συνδεδεμένα με τα τοιχώματα μεγάλο χρονικό διάστημα ώστε να επέλθει θερμική ισορροπία, ο *συντελεστής θερμικής αγωγιμότητας* εξαρτάται τόσο από τη πίεση όσο και από τις συνθήκες που επικρατούν πάνω στις επιφάνειες των τοιχωμάτων.

A2.2 ΡΟΗ ΑΕΡΙΩΝ

A2.2.1 Παράμετροι που προσδιορίζουν τη ροή αερίων

Πριν από την περιγραφή ενός συστήματος κενού είναι απαραίτητο να ορίσουμε τις παραμέτρους που χρησιμοποιούνται από τη *κοινότητα του κενού* για το χαρακτηρισμό της ροής των αερίων.

Η *ταχύτητα άντλησης (S)* μιας οπής ή της διατομής ενός αγωγού ορίζεται σαν ο ρυθμός ροής κάποιου όγκου στο σημείο αυτό:

$$S = \frac{dV}{dt} \quad 6.$$

Οι μονάδες της ταχύτητας άντλησης δίνονται συνήθως σε lit/sec, m³/h αλλά και ft³/min , (cfm κυβικό πόδι ανά λεπτό) όπου 1 CFM ≈ 1,7 m³/h.. Η ικανότητα άντλησης μιας αντλίας δίδεται από την ταχύτητα άντλησης της αντλίας στη είσοδό της :

$$S_N = \frac{dV}{dt} \quad (\text{στην είσοδο}) \quad 7.$$

Ο ρυθμός ροής μάζας σε ένα σύστημα κενού είναι η παροχή που ορίζεται το γινόμενο της ταχύτητας άντλησης επί την πίεση:

$$Q = PS \quad 8.$$

Οι μονάδες της παροχής είναι torr lit/sec ή mbar lit/sec.

Για να προσδιορίσουμε την παροχή πρέπει η πίεση και η ταχύτητα άντλησης να μετρούνται στο ίδιο σημείο, εφόσον αυτές οι δύο ποσότητες διαφέρουν από σημείο σε σημείο.

Αγωγιμότητα (ή αγωγή) C ορίζεται η ικανότητα ενός αγωγού να μεταφέρει αέριο. Ο ορισμός αυτός είναι ανάλογος του νόμου του Ohm για ηλεκτρικά κυκλώματα.. Η παροχή ενός σωλήνα (αγωγού) εξαρτάται από την αγωγιμότητα του και την διαφορά πίεσης μεταξύ των άκρων του. Η “πτώση” πίεσης στα άκρα του σωλήνα δίδεται επομένως από τη σχέση:

$$Q = (P_1 - P_2)C \quad (P_1 > P_2) \quad 9.$$

Παρατηρούμε ότι η αγωγιμότητα και η ταχύτητα άντλησης έχουν τις ίδιες μονάδες μέτρησης.

A2.2.2 Εξισώσεις Δικτύων

Χρησιμοποιώντας μια *ισοδύναμη αγωγιμότητα* ένα πολύπλοκο δίκτυο σωληνώσεων δύναται να απλοποιηθεί όπως γίνεται και στην ανάλυση ηλεκτρικών κυκλωμάτων. Έτσι για συνδέσεις αγωγών σε σειρά έχουμε:

$$\frac{1}{C_{tot}} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \frac{1}{C_3} + \dots = \sum_i \frac{1}{C_i} \quad 10.$$

οπότε η συνολική αγωγιμότητα είναι μικρότερη όλων των επί μέρους αγωγιμοτήτων: και για παράλληλες συνδέσεις έχουμε:

$$C_{tot} = C_1 + C_2 + C_3 + \dots = \sum_i C_i \quad 11.$$

A2.2.3 Η κύρια Εξίσωση (The Master Equation)

Με τη βοήθεια των παραπάνω εξισώσεων των δικτύων, ένα ολόκληρο σύστημα κενού μπορεί να αντικατασταθεί από ένα αγωγό ισοδύναμης αγωγιμότητας ο οποίος οδηγεί από μια πηγή αερίου σε μια αντλία, (σχήμα A2-2). Η ταχύτητα άντλησης του συστήματος είναι:

$$S = \frac{Q}{P_1} \quad 12.$$

ενώ η ταχύτητα άντλησης στη είσοδο της αντλίας είναι:

$$S_p = \frac{Q}{P_2} \quad 13.$$

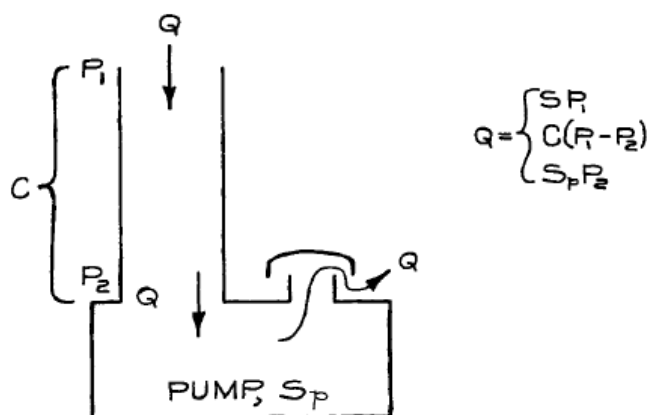
Παρατηρείστε ότι η παροχή παραμένει η ίδια σε κάθε σημείο του συστήματος, αφού υπάρχει μόνο μια πηγή αερίου. Η παροχή του αγωγού εξ' ορισμού είναι:

$$Q = (P_1 - P_2)C \quad 14.$$

Με αντικατάσταση των πιέσεων χρησιμοποιώντας τις προηγούμενες εξισώσεις βρίσκουμε ότι:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_p} + \frac{1}{C} \quad 15.$$

Η εξίσωση αυτή είναι η *κύρια εξίσωση* που συνδέει την ταχύτητα άντλησης του συστήματος με αυτή της αντλίας και τις αγωγιμότητες των σωληνώσεων. Από την εξίσωση αυτή βλέπουμε ότι τόσο η αγωγιμότητα των σωληνώσεων όσο και η ταχύτητα άντλησης της αντλίας είναι *μεγαλύτερες* από την ταχύτητα άντλησης του συστήματος. Σε μια πρακτική κατασκευή όμως οι οικονομικοί λόγοι παίζουν μεγάλη σημασία και συνήθως το κόστος μιας αντλίας είναι πολύ μεγαλύτερο από το κόστος των σωληνώσεων. Όταν λοιπόν σχεδιάζουμε ένα σύστημα κενού, φροντίζουμε η *ισοδύναμη αγωγιμότητα να είναι δύο ή τρεις φορές μεγαλύτερη από την επιθυμητή ταχύτητα άντλησης S* , και έτσι η ταχύτητα άντλησης της αντλίας S_p να χρειάζεται να είναι *ελάχιστα μεγαλύτερη από την S !!*



Σχήμα A2-2 Σχηματική αναπαράσταση ενός συστήματος κενού.

A2.2.4 Εξισώσεις αγωγιμότητας

Στην περίπτωση της ιξώδους ροής η αγωγιμότητα ενός σωλήνα εξαρτάται από την πίεση και το ιξώδες του αερίου που μεταφέρεται. Η αγωγιμότητα για σωλήνες με κυκλική διατομή, απουσία στροβίλων και για αέρα στους 20°C είναι:

$$C = 180 \frac{D^4}{L} \bar{P} \quad (\text{lit sec}^{-1}) \quad 16.$$

όπου D και L είναι η διάμετρος και το μήκος του σωλήνα σε cm, και \bar{P} η μέση πίεση. Η εξίσωση αυτή είναι πολύ χρήσιμη για τον υπολογισμό των διαστάσεων των αγωγών που χρησιμοποιούνται για το προκαταρκτικό στάδιο άντλησης και των αντλιών υποστήριξης (αυτές είναι οι αντλίες που αντλούν τις βασικές αντλίες του συστήματος). Για απλούστευση των υπολογισμών αγνοούμε τη μείωση της αγωγιμότητας του συστήματος η οποία οφείλεται στην ύπαρξη γωνιών, συνδέσεων και διακλαδώσεων υπερεκτιμώντας αντίστοιχα την αγωγιμότητα των αγωγών κατά τον σχεδιασμό του συστήματος.

Στην περιοχή της μοριακής ροής η αγωγιμότητα είναι ανεξάρτητη της πίεσης. Για αέρα στους 20°C η αγωγιμότητα ενός σωλήνα με κυκλική διατομή είναι:

$$C = 12 \frac{D^3}{L} \quad (\text{lit sec}^{-1}) \quad 17.$$

όταν η διάμετρος και το μήκος μετρούνται σε μονάδες cm. Η εξίσωση αυτή χρησιμοποιείται για να υπολογισθούν οι διαστάσεις ενός θαλάμου υψηλού κενού και το μέγεθος του σωλήνα που οδηγεί από το θάλαμο στην αντλία διαχύσεως ή στην αντλία ιόντων (εξηγούμε παρακάτω). Ένα παράδειγμα κακού σχεδιασμού είναι ένας θάλαμος κενού που συνδέεται με μια αντλία 100 lit/sec, διαμέσου ενός σωλήνα με διάμετρο 2,5 cm και μήκος 10 cm. Τότε η ταχύτητα άντλησης του συστήματος:

$$S = (1/100 + 1/19)^{-1} = 16 \text{ lit/sec}$$

που σημαίνει ότι η αντλία *πνίγεται* από το σωλήνα. Επιπλέον, εάν θεωρήσουμε τη πτώση της πίεσης στα άκρα του σωλήνα τότε βρίσκουμε ότι:

$$S P_{\text{είσοδος σωλήνα}} = S_p P_{\text{είσοδος αντλίας}}$$

και συνεπώς:

$$P_{\text{είσοδο σωλήνα}}/P_{\text{είσοδο αντλίας}}=6.$$

Το αποτέλεσμα αυτό δείχνει καθαρά τη σημασία που έχει η σωστή τοποθέτηση του μετρητή της πίεσης, διότι στην έξοδο του σωλήνα θα βλέπαμε 6 φορές μικρότερη πίεση από ότι στην είσοδο. Για μοριακή ροή, η αγωγιμότητα μιας οπής για κάποιο αέριο με μοριακό βάρος M είναι:

$$C = 3,7 \left(\frac{T}{M} \right)^{\frac{1}{2}} A \text{ (lit sec}^{-1}\text{)} \quad 18.$$

όπου A είναι το εμβαδόν της οπής σε cm^2 .

Στη μεταβατική περιοχή ροής (μεταξύ της ιξώδους και της μοριακής ροής) η μέση ελεύθερη διαδρομή ταυτίζεται σχεδόν με τις διαστάσεις του θαλάμου. Η μαθηματική περιγραφή αυτής της ροής είναι πολύ δύσκολη, και γι' αυτό χρησιμοποιούνται κατά προσέγγιση οι εξισώσεις μοριακής ροής.

A2.2.5 Η χρονική πτώση της πίεσης

Ο χρόνος που απαιτείται για την άντληση ενός θαλάμου με όγκο V , από μια αρχική πίεση P_0 σε πίεση P είναι:

$$t = 2,3 \frac{V}{S} \ln \frac{P_0}{P} \quad 19.$$

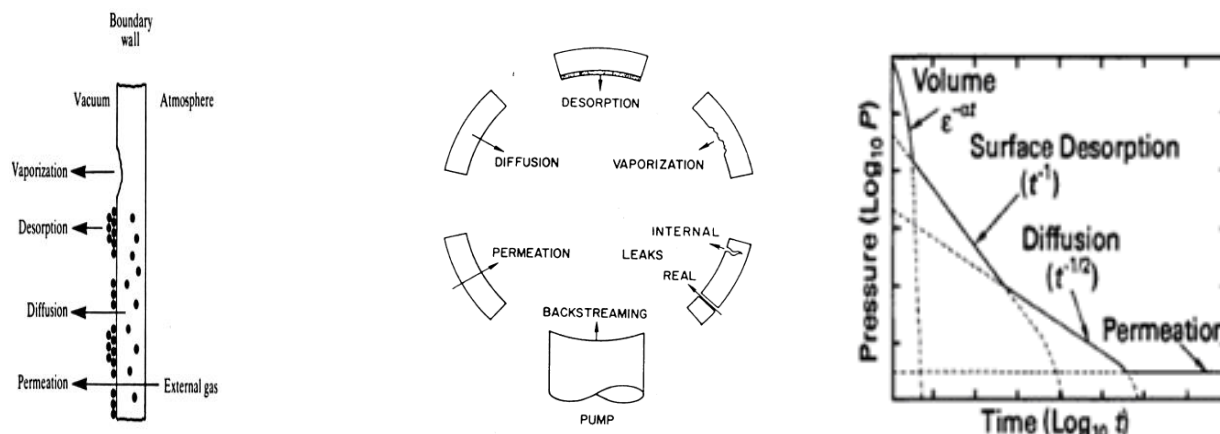
υποθέτοντας ότι η ταχύτητα άντλησης του συστήματος παραμένει σταθερή και δεν εισάγεται επιπλέον αέριο στο θάλαμο. Ένας τυπικός θάλαμος υψηλού κενού, αντλείται προκαταρκτικά έως τη πίεση 5×10^{-2} mbar μέσω μιας μηχανικής αντλίας, ενώ κατόπιν σε χαμηλότερες πιέσεις από μια αντλία διαχύσεως ή κάποια άλλη που λειτουργεί κατ' εξοχήν στη περιοχή της μοριακής ροής. Έτσι ο χρόνος για τη πτώση της πίεσης υπολογίζεται ξεχωριστά για τα δύο στάδια. Ο αριθμητικός συντελεστής 2,3 εξαρτάται στην πραγματικότητα από την περιοχή των πιέσεων.

A2.2.6 Απαέρωση

Ο ρυθμός άντλησης ενός θαλάμου σε πίεση κάτω από 10^{-6} mbar δεν εξαρτάται πλέον από την ταχύτητα άντλησης του συστήματος αλλά από το ρυθμό εκρόφησης μορίων των τοιχωμάτων. Για το ανοξειδωτο ατσάλι ο ρυθμός αυτός *εξαέρωσης* είναι 10^{-7} torr lit $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ μετά από άντληση μιας ώρας, ενώ μειώνεται στο 10^{-8} torr lit. $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$, έπειτα από μια ημέρα. Ο ρυθμός εξαέρωσης των μεταλλικών επιφανειών ελαττώνεται σημαντικά εάν αυτές θερμανθούν "ψηθούν"- bakeout-διότι επιταχύνεται η διαδικασία εκρόφησης των μορίων. Πλαστικά και πολυμερή έχουν πολύ μεγαλύτερους ρυθμούς εξαέρωσης και αποφεύγονται σε εφαρμογές πολύ υψηλού κενού (πιέσεις κάτω των 10^{-7} mbar).

Για παράδειγμα ας θεωρήσουμε ένα θάλαμο κυλινδρικού σχήματος από ανοξειδωτο ατσάλι διαμέτρου 30 cm και ύψους 30 cm, τον οποίο θέλουμε να διατηρήσουμε σε πίεση 10^{-7} torr. Από το ρυθμό εξαέρωσης 10^{-8} torr lit $\text{sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$ συμπεραίνουμε ότι απαιτείται ταχύτητα άντλησης τουλάχιστον $0,1 \text{ lit sec}^{-1} \text{cm}^{-2}$. Το εμβαδόν του θαλάμου είναι περίπου 4000cm^2 και επομένως απαιτείται ταχύτητα άντλησης τουλάχιστον 400 lit/sec.

Οι διαδικασίες που συμβαίνουν κατά την εκκένωση ενός θαλάμου κενού είναι συνοπτικά οι εξής



Σχήμα Α2-3 α) Κύριες πηγές αερίου σε ένα θάλαμο κενού

Σχήμα Α2.2.4 ε) Μεταβολή της πίεσης σε σχέση με το χρόνο για μια διαδικασία εκκένωσης θαλάμου

- α) Εκκένωση μάζας αερίου (volume gas)
- β) Επιφανειακή εκρόφηση ή αποπροσρόφηση (desorption)
- γ) Εξάτμιση (vaporisation)
- δ) Διάχυση (diffusion)
- ε) Διαπίδυση (permeation)
- στ) Εικονικές ή πραγματικές ρωγμές (leaks)
- ζ) Επιστροφή από την αντλία (backstreaming)

Διευκρινίζουμε τις διαδικασίες που αναφέραμε:

Εκρόφηση (desorption): Είναι η απελευθέρωση αερίων ή ατμών που έχουν προσροφηθεί από ένα υλικό. Διακρίνεται σε *outgassing* όταν η εκρόφηση των αερίων από το υλικό είναι αυθόρμητη, και *degassing* όταν η εκρόφηση είναι ηθελημένη (υποβοηθούμενη, π.χ. με χρήση θέρμανσης).

Η αντίστροφη διαδικασία, η πρόσληψη αερίων ή ατμών από ένα στερεό ή υγρό είναι γνωστή ως *ρόφηση (sorption)*. Διακρίνεται σε *προσρόφηση (adsorption)*, όταν τα αέρια ή οι ατμοί παραμένουν στην επιφάνεια του στερεού ή του υγρού, και σε *απορρόφηση (absorption)* όταν τα αέρια διαχέονται μέσα στην κύρια μάζα του υλικού. Επίσης σε *φυσική προσρόφηση (physisorption)*, όταν οφείλεται σε φυσικές δυνάμεις και δεν υφίστανται μόνιμοι χημικοί δεσμοί, και σε *χημική προσρόφηση (chemisorption)*.

Τα προσροφημένα αέρια και οι ατμοί που δεν έχουν ισχυρούς δεσμούς με τις επιφάνειες μπορούν να απελευθερωθούν πίσω στον αέριο χώρο και να αντικατασταθούν από άλλα αέρια. Ο χρόνος παραμονής τους στις επιφάνειες είναι συνήθως μικρός και μειώνεται ακόμη περισσότερο με αύξηση της θερμοκρασίας, δηλ. η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την εκρόφηση των προσροφημένων αερίων. Τα απορροφημένα αέρια πρέπει πρώτα να διαχυθούν από το κύριο σώμα των υλικών στην επιφάνειά τους, και από εκεί να απελευθερωθούν προς τον αέριο χώρο. Και σ' αυτή την περίπτωση η αύξηση της θερμοκρασίας επιταχύνει την εκρόφηση. Στα συστήματα υψηλού και υπερ-υψηλού κενού, οι χρόνοι άντλησης καθορίζονται κυρίως από την εκρόφηση, καθώς και από άλλους παράγοντες όπως η διείσδυση (permeation).

Διάχυση: Είναι η διαδικασία κατά την οποία σωματίδια (άτομα ή μόρια) κινούνται διαμέσου ενός στερεού, υγρού ή αερίου. Παραδείγματα αερίων διαχεόμενων από τα τοιχώματα ενός θαλάμου εναπόθεσης είναι υδρογόνο από αλουμίνιο και σίδηρο, καθώς και μονοξείδιο και διοξείδιο του άνθρακα από κοινό χάλυβα. Η διάχυση είναι πολύ πιο αργή διαδικασία από την εκρόφηση. Ο ρυθμός μεταφοράς μέσω της κύριας μάζας των υλικών προς την επιφάνεια ορίζει τον ρυθμό απελευθέρωσης μέσα στο κενό.

Διείσδυση (permeation): Εκτός από την εκρόφηση, η διείσδυση των αερίων μέσα από τα τοιχώματα και τα υλικά φραγής επηρεάζει τα συστήματα υψηλού και υπερ-υψηλού κενού. Ένα παράδειγμα είναι η

διείσδυση του ηλίου μέσα από γυάλινα και ελαστομερή υλικά φραγής. Η διείσδυση περιλαμβάνει διάφορα στάδια, απλοποιημένα ως εξής:

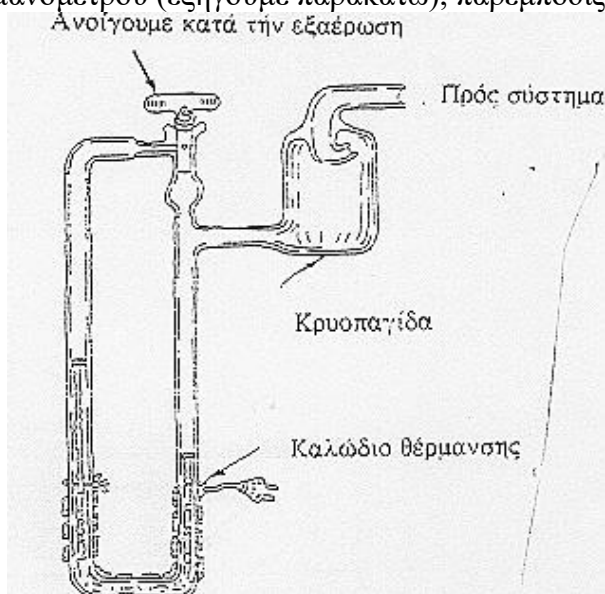
- Πρόσκρουση των ατόμων ή των μορίων των αερίων στην εξωτερική επιφάνεια
 - Προσρόφηση
 - Μετακίνηση των αερίων από την κορεσμένη εξωτερική επιφάνεια μέσα στο υλικό του τοιχώματος λόγω διαφοράς συγκέντρωσης
 - Μεταφορά του αερίου στην εσωτερική επιφάνεια του τοιχώματος
 - Εκρόφηση του αερίου από την εσωτερική επιφάνεια στο περιβάλλον κενού
- Η διείσδυση είναι συνάρτηση της θερμοκρασίας, του τύπου του αερίου και της δομής του υλικού.

A2.3 ΜΕΤΡΗΤΕΣ ΠΙΕΣΕΩΣ

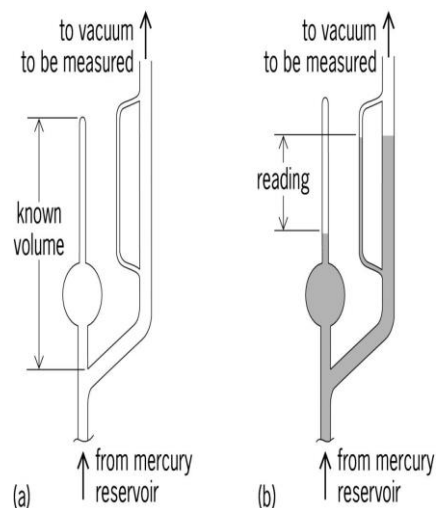
Επειδή οι διαφορές στην πίεση μεταξύ των διαφόρων σημείων ενός συστήματος κενού μεταβάλλονται κατά πολλές τάξεις μεγέθους κατά τη διάρκεια της εκκένωσης, πρακτικά είναι αδύνατον να χρησιμοποιηθεί ένα μόνο όργανο μέτρησης που να έχει την ίδια ευαισθησία σε όλο το πεδίο τιμών της πίεσης.

A2.3.1 Μηχανικοί μετρητές

Υδροστατικοί μετρητές όπως είναι το μανόμετρο λαδιού ή υδράργυρου, αποτελούν τις απλούστερες μορφές μετρητών. Για πιέσεις μέχρι 1 torr (1,3 mbar) χρησιμοποιούνται μανόμετρα υδραργύρου σχήματος U κλειστά από το ένα άκρο. Μανόμετρα λαδιού μπορούν να χρησιμοποιηθούν εναλλακτικά, για μέτρηση πιέσεων μέχρι και 0.1 torr, λόγω της χαμηλότερης πυκνότητας του λαδιού σε σχέση με τον Hg. Ένα μανόμετρο αυτού του τύπου αναπαριστάται στο σχήμα A2.3. Ένα από τα μειονεκτήματα των μανόμετρων αυτών είναι η μόλυνση του συστήματος κενού με Hg ή λάδια. Η παρεμβολή κρυοπαγίδας μεταξύ του θαλάμου και του μανόμετρου (εξηγούμε παρακάτω), παρεμποδίζει τη διαφυγή του λαδιού ή του Hg.



Σχήμα A2-3: Μανόμετρο λαδιού. Η παγίδα έχει σαν σκοπό να εμποδίσει το λάδι να φτάσει στο σύστημα κενού.



Σχήμα A2-4: Μετρητής McLeod

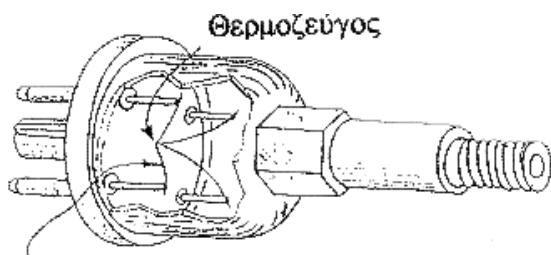
Ο μετρητής *McLeod* (σχ. A2-4) είναι πιο περίπλοκος υδροστατικός μετρητής με πολύ μεγαλύτερη ευαισθησία από τους μετρητές τύπου U. Η αρχή λειτουργίας του βασίζεται στη συμπίεση ενός παγιδευμένου δείγματος αερίου (συμπύεση 1000:1), που επιτυγχάνεται με την εκτόπιση του αερίου από τον Hg. Η πίεση του αερίου μετρείται με ένα μανόμετρο Hg ενώ η αρχική πίεση υπολογίζεται από τους νόμους των αερίων. Είναι προφανές ότι ο μετρητής *McLeod* δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί για αέρια που υγροποιούνται στις συνθήκες συμπίεσης. Ο μετρητής *McLeod* μπορεί να μετρήσει πιέσεις μέχρι και 10^{-4} torr εάν χρησιμοποιηθεί προσεκτικά. Τα όρια πιέσεων του μετρητή αυτού περιορίζονται από τη γεωμετρία της κατασκευής του και είναι περίπου τέσσερις τάξεις μεγέθους.

Μια άλλη σειρά μηχανικών μετρητών βασίζεται στις ελαστικές ικανότητες των μεταλλικών ελασμάτων. Μια λεπτή μεταλλική μεμβράνη αποτελεί και ένα τμήμα του τοιχώματος του θαλάμου του κενού. Καθώς λοιπόν μεταβάλλεται η πίεση στο θάλαμο κενού, η επιφάνεια του ελάσματος παραμορφώνεται και την παραμόρφωση αυτή παρακολουθεί μια βελόνα προσαρμοσμένη πάνω στο έλασμα. Σε ορισμένες περιπτώσεις το μεταλλικό έλασμα αποτελεί μια από τις πλευρές ενός πυκνωτή. Η μεταβολή στην απόσταση μεταξύ των πλευρών του πυκνωτή λόγω της μεταβολής της πίεσης προκαλεί και μεταβολή στη χωρητικότητα του πυκνωτή την οποία παρακολουθούμε.

A2.3.2 Μετρητές θερμικής αγωγιμότητας

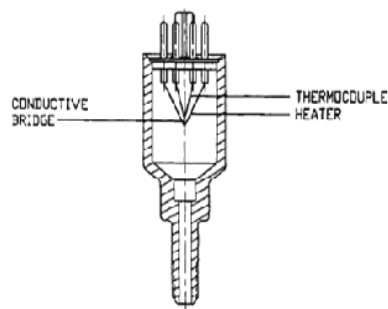
Η θερμική αγωγιμότητα ενός αερίου μειώνεται με την πίεση, από κάποια σταθερή τιμή για πιέσεις πάνω από 1 torr, στο μηδέν για πίεση κάτω από τα 10^{-3} torr. Στη μεταβολή αυτή της θερμικής αγωγιμότητας στηρίζονται οι μετρητές *Pirani* και *θερμοζεύγους*. Ένα λεπτό σύρμα (νήμα) θερμαίνεται από τη διέλευση σταθερού ρεύματος. Η θερμοκρασία του σύρματος εξαρτάται από το ρυθμό με τον οποίο χάνεται (μεταφέρεται) θερμότητα προς τα γειτονικά μόρια του αερίου. Στη περίπτωση του *θερμοζεύγους* η θερμοκρασία μετρείται από την μεταβολή του δυναμικού στις άκρες του θερμοζεύγους που είναι σε επαφή με το σύρμα (σχ. A2.5). Στο μετρητή τύπου *Pirani* η μεταβολή της θερμοκρασίας προκαλεί μεταβολή στην αντίσταση του σύρματος την οποία και παρακολουθούμε με τη βοήθεια μιας γέφυρας.

Η πίεση που δείχνουν και οι δύο αυτοί μετρητές θερμικής αγωγιμότητας εξαρτάται από τη σύσταση του αερίου. Συνήθως οι μετρητές έρχονται βαθμονομημένοι (calibrate) από τον κατασκευαστή τους με βάση τον αέρα, που σημαίνει ότι στις περιπτώσεις που εκκενώνεται κάποιο άλλο αέριο, χρειάζεται νέα βαθμονόμηση. Για το λόγο αυτό και οι μετρητές αυτού του τύπου σπανίως ξεπερνούν σε ακρίβεια μέτρησης το 50 %, και έτσι χρησιμοποιούνται για “χοντρικές” μετρήσεις πίεσης στις γραμμές προκαταρκτικού κενού (foreline) της διάταξης υψηλού κενού για να διαπιστωθεί εάν η πίεση είναι επαρκώς χαμηλή ώστε η αντλία υψηλού κενού να τεθεί σε λειτουργία. Τα πλεονεκτήματα αυτών των μετρητών είναι φυσικά η σχετικά χαμηλή τιμή τους, η ευκολία χρήσης και η αντοχή τους.



Σύρμα που θερμαίνεται

Σχήμα A2.5: Μετρητής θερμοζεύγους



Thermocouple Gauge

A2.3.3. Μετρητές Ιονισμού

Στην περιοχή της μοριακής ροής ο συνηθέστερος τρόπος για τη μέτρηση της πίεσης είναι ο μετρητής ιονισμού. Οι μετρητές αυτού του τύπου μετρούν το ρεύμα των κατιόντων που παράγεται από τον ιονισμό των μορίων του αερίου, ο οποίος προκαλείται από βομβαρδισμό ηλεκτρονίων. Το ρεύμα που μετρείται είναι συνάρτηση της πίεσης. Οι διάφοροι τύποι μετρητών ιονισμού διαφέρουν ουσιαστικά μόνο στο τρόπο με τον οποίο παράγονται τα ηλεκτρόνια που προκαλούν τον ιονισμό. Η πιο διαδεδομένη μορφή μετρητών ιονισμού, είναι ο μετρητής *Bayard- Alpert* που βασίζεται στη θερμοϊονική παραγωγή ηλεκτρονίων από μια πυρακτωμένη κάθοδο (σχ. A2.6). Τα ηλεκτρόνια από την κάθοδο επιταχύνονται μέσω του αερίου, προς ένα πλέγμα που διατηρείται σε θετικό δυναμικό. Τα ιόντα που παράγονται συλλέγονται από ένα κεντρικό καλώδιο και το ρεύμα μετρείται από ένα πολύ ευαίσθητο ηλεκτρόμετρο. Τα όρια των τιμών της πίεσης για τους μετρητές ιονισμού, βρίσκονται μεταξύ 10^{-3} και 10^{-10} torr. Αν και το ρεύμα που μετρά το ηλεκτρόμετρο είναι ανάλογο της πίεσης το ρεύμα των ιόντων που παράγεται εξαρτάται από την απόδοση της διαδικασίας του ιονισμού. Συνήθως οι μετρητές είναι βαθμονομημένοι με βάση τον αέρα. Για άλλα αέρια πρέπει η ένδειξη του οργάνου να πολλαπλασιαστεί με ένα συντελεστή ευαισθησίας (βλέπε πίνακα A2.2).

Άλλοι τύποι μετρητών ιονισμού είναι οι μετρητές ψυχρής ανόδου (cold anode), ο μετρητής *ψυχρής καθόδου* (Penning) και το *Alphatron*. Στο μετρητή Penning μια μαγνητικά περιορισμένη εκκένωση δημιουργείται μεταξύ δύο ηλεκτροδίων σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια μετρείται το ρεύμα των ιόντων από τον ιονισμό των μορίων που βρίσκονται μεταξύ των ηλεκτροδίων. Οι μετρητές αυτοί λειτουργούν μεταξύ των πιέσεων 10^{-3} και 10^{-6} torr. Στη

περίπτωση του Alphatron τα ηλεκτρόνια που προκαλούν τον ιονισμό παράγονται από μια πηγή Ραδίου. Ο μετρητής Alphatron λειτουργεί μεταξύ ατμοσφαιρικής πίεσης και 10^{-3} torr.

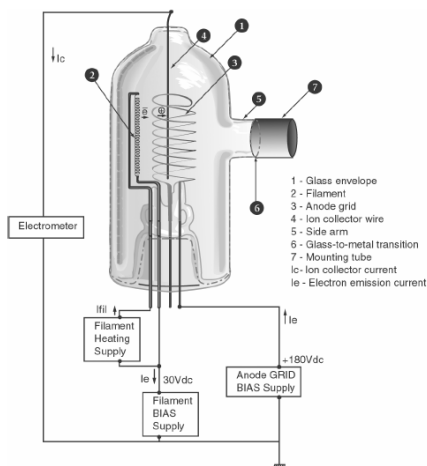


Figure A-1. Typical Bayard-Alpert configuration (glass-tubulated design)

Table 5.1 Approximate Relative Sensitivity of Bayard-Alpert Gauge Tubes to Different Gases*

Gas	Relative Sensitivity
H ₂	0.42-0.53
He	0.18
H ₂ O	0.9
Ne	0.25
N ₂	1.00
CO	1.05-1.1
O ₂	0.8-0.9
Ar	1.2
Hg	3.5
Acetone	5

Source: Adapted with permission from *J. Vac. Sci. Technol.*, 8, p 661, T. A. Flaim and P. D. Owenby. Copyright 1971, The American Vacuum Society.
* The pressure of any gas is found by dividing the gauge reading by the relative sensitivity.

Σχήμα A2.6: Μετρητής ιονισμού τύπου Bayard-Alpert

Πίνακας A2.2: Συντελεστές ευαισθησίας μετρητών ιονισμού για διάφορα αέρια

A2.4 ANTAIEΣ KENOY

Η γενική αρχή λειτουργίας μιας αντλίας κενού είναι είτε η μεταφορά αερίου είτε η παγίδευση αερίου. Οι αντλίες μεταφοράς απομακρύνουν τα αέρια μόρια από τον θάλαμο στην ατμόσφαιρα. Οι αντλίες παγίδευσης αερίων προκαλούν συμπύκνωση η χημική παγίδευση μορίων του αερίου σε κατάλληλες επιφάνειες που βρίσκονται στον προς άντληση θάλαμο. Αντιπροσωπευτικά παραδείγματα είναι τα εξής: Αντλίες μεταφοράς αερίου: περιστροφικές μηχανικές αντλίες, αντλίες διάχυσης, στροβιλομοριακές (turbo). Αντλίες παγίδευσης αερίου: προσρόφησης, ιοντικές sputter-ion ή κρυοαντλίες. Από αυτές υψηλού κενού είναι οι αντλίες διάχυσης, οι turbo, οι ιοντικές και οι κρυοαντλίες.

Οι αντλίες κενού όπως οι μετρητές του κενού λειτουργούν σε περιορισμένο πεδίο πιέσεων. Μια αντλία που λειτουργεί στη περιοχή της ξέωδους ροής δε λειτουργεί γενικά στην περιοχή της μοριακής ροής και αντιστρόφως. Το εύρος τιμών της πίεσης για το οποίο μπορεί να χρησιμοποιηθεί μια αντλία, περιορίζεται από την τάση ατμών των υλικών κατασκευής της αλλά και από τα ενεργά ρευστά της.

A2.4.1 Μηχανικές αντλίες

1. Περιστροφικές αντλίες λαδιού

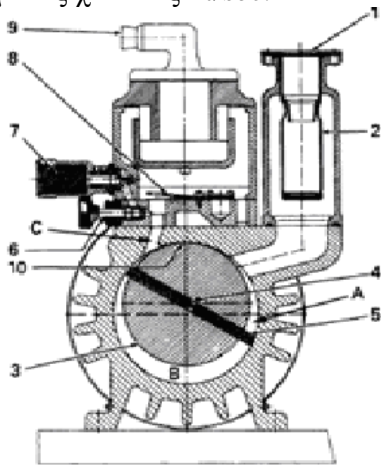
Η πιο συνηθισμένη αντλία για την επίτευξη πιέσεων τάξεως των μερικών mtorr, είναι η περιστροφική αντλία με στεγανοποίηση λαδιού (σχ. A2.7). Στις αντλίες αυτής της μορφής ένας εκκεντρος στρόφαλος (ρότορας) περιστρέφεται στο εσωτερικό ενός κυλίνδρου (στάτορ). Το εσωτερικό της αντλίας διαιρείται σε δύο τμήματα από δύο σύρτες που συνδέονται με το στρόφαλο με ελατήρια έτσι ώστε να πιέζουν στεγανά το εσωτερικό τοίχωμα του κυλίνδρου. Αέριο από την εισαγωγή της αντλίας εισέρχεται στο ένα από τα δύο διαμερίσματα, συμπιέζεται και εξαναγκάζεται να εξέλθει προς την έξοδο της αντλίας μέσω μιας βαλβίδας μονόδρομης διάβασης. Το λάδι των αντλιών αυτών χρησιμεύει στη στεγανοποίηση μεταξύ συρτών και του στάτορα, ενώ ταυτόχρονα λειτουργεί και σαν λιπαντικό. Τα λάδια αυτά έχουν ειδικές προδιαγραφές αφού από αυτά έχουν αφαιρεθεί τα συστατικά με χαμηλές τάσεις ατμών. Πολλές περιστροφικές αντλίες έχουν δύο θαλάμους συμπίεσης (αντλίες δύο σταδίων) που λειτουργούν σε σειρά. Σε περιπτώσεις όπου τα αέρια που αντλούνται έχουν χαμηλές τάσεις ατμών, προκειμένου να αποφευχθεί η υγροποίηση τους στο εσωτερικό του στάτορα της αντλίας, μια ρυθμιστική βαλβίδα πίεσης (ballast) εισάγει αέρα λίγο πριν το στάδιο της συμπίεσης αναγκάζοντας έτσι τη βαλβίδα της εξόδου να ανοίξει, πριν η πίεση του αερίου αυξηθεί στο κρίσιμο σημείο της υγροποίησης.

Οι περιστροφικές αντλίες λειτουργούν αξιόπιστα για πολλά χρόνια, εφόσον τα εσωτερικά τους τοιχώματα διατηρηθούν καθαρά άνευ οξείδωσης, και το λάδι διατηρήσει τις λιπαντικές του ιδιότητες. *Συνιστάται οι αντλίες αυτές να λειτουργούν συνέχεια, έτσι ώστε το λάδι να διατηρείται ζεστό και στεγνό!!* Εάν η τελική πίεση που επιτυγχάνεται είναι αυξημένη περισσότερο από το σύνθηες τούτο είναι ένδειξη μόλυνσης του λαδιού από κάποιο πτητικό υλικό. Το βρώμικο λάδι πρέπει να αντικατασταθεί όσο η αντλία είναι ακόμη ζεστή.

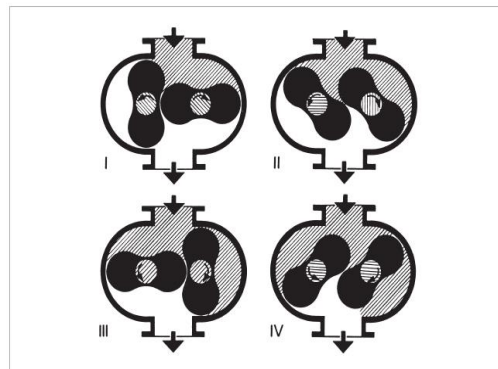
Περιστροφικές αντλίες αυτού του τύπου διατίθενται με ταχύτητες άντλησης από 1 έως και 500 lit/sec. Η αντλίες ενός-σταδίου επιτυγχάνουν πιέσεις έως και 50 mtorr ενώ οι αντλίες δύο-σταδίων κατεβαίνουν μέχρις και 5 mtorr. Η έξοδος των περιστροφικών αντλιών λαδιού περιέχει μικρές σταγόνες λαδιού, βλαβερές για την αναπνοή, έτσι πρέπει να χρησιμοποιούνται φίλτρα στην έξοδο της και να απομακρύνονται τα αέρια της εξόδου μέσω πλαστικού σωλήνα σε απαγωγό.

2. Αντλία Roots

Για την επίτευξη ταχυτήτων άντλησης μεταξύ 10 και 10^2 torr, χρησιμοποιούμε αντλίες *roots* σε σειρά με τις περιστροφικές. Όπως φαίνεται και στο σχ. A2.8 οι αντλίες αυτές αποτελούνται από δύο ρότωρες που περιστρέφονται κατ'αντίθετη φορά πάνω σε δύο παράλληλους άξονες. Οι ταχύτητες περιστροφής φτάνουν και τις 3000 rpm στροφές ανά λεπτό. Οι ανοχές στις αποστάσεις μεταξύ των ροτάρων μεταξύ των πτερυγίων, καθώς και του εσωτερικού του θαλάμου περιστροφής είναι της τάξεως δέκατων του χιλιοστού. Η παρουσία περιστροφικής αντλίας σε σειρά απαιτείται (δηλ. η αντλία ξεριζώματος τοποθετείται μεταξύ της περιστροφικής και του σημείου που θέλουμε να αντλήσουμε) εφ'όσον η αντλία roots έχει περιορισμένη στεγανότητα στην περιοχή των υψηλών πιέσεων αφού δεν περιέχει λάδια. Η αντλία ξεριζώματος προσφέρει συντελεστή συμπίεσης περίπου 10:1 μεταξύ εισόδου και εξόδου και επομένως η ταχύτητα άντλησης της αντλίας υποστήριξης μπορεί να είναι μικρότερη της. Το εύρος της ταχύτητας άντλησης μιας roots κυμαίνεται από ορισμένες εκατοντάδες έως και ορισμένες χιλιάδες lit/sec.



Σχήμα A2-7: Μηχανική περιστροφική αντλία λαδιού.



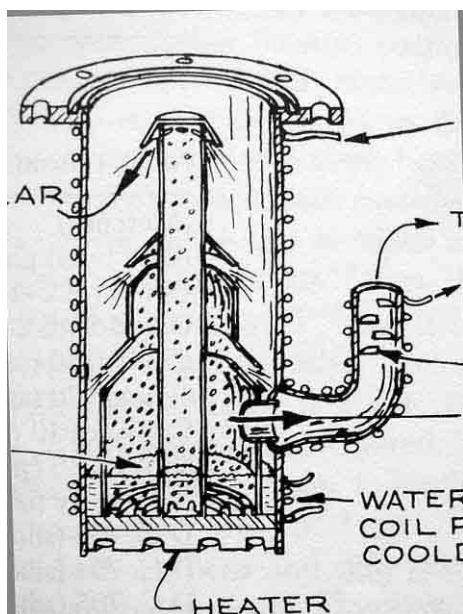
Σχήμα A2-8: Αντλία roots

(3) Στροβιλομοριακές (*turbomolecular*) αντλίες

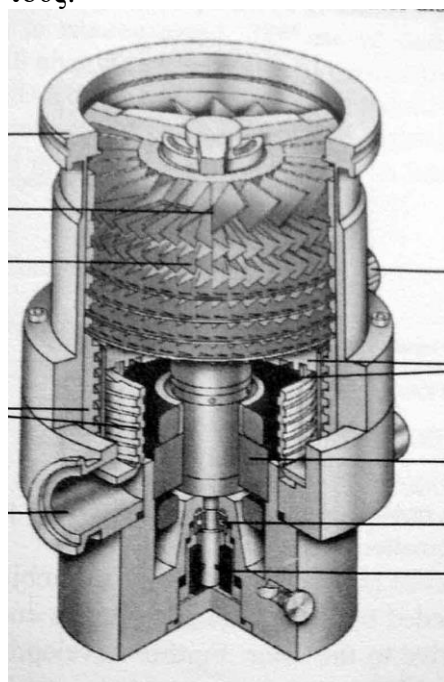
Είναι οι μόνες μηχανικές αντλίες που λειτουργούν στη περιοχή μοριακής ροής. Οι αντλίες αυτές είναι τουρμπίνες (στροβιλοκινητήρες) που στρέφονται με ταχύτητες μεγαλύτερες από 20.000 στροφές το λεπτό. Οι ταχύτητες των πτερυγίων πλησιάζουν της ταχύτητες των μορίων!! Τα πτερύγια του στροφέα είναι λοξά, έτσι ώστε όταν ένα μόριο προσκρούσει πάνω στο πτερύγιο, η ορμή να μεταφέρεται κυρίως προς την κατεύθυνση εξόδου της αντλίας (σχ. A2.9). Η ταχύτητα άντλησης αυτών των αντλιών δεν διαφέρει σημαντικά μεταξύ αερίων, αλλά ο συντελεστής συμπίεσης (σχέση πίεσης εξόδου-εισόδου) είναι εξαρτάται έντονα από τη φύση του αερίου. Ο λογάριθμος του συντελεστή συμπίεσης είναι κατά προσέγγιση ανάλογος της τετραγωνικής ρίζας του μοριακού βάρους, που σημαίνει ότι τα ελαφριά αέρια όπως το He και το

H_2 θα έχουν χαμηλότερο συντελεστή. Για τον αέρα ο συντελεστής είναι περίπου 10^9 . Έτσι προκειμένου να επιτευχθούν πιέσεις κάτω από 10^{-6} torr θα πρέπει η στροβιλομοριακή αντλία να υποστηρίζεται (όπως και η αντλία ξεριζώματος) από μια άλλη μηχανική αντλία, που θα μπορεί να κατεβάσει την πίεση στη έξοδο της τουρμπίνας στα 10^{-3} torr. Συνήθως χρησιμοποιούμε περιστροφικές αντλίες οι οποίες μπορούν και εκτελούν και την προκαταρκτική άντληση του συστήματος μέσα από τη τουρμπίνα.

Οι υψηλές στροφές στις οποίες λειτουργούν οι turbo-μοριακές αντλίες απαιτούν ζυγοσταθμίσεις ακριβείας και τέλεια λίπανση των ρουλεμάν του άξονα περιστροφής. Πρόσφατες εξελίξεις αποτελούν τα κεραμικά ρουλεμάν που δεν απαιτούν λίπανση καθώς και οι μαγνητικά αιωρούμενες αντλίες όπου δεν υπάρχουν ρουλεμάν. Τα πλεονεκτήματα των βελτιώσεων αυτών είναι η κατάργηση συντήρησης των αντλιών και η δυνατότητα τοποθέτησης της αντλίας σε οποιαδήποτε κατεύθυνση. Συνιστάται η κάθετη κατεύθυνση με αναποδογυρισμένη την αντλία, έτσι ώστε σκόνες και λοιπά σωματίδια να μην κατακαθίζουν στα πτερύγια και στην περιοχή του στροφέα της αντλίας. Στις παλαιότερες εκδόσεις με λίπανση λαδιών, μόνο η κάθετη-όρθια θέση επιτρεπόταν για τη λειτουργία της αντλίας. Το μεγαλύτερο μειονέκτημα των turbo-μοριακών αντλιών είναι το κόστος τους.



Σχήμα 2.9 Τομή μιας αντλίας διάχυσης λαδιού



Σχήμα 2.10 Τομή μιας στροβιλομοριακής αντλίας

A2.4.2 Αντλίες διαχύσεως ατμών

Σε μία αντλία διαχύσεως (Α.Δ.) η διαδικασία μεταφοράς των μορίων του αερίου από την είσοδο της αντλίας προς την έξοδο, γίνεται από ένα κατευθυνόμενο ρεύμα ατμών λαδιού ή Hg. Το ενεργό υγρό εξατμίζεται μέσα σε έναν ηλεκτρικά θερμαινόμενο θερμαντήρα που βρίσκεται στη βάση της αντλίας όπως φαίνεται στο σχήμα A2.11. Ο ατμός στη συνέχεια κατευθύνεται μέσω ενός πύργου, που βρίσκεται πάνω από το θερμαντήρα, προς ορισμένα ακροφύσια από τα οποία οι ατμοί εκρέουν με διεύθυνση προς τα κάτω και προς τα τοιχώματα της αντλίας. Τα τοιχώματα της αντλίας ψύχονται από νερό που κυκλοφορεί στο εξωτερικό της και κατά συνέπεια οι ατμοί υγροποιούνται γρήγορα, πριν προλάβει η κίνηση των μορίων τους να αλλοιωθεί λόγω αλεπάλληλων συγκρούσεων με τα μόρια του αερίου. Το υγροποιημένο λάδι, τρέχει κατά μήκος των τοιχωμάτων προς το θερμαντήρα και η διαδικασία αυτή επαναλαμβάνεται.

Όπως δείχνει και η γραφική παράσταση της ταχύτητας άντλησης του σχ. A2.10, η αντλία διαχύσεως παύει να λειτουργεί όταν η πίεση στην είσοδο της αντλίας φτάσει στο σημείο εκείνο

όπου η μέση ελεύθερη διαδρομή των μορίων του αερίου είναι μικρότερη από τις διαστάσεις της αντλίας και συγκεκριμένα της απόστασης μεταξύ του πύργου και των τοιχωμάτων της. Τούτο συμβαίνει επειδή η συνιστώσα της ορμής που οδηγεί τα μόρια του αερίου προς την έξοδο αναιρείται από τις αλληπάλληλες κρούσεις μεταξύ των μορίων και επομένως η κατευθυνόμενη κίνηση των μορίων του αερίου χάνεται και πολλές φορές ξεκινάει και μια *διάχυση* των μορίων του λαδιού της αντλίας προς το θάλαμο του κενού (η αντλία “βήχει”). Συνήθως η διαδικασία της άντλησης με τις Α.Δ. ξεκινά όταν η πίεση του θαλάμου πέσει κάτω από τα 50 ή 100 mtorr. Επιπλέον, οι πιέσεις στην έξοδο της αντλίας δεν πρέπει να ξεπερνούν τα 300 mtorr, και τούτο σημαίνει ότι η έξοδος της Α.Δ. πρέπει να αντλείται από κάποια μηχανική δηλαδή απαιτείται κι εδώ αντλία υποστήριξης. Αν και η ταχύτητα άντλησης της Α.Δ. δεν εξαρτάται από την πίεση της εξόδου της, όταν αυτή ξεπεράσει τα επιτρεπτά όρια που προαναφέραμε η αντλία και πάλι θα αρχίσει να *βήχει* με κίνδυνο τα λάδια να πεταχτούν προς το θάλαμο του κενού.

Τα λάδια που χρησιμοποιούνται στις Α.Δ. είναι υδρογονάνθρακες ή σιλικόνες με ελάχιστη τάση ατμών. Χρειάζεται προσοχή διότι οι υδρογονάνθρακες διασπώνται και εφ' όσον έρθουν σε επαφή με τον αέρα ενώ τα λάδια είναι ζεστά παίρνουν φωτιά. Τα λάδια από σιλικόνη από την άλλη πλευρά είναι πιο ανθεκτικά αλλά χειρότερα λιπαντικά. Η μικρότερη πίεση που μπορεί να επιτευχθεί με τις Α.Δ. εξαρτάται από τα χαρακτηριστικά του ενεργού λαδιού της, και συνήθως είναι της τάξης των 10⁻⁷ mbar. Το μεγαλύτερο πλεονέκτημα των ΑΔ είναι οι τεράστιες ταχύτητες άντλησης που προσφέρουν (μέχρι και 30.000 lit/sec) και το σχετικά χαμηλό κόστος τους. Χρειάζεται όμως προσοχή ώστε τα λάδια να μην μολύνουν το θάλαμο του κενού και γι' αυτό το λόγο συχνά χρησιμοποιούνται παγίδες μεταξύ της εισόδου της αντλίας και του θαλάμου που αντλούν (βλέπε παρακάτω).

A2.4.3 Αντλίες προσρόφησης, αντλίες εξάχνωσης τιτανίου (gettering), κρυοαντλίες και αντλίες ιόντων.

Μια μεγάλη κατηγορία αντλιών βασίζεται σε χημικούς ή φυσικούς τρόπους δέσμευσης ή παγίδευσης των μορίων του αερίου μέσα σε ένα στερεό ή πάνω σε κάποια επιφάνεια. Τα πλεονεκτήματα των αντλιών αυτών είναι ότι, αφενός μεν δεν χρειάζονται αντλίες υποστήριξης, αφετέρου δε δεν περιέχουν ενεργά υγρά που να μολύνουν το σύστημα του κενού.

Η απλούστερη αντλία της κατηγορίας είναι η αντλία *προσρόφησης*. Το προσροφητικό υλικό είναι ενεργός άνθρακας ή συνθετικός ζεόλιθος (μοριακό κόσκινο-sieve). Η δραστηριότητα αυτών των υλικών βασίζεται κυρίως στο τεράστιο εμβαδόν επιφάνειας που διαθέτουν (χιλιάδες τετραγωνικά μέτρα ανά γραμμάριο!!). Τα υλικά αυτά προσροφούν υδρογονάνθρακες και νερό σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ για την προσρόφηση αέρα απαιτείται θερμοκρασία υγρού αζώτου. Ακόμα και στη θερμοκρασία όμως αυτή δεν προσροφάται το υδρογόνο και το ήλιο. Έτσι η τελική πίεση συνήθως εξαρτάται από το ποσοστό H₂ και He στο θάλαμο.

Η διαδικασία άντλησης γίνεται σε τρεις φάσεις προσρόφηση, εκρόφηση, αναγέννηση ως εξής: Αρχικά το προσροφητικό ενεργοποιείται με θέρμανση στους 300⁰C. Καθώς η αντλία προσροφά το υλικό, η απόδοση της ελαττώνεται, μιας και οι πόροι της φτάνουν σε κορεσμό. Τότε απομονώνεται το σύστημα από την αντλία και η αντλία θερμαίνεται έτσι ώστε να εκροφηθούν τα μόρια του αερίου. Η αντλία ψύχεται ξανά και η διαδικασία επαναλαμβάνεται. Πιέσεις μέχρις και 10⁻⁶ torr επιτυγχάνονται με αντλίες προσρόφησης.

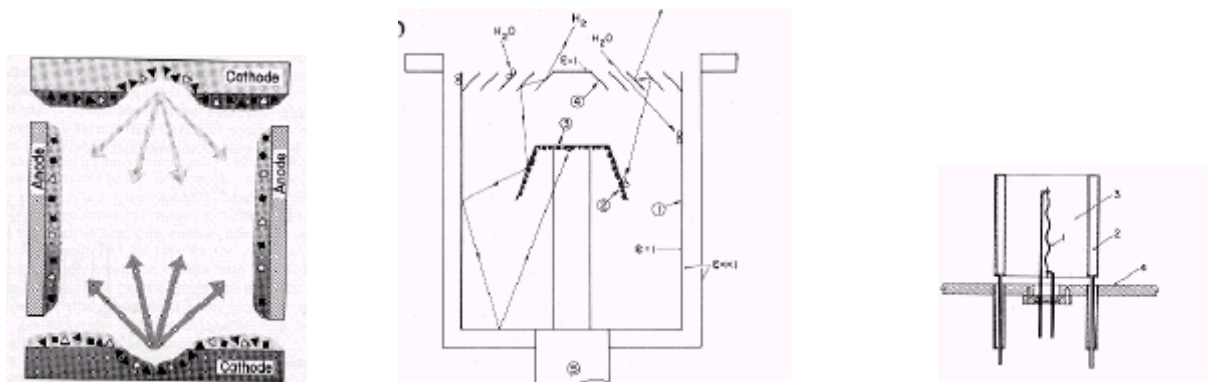
Καθαρές επιφάνειες δύστηκτων υλικών όπως το μολυβδαίνιο, ταντάλιο ή το ζirkόνιο αντλούν N₂, O₂, CO₂, H₂O και CO με χημειορόφηση. Η διαδικασία αυτή ονομάζεται και *συλλογή* (getter). Σε μία τέτοια αντλία η ενεργός μεταλλική επιφάνεια παράγεται μέσα στο κενό. Στο σχ. A2.12 βλέπουμε ένα απλό διάγραμμα μια *αντλίας τιτανίου*. Ένα νήμα τιτανίου θερμαίνεται ηλεκτρικά το τιτάνιο εξαχνώνεται και οι ατμοί του, συμπυκνώνονται συλλέγοντας μόρια αερίων στα τοιχώματα της αντλίας. Η αντλία λειτουργεί αποτελεσματικά μεταξύ των πιέσεων 10⁻³ και 10⁻¹¹ torr. Η επιφάνεια του τιτανίου πρέπει να ανανεώνεται με ταχύτητα ίση με την ταχύτητα σχηματισμού μονομοριακού στρώματος. Για πιέσεις πάνω από 10⁻⁷ torr το τιτάνιο

θερμαίνεται συνεχώς, ενώ κάτω από 10^{-7} torr, η εναπόθεση γίνεται περιοδικά. Η ταχύτητα άντλησης μιας αντλίας τιτανίου είναι 30 lit/sec ανά γραμμάριο τιτανίου. Αν και δεν απαιτείται αντλία υποστήριξης, χρειάζεται να κατεβάσουμε την πίεση κάτω από τα 10^{-3} torr προκειμένου να τεθεί σε λειτουργία η αντλία.

Οι κορεσμένοι υδρογονάνθρακες και τα ευγενή αέρια δεν προσροφούνται σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό επιτυγχάνεται εάν η αντλία ψυχθεί σε θερμοκρασία υγρού αζώτου (από τα ευγενή αέρια μόνο το αργό προσροφάται). Μια αντλία εξάχνωσης του τιτανίου μπορεί να επιτύχει υπέρ-υψηλό κενό όταν αυτή συνδυαστεί με μια αντλία ιόντων (βλέπε συνέχεια) η οποία θα αφαιρεί τα ευγενή αέρια..

Οποιαδήποτε επιφάνεια μπορεί γενικά να χρησιμοποιηθεί σαν αντλία εφόσον η θερμοκρασία της επαρκεί για την υδροποίηση μορίων κάποιου αερίου συστατικού. Μια αντλία που βασίζεται στη ιδιότητα της συμπύκνωσης αερίου από κρύες επιφάνειες ονομάζεται *κρυογονική* ή *κρυαντλία*. Οι εμπορικοί τύποι αυτών των αντλιών περιέχουν ένα κλειστό κύκλωμα υγρού ηλίου για την ψύξη των επιφανειών. Η λειτουργία των αντλιών αυτών γίνεται σε δύο στάδια :στο πρώτο στάδιο μια μεταλλική επιφάνεια η οποία διατηρείται σε θερμοκρασία 30-50K χρησιμοποιείται για την αφαίρεση υδρατμών διοξειδίου του άνθρακα, και των κύριων συστατικών του αέρα. Στο δεύτερο στάδιο (10-20 K) η επιφάνεια επικαλύπτεται με κρυοπροσοφητικό υλικό όπως ο ενεργός άνθρακας για να αντλήσει το He, Ne και το υδρογόνο. Η κρυογονικές αντλίες έχουν μεγάλες ταχύτητες άντλησης για αέρια που υδροποιούνται εύκολα αλλά η αντλητική τους ικανότητα ως προς το ήλιο εξαρτάται από την ποιότητα και την προϊστορία της κρυογονικής επιφάνειας.

Οι *αντλίες ιόντων* συνδυάζουν την άντληση περισυλλογής με την αντλητική ικανότητα των μετρητών ιονισμού. Στις αντλίες αυτές μια περιορισμένη μαγνητικά εκκένωση διατηρείται μεταξύ μιας ανόδου από ανοξειδωτο ατσάλι και μιας καθόδου από τιτάνιο. Το ρεύμα της εκκένωσης διατηρείται μεταξύ 0,2 και 1,5 A ανάλογα με το μέγεθος της αντλίας. Τα μόρια και άτομα του αερίου ιονίζονται από την εκκένωση και επιταχύνονται με υψηλές ταχύτητες προς τη κάθοδο, όπου διατρύπουν την επιφάνεια της και “θάβονται”. Επιπλέον, μόρια του τιτανίου που έχουν φύγει από την επιφάνεια, προσροφούν μόρια του αερίου που περιέχει ο θάλαμος και τα απομακρύνουν. Οι αντλίες αυτές λειτουργούν μεταξύ των πιέσεων 10^{-2} και 10^{-11} mbarr, και οι ταχύτητες άντλησης φτάνουν τις αρκετές χιλιάδες lit/sec.



Σχήμα A2.11: Αντλία προσρόφησης, κρυαντλία και εξάχνωσης τιτανίου

Οι αντλίες ιόντων δεν απαιτούν νερό ψύξεως ούτε και αντλία υποστήριξης. Το ρεύμα των ιόντων είναι συνάρτηση της πίεσης και επομένως οι αντλίες ιόντων αποτελούν και μετρητές πίεσεως. Επιπλέον, ακόμη και σε περίπτωση διακοπής του ρεύματος, αυτές εξακολουθούν να λειτουργούν σαν αντλίες περισυλλογής χωρίς μολύνουν το κενό με οργανικές ενώσεις ή

υδράργυρο. Το μεγάλο τους μειονέκτημα είναι το κόστος τους που συνήθως ανέρχεται σε μια τάξη μεγέθους περισσότερο από μια αντίστοιχη Α.Δ.

A2.5 ΣΧΕΔΙΑΣΜΟΣ ΕΝΟΣ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ ΚΕΝΟΥ

Πριν ξεκινήσουμε το σχεδιασμό ενός συστήματος κενού θα πρέπει να γνωρίζουμε το σχήμα και το μέγεθος των θαλάμων κενού. Πρέπει επίσης να είναι γνωστή η επιθυμητή τελική πίεση του συστήματος και η σύσταση του υπολειπόμενου αερίου. Για την επιλογή των κατάλληλων αντλιών θα πρέπει να προσδιορίσουμε τουλάχιστον ημιποσοτικά, διάφορες παραμέτρους π.χ. το ρυθμό εξαέρωσης των τοιχωμάτων ή την παροχή αερίου στο θάλαμο και το μέγιστο ανεκτό χρόνο άντλησης του συστήματος.

Το ποσό των χρημάτων και ο χρόνος που διαθέτουμε, επίσης επηρεάζει το σχεδιασμό ενός συστήματος κενού. Αξίζει τον κόπο να εξοικειωθούμε με το κόστος και τις προδιαγραφές αντλιών και εξαρτημάτων ξεφυλλίζοντας καταλόγους κατασκευαστών.

A2.5.1 Ορισμένα τυπικά συστήματα κενού

α. Σύστημα με αντλία διαχύσεως. Ένα τέτοιο σύστημα φαίνεται στο σχ. A2.13. Υποθέτουμε ότι ο θάλαμος έχει χωρητικότητα 10 lit και επιφάνεια 3000 cm² και είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο ατσάλι, το οποίο έχει ρυθμό εξαέρωσης 10⁻⁷ torr lit/sec cm². Εάν ο “πύργος” της αντλίας αποτελείται από μια Α.Δ. 15 cm (δηλ. διαμέτρου εισόδου 15 cm) με ταχύτητα άντλησης 150 lit/sec, και μια παγίδα με αγωγιμότητα 300lit/sec, τότε η συνολική ταχύτητα άντλησης του σταθμού θα είναι:

$$S = \left(\frac{1}{150 \text{ lit/sec}} + \frac{1}{300 \text{ lit/sec}} \right)^{-1} = 100 \text{ lit/sec}$$

Η τελική πίεση του θαλάμου θα είναι:

$$P = \frac{Q}{S} = \frac{(10^{-7} \text{ torr lit sec}^{-1} \text{ cm}^{-2})(3000 \text{ cm}^2)}{100 \text{ lit/sec}} = 3 \times 10^{-6} \text{ torr}$$

Έπειτα από άντληση μιας ημέρας ή αφού ψηθεί (θερμανθεί) ο θάλαμος στους 100 °C, ο ρυθμός εξαέρωσης θα πρέπει να πέσει στα 10⁻⁸ torr lit/sec cm² και επομένως η τελική πίεση του συστήματος θα είναι 3x10⁻⁷ torr ή μικρότερη.

Για να προσδιορίσουμε την ταχύτητα άντλησης της αντλίας υποστήριξης, υπολογίζουμε πρώτα τη μέγιστη παροχή της αντλίας διαχύσεως. Εάν η αντλία διαχύσεως δουλέψει σε πιέσεις κοντά στο όριο λειτουργίας (5x10⁻² torr), η μέγιστη παροχή θα είναι:

$$Q_{\max} = P_{\max} S = (5 \times 10^{-2} \text{ torr}) \times (100 \text{ lit/sec}) = 5 \text{ torr lit/sec}$$

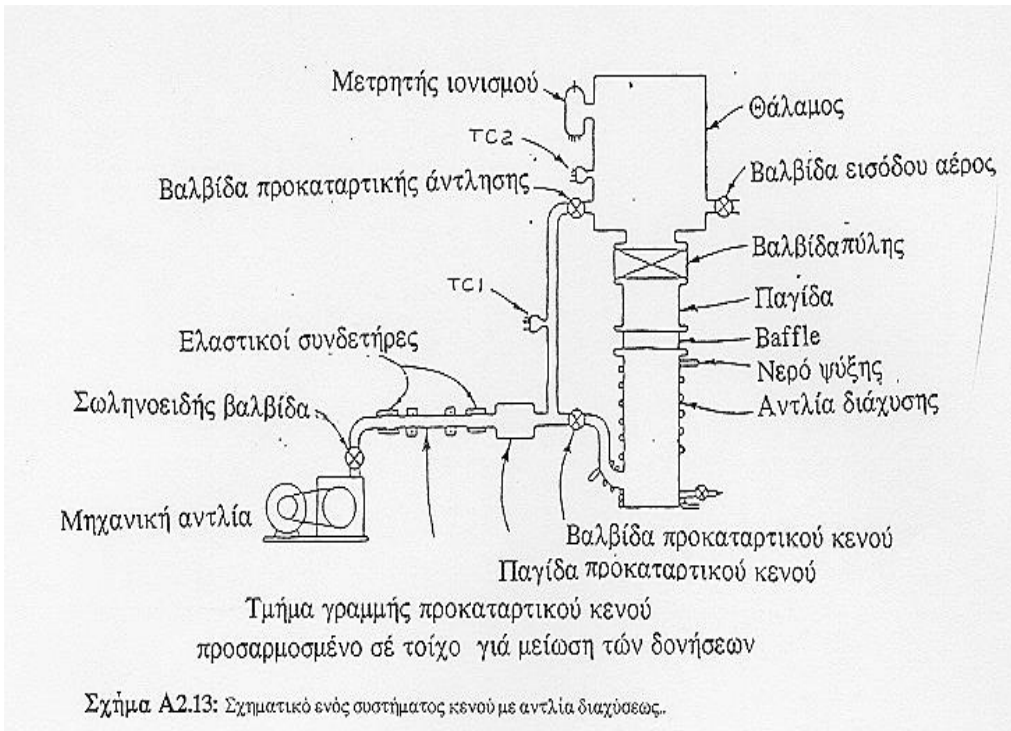
Για να διατηρηθεί η πίεση κάτω από τα 300 mtorr, η ταχύτητα άντλησης της υποστηρικτικής αντλίας πρέπει να είναι:

$$S_p = \frac{Q_{\max}}{P} = \frac{5 \text{ torr lit/sec}}{3 \times 10^{-1} \text{ torr}} = 16 \text{ lit/sec}$$

Η απαίτηση αυτή εκπληρώνεται από μια απλή μηχανική αντλία.

Η αγωγιμότητα του σωλήνα μεταξύ της αντλίας υποστήριξης και της αντλίας διαχύσεως (γραμμή προκαταρκτηκού κενού ή *foreline*) θα πρέπει να είναι τουλάχιστον διπλάσια από τη ταχύτητα της αντλίας υποστήριξης έτσι ώστε να μην πνίγεται η αντλία από τη γραμμή του κενού. Για να επιτύχουμε αγωγιμότητα της τάξεως των 30 lit/sec σ'ένα σωλήνα μήκους 1m και πίεσης 300 mtorr, θα πρέπει η διάμετρος του σωλήνα να είναι :

$$D = \left(\frac{CL}{180P} \right)^{\frac{1}{4}} \text{ cm} = \left(\frac{30 \times 100}{180 \times 3 \times 0,1} \right)^{0,25} = 2,7 \text{ cm}$$



Τρόπος χειρισμού συστήματος κενού με αντλία διάχυσης

Η διαδικασία ενεργοποίησης ενός συστήματος κενού σαν αυτό του σχ.Α2.13, ξεκινώντας με όλες τις βαλβίδες και τις αντλίες κλειστές είναι η εξής:

1. Θέτουμε σε λειτουργία τη μηχανική αντλία.
2. Όταν η πίεση που δείχνει ο μετρητής θερμοζεύγους (TC1) κατεβεί κάτω από 200 mtorr, ανοίγουμε την *βαλβίδα προκαταρκτικού κενού*.
3. Όταν ο TC1 ξαναδείξει πίεση κάτω από 200 mtorr, ενεργοποιούμε την Α.Δ. (μην ξεχάσετε να ανοίξετε το νερό ψύξεως!!). Οι αντλίες αυτές χρειάζονται 15 έως 30 min για να φθάσουν στη θερμοκρασία λειτουργίας.
4. Πριν αρχίσουμε να αντλούμε το θάλαμο με την Α.Δ., θα πρέπει πρώτα να ελαττώσουμε τη πίεση στο θάλαμο με τη μηχανική αντλία. Κλείνουμε λοιπόν τη βαλβίδα του προκαταρκτικού κενού και ανοίγουμε την *βαλβίδα προκαταρκτικής άντλησης (roughing)*. Όταν η πίεση που δείχνει ο μετρητής TC2 είναι κάτω από 200 mtorr, τότε κλείνουμε τη roughing και ανοίγουμε τη foreline. Η αντλία διαχύσεως δεν πρέπει να λειτουργεί με την βαλβίδα του προκαταρκτικού κενού κλειστή για πάνω από 2-3 min. διότι υπάρχει κίνδυνος η πίεση στην έξοδο της διαχύσεως να ξεπεράσει τα 200 mtorr!! Εάν χρειαστεί διακόψτε τη διαδικασία προκαταρκτικής άντλησης και επαναφέρετε τη πίεση της foreline στα επιτρεπτά όρια.
5. Ανοίγουμε την βαλβίδα που παρεμβάλλεται μεταξύ του θαλάμου του κενού και της αντλίας διαχύσεως και αφού η πίεση στον TC2 πέσει κάτω από τα 100 mtorr ενεργοποιούμε τον μετρητή ιονισμού.

Ένα σύστημα που αντλείται από Α.Δ. σαν αυτό του σχ. A2.13 είναι ο ευκολότερος και οικονομικότερος τρόπος για την επίτευξη υψηλού αλλά και υπερυψηλού κενού. Το σύστημα κατασκευάζεται από μέταλλο ή γυαλί. Χρησιμοποιώντας Α.Δ. υδράργυρου και απουσία παγίδας το σύστημα θα κατεβεί στα 10^{-3} mtorr. Χρησιμοποιώντας Α.Δ. λαδιού με διαφράγματα παγίδευσης (baffle) αλλά χωρίς παγίδα η πίεση θα φτάσει στα 10^{-7} mtorr, ενώ με κρυοπαγίδα μπορεί να φτάσει στα 10^{-8} mtorr.

Ορισμένα μέτρα προστασίας του συστήματος πρέπει να συμπεριληφθούν στο σχεδιασμό του συστήματος, έτσι ώστε το σύστημα να προστατεύεται από ζημιές που

μπορεί να προκαλέσει μια ξαφνική διακοπή ρεύματος. Μια κανονικά κλειστή (normally closed, N.C.) σωληνοειδής βαλβίδα μπορεί να παρεμβληθεί μεταξύ της μηχανικής και της Α.Δ. έτσι ώστε να παρεμποδίζεται η αναρρόφηση των λαδιών της μηχανικής αντλίας. Ένας θερμοστάτης κανονικά κλειστός τοποθετείται στο χαμηλότερο σημείο του σωλήνα ψύξεως της Α.Δ. για να διακόψει την παροχή ρεύματος στη Α.Δ. όταν η θερμοκρασία υπερβεί κάποιο επιτρεπτό όριο. Οι περισσότερες Α.Δ. έχουν ειδική θέση για τέτοιους θερμοστάτες.

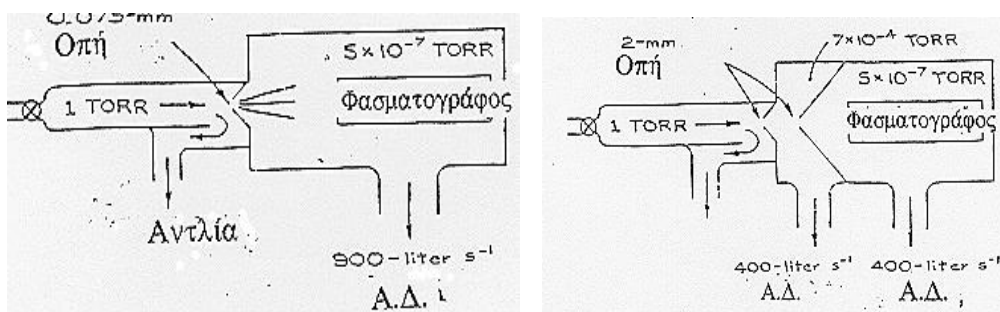
Για την προστασία της διάταξης από τυχόν βλάβες, συνέπεια μιας πτώσης ή διακοπής της τάσεως του ρεύματος, ή κάποιας διαρροής στο σύστημα του κενού, συνιστάται επίσης η παρουσία ενός αυτοματοποιημένου συστήματος ελέγχου. Το σύστημα ελέγχου αποτελείται από μια σειρά "ρελέ" (relays) που ενεργοποιούνται όταν οι πιέσεις σε διάφορα σημεία του συστήματος κενού ξεπεράσουν κάποια όρια. Πολλοί από τους εμπορικά διαθέσιμους μετρητές πίεσης φέρουν τέτοιου τύπου ρελέδες. Σαν ένα παράδειγμα τέτοιου συστήματος θα μπορούσε ο ρελέ που ρυθμίζεται από το TC1 να ενεργοποιείται, όταν η πίεση βρίσκεται μεταξύ των ορίων 200 και 300 mtorr. Ο ρελέ αυτός στη συνέχεια μπορεί να συνδεθεί με ένα δεύτερο, ο οποίος να διακόπτει το ρεύμα της Α.Δ. και ταυτοχρόνως να κλείνει τη σωληνοειδή βαλβίδα εξόδου. Ο ρελέ υπέρβασης της πίεσης που ρυθμίζεται από τον μετρητή ιονισμού χρησιμοποιείται για να απομονώσει το θάλαμο του κενού από την Α.Δ. μέσω μιας ηλεκτροπνευματικής βαλβίδας, που ονομάζεται βαλβίδα πύλης ή απομόνωσης (gate valve), όταν η πίεση στο θάλαμο υπερβεί τα 10^{-3} mtorr.

(β) Διαφορική άντληση

Συχνά χρειάζεται να σχεδιάσουμε ένα σύστημα, έτσι ώστε ένα αέριο να διατηρείται σε διαφορετικές πιέσεις. Σ' αυτή την περίπτωση δύο ή περισσότερες αντλίες συνδέονται μεταξύ τους με σωληνώσεις, ώστε οι θάλαμοι να διατηρούν την επιθυμητή διαφορά πίεσης.

Σαν παράδειγμα ας θεωρήσουμε το πρόβλημα κατασκευής ενός φασματογράφου μάζας για ανίχνευση συστατικών σε ροή φέροντος Ar μέσα σε σωλήνα πίεσης P_0 1,0 torr. Το δείγμα πρέπει να λαμβάνεται από μια οπή στο σωλήνα (σχ. Α2.14,α) ενώ συγχρόνως η πίεση στο θάλαμο θα πρέπει να διατηρείται κάτω από P_2 5×10^{-7} torr, ώστε να λειτουργεί ο φασματογράφος μάζας. Ας υποθέσουμε ότι θα χρησιμοποιήσουμε μια Α.Δ., διαμέτρου 150 mm, με ταχύτητα άντλησης περίπου 900 lit/sec. Τότε η παροχή θα είναι:

$$Q = P_2 S = (5 \times 10^{-7} \text{ torr})(900 \text{ lit/sec}) = 4,5 \times 10^{-4} \text{ torr lit/sec}$$



Σχήμα Α2-14: (α) Απλή άντληση

(β) Διαφορική άντληση

Η αγωγιμότητα της οπής εισαγωγής δίδεται από τη σχέση:

$$C = \frac{Q}{P_0} = \frac{4,5 \times 10^{-4} \text{ torr lit/sec}}{1,0 \text{ torr}} = 4,5 \times 10^{-4} \text{ lit/sec}$$

Η επιφάνεια μιας τέτοιας οπής που έχει αγωγιμότητα C για το αργό είναι:

$$A = C \left[3,7 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \right]^{-1} \text{ cm}^2 = 4,5 \times 10^{-4} \left[3,7 \left(\frac{300}{40} \right)^{1/2} \right]^{-1} = 4,5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$$

που αντιστοιχεί σε διάμετρο $d = 7,5 \times 10^{-3} \text{ cm}$. Δυο προβλήματα προκύπτουν αμέσως: Πρώτον η τεχνική δυσκολία κατασκευής μια τόσο μικρής οπής, και δεύτερον ο περιορισμός στην ευαισθησία του οργάνου, ειδικά εάν ο αναλυτής ανιχνεύει μόνο σωματίδια που κινούνται κατά μήκος της ευθείας της όρασης από την οπή προς τον αναλυτή. Η λύση των προβλημάτων αυτών επιτυγχάνεται με τη *διαφορική άντληση*.

Ας θεωρήσουμε τώρα το σύστημα του σχήματος. Α2.14(β) με δυο στάδια άντλησης. Για λόγους σύγκρισης με το προηγούμενο παράδειγμα υποθέτουμε ότι ο ενδιάμεσος θάλαμος, και ο θάλαμος του αναλυτή αντλούνται από Α.Δ. 100 mm, με ταχύτητα άντλησης 400 lit/sec. Εάν υποθέσουμε ότι ο λόγος των πιέσεων στις δύο πλευρές κάθε οπής είναι ο ίδιος για όλες τις οπές, τότε η πίεση P_1 του ενδιάμεσου θαλάμου θα είναι $7 \times 10^{-4} \text{ torr}$ (ώστε να έχουμε $P_0/P_1 = P_1/P_2$). Η παροχή στην αντλία του θαλάμου του αναλυτή είναι:

$$Q_2 = P_2 S = (5 \times 10^{-7} \text{ torr})(400 \text{ lit/sec}) = 2 \times 10^{-4} \text{ torr lit/sec}$$

Η αγωγιμότητα C_2 της οπής που διαχωρίζει το τμήμα με πίεση P_1 και αυτό με πίεση P_2 θα πρέπει να διατηρείται σταθερή και ίση με:

$$C_2 = Q_2 / (P_1 - P_2) = 2 \times 10^{-4} \text{ torr lit/sec} / (7 \times 10^{-4} - 5 \times 10^{-7} \text{ torr}) = 0,3 \text{ lit/sec}$$

Επομένως το εμβαδόν της οπής είναι:

$$A_2 = C_2 \left[3,7 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \right]^{-1} \text{ cm}^2 = 0,03 \text{ cm}^2$$

που αντιστοιχεί σε διάμετρο περίπου $d_2 \approx 2 \text{ mm}$.

Με ανάλογο τρόπο βρίσκουμε ότι για τον ενδιάμεσο θάλαμο:

$$Q_1 = P_1 S = (7 \times 10^{-4} \text{ torr})(400 \text{ lit/sec}) = 3 \times 10^{-1} \text{ torr lit/sec}$$

Η αγωγιμότητα C_1 της οπής που διαχωρίζει το τμήμα με πίεση P_0 και αυτό με πίεση P_1 θα πρέπει να αντιστοιχεί στην παροχή αυτή:

$$C_1 = Q_1 / (P_0 - P_1) = 0,3 \text{ torr lit/sec} / (1,0 \text{ torr}) = 0,3 \text{ lit/sec}$$

Επομένως το εμβαδόν της οπής και η διάμετρος είναι τα ίδια με τα προηγούμενα:

$$A_1 = C_1 \left[3,7 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2} \right]^{-1} \text{ cm}^2 = 0,03 \text{ cm}^2$$

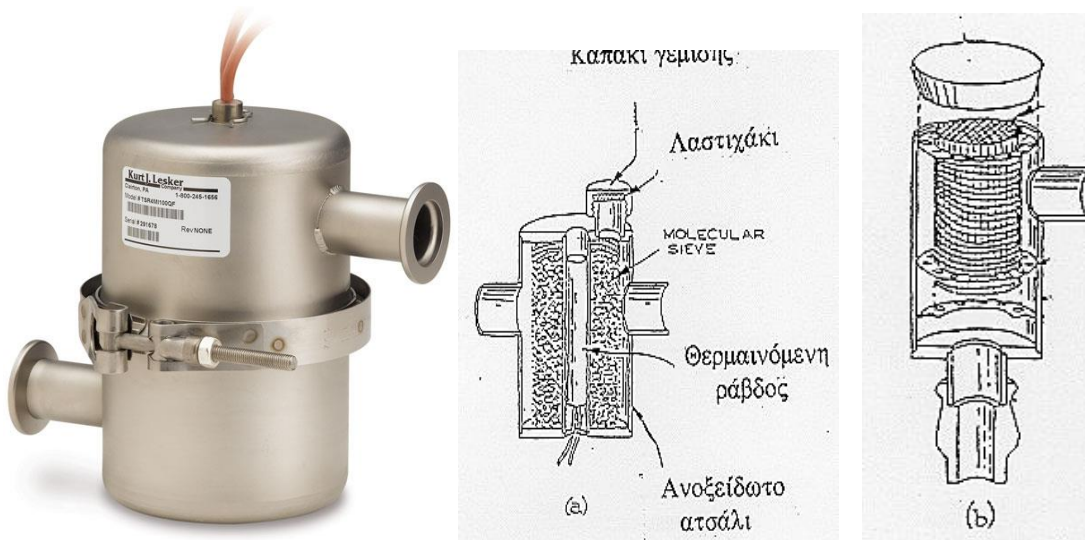
($d_1 \approx 2 \text{ mm}$).

Το συμπέρασμα μας είναι ότι με τη διαφορική άντληση, εάν η συνολική ταχύτητα άντλησης ενός συστήματος παραμένει σταθερή, μπορούμε να διατηρήσουμε την απαιτούμενη διαφορά πίεσης στις δύο πλευρές μιας οπής εκατοντάδες φορές περισσότερο, από ότι εάν εφαρμόσουμε όλη την αντλητική ικανότητα μόνο σε ένα θάλαμο άντλησης.

Α2.6 Παγίδες και διαφράγματα

Οι παγίδες χρησιμοποιούνται σε ένα σύστημα κενού για να υγροποιήσουν ατμούς μέσω χημειορόφησης είτε φυσικής υγροποίησης. Στα περισσότερα συστήματα υψηλού κενού τοποθετείται μια παγίδα στη γραμμή προκαταρκτικού κενού, ώστε να μην αναρροφείται το λάδι της μηχανικής αντλίας υποστήριξης προς την αντλία διαχύσεως.

Άλλη μια παγίδα τοποθετείται επιπλέον μεταξύ της Α.Δ. και του θαλάμου κενού, για να αφαιρεί ατμούς νερού και λάδια της Α.Δ. που τυχόν διαφεύγουν.

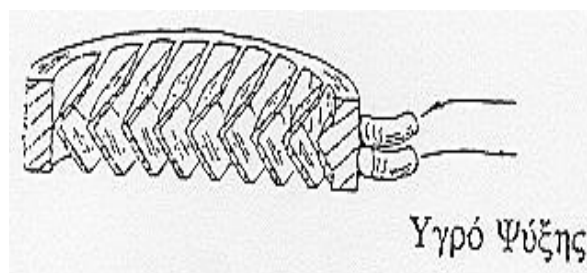
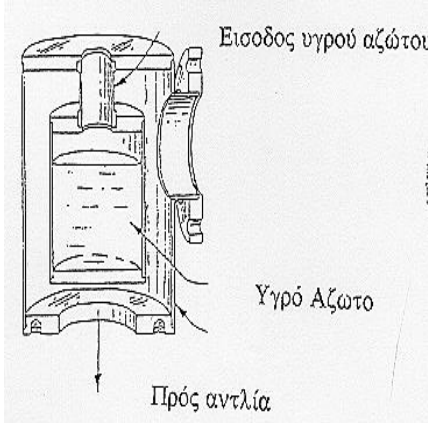


Σχήμα Α2.15: Μια φωτογραφία και δύο σχέδια παγίδων προσωλήνα με μοριακά κόσκινα.

Οι παγίδες των γραμμών προκαταρκτικού κενού έχουν παρόμοια κατασκευή με τις αντλίες ρόφησης με τη διαφορά ότι οι παγίδες πρέπει να έχουν όχι μόνο είσοδο αλλά και έξοδο. Δυο απλές παγίδες φαίνονται στο σχήμα Α2.15. Το μοριακό κόσκινο ενεργοποιείται με θέρμανση στους 300 °C για αρκετές ώρες. Το υλικό της παγίδας αναγεννάται με περιοδικό ψήσιμο (μια φορά το μήνα) στους 100 °C, ώστε να απομακρυνθούν τα προσροφημένα λάδια και το νερό. Η θέρμανση αυτή μπορεί να γίνει είτε σε ατμοσφαιρική πίεση είτε σε προκαταρκτικό κενό. Όταν το ψήσιμο γίνει σε ατμοσφαιρική πίεση το κόσκινο πρέπει να κρυώσει κάτω από συνθήκες κενού, ώστε να μην επαναπροσροφηθεί νερό από το άμεσο περιβάλλον.

Η χαμηλότερη πίεση που επιτυγχάνεται με μια μηχανική αντλία δύο σταδίων, προσδιορίζεται κυρίως από την τάση ατμών του λαδιού της. Χρησιμοποιώντας και μοριακό-κόσκινο (για να αφαιρούνται οι ατμοί λαδιών) σε σειρά με τη μηχανική αντλία είναι δυνατόν να επιτύχουμε πιέσεις της τάξεως των 10^{-4} torr.

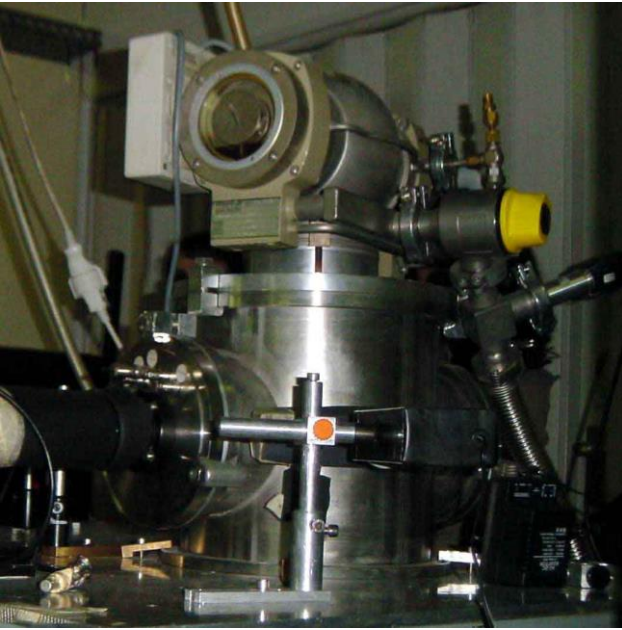
Δύο άλλες μορφές παγίδων που συχνά χρησιμοποιούνται είναι κρυοπαγίδες ψύξης υγρού-αζώτου και διαφράγματα. Μια μεταλλική κρυοπαγίδα φαίνεται στο σχ. Α2.16. Οι κρυοπαγίδες είναι αποτελεσματικές αλλά έχουν το μειονέκτημα ότι απαιτούν συνεχή αναπλήρωση του υγρού αζώτου. Όταν η κρυοπαγίδα ζεσταίνεται, πρέπει να απομονωθεί από το σύστημα του κενού, ώστε τα προσροφημένα υλικά να μη μεταφέρονται στο θάλαμο. Η κρυοπαγίδα πρέπει να ζεσταίνεται σε ανοιχτό κενό (ατμοσφαιρική πίεση), ώστε να αποφευχθεί υπέρβαση της πίεσης του προσωλήνα που προέρχεται από την εξάχνωση των προσροφημένων υλικών.



Σχήμα A2.16: Κρυοπαγίδα με ψύξη υγρού αζώτου **ΣχήμαA2.17:**Διάφραγμα συμπίκνωσης υγρής ψύξεως

Ένα οπτικά πυκνό διάφραγμα (optically dense baffle) παρουσιάζεται στο σχήμα A2.17 και συνήθως τοποθετείται πάνω από την Α.Δ. Το διάφραγμα αυτό ψύχεται με αέρα ή από κάποιο υγρό. Αν και η παρουσία μειώνει την αντλητική ικανότητα ενός συστήματος, η μείωση της πιθανότητας μόλυνσης του θαλάμου από λάδια της Α.Δ καθιστά απαραίτητη σε πολλές εφαρμογές.

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ



Το σύστημα κενού που θα χρησιμοποιήσουμε περιλαμβάνει ένα κεντρικό θάλαμο όγκου 18 lit ο οποίος αντλείται πρώτα με μια μηχανική αντλία δύο σταδίων μέχρι 0.02 mbar και κατόπιν μέχρι 10⁻⁷mbar με την βοήθεια μιας στροβιλομοριακής αντλίας. Μια στρόφιγγα διαχωρίζει την μηχανική αντλία από τον κύριο θάλαμο. Από την ατμοσφαιρική πίεση μέχρι την 0.02 mbar η πίεση μετρείται με ένα αναλογικό μετρητή Pirani ενώ στην περιοχή της μοριακής ροής η πίεση μετρείται μέσα στο θάλαμο με ένα μετρητή Bayer Alpert. Ανοίγουμε τη βαλβίδα ώστε ο θάλαμος να γεμίσει με αέρα σε ατμοσφαιρική πίεση αφού πρώτα απομονώσουμε την μηχανική αντλία από το θάλαμο. Έπειτα ανοίγουμε τη κεντρική στρόφιγγα και αρχίζουμε να μετράμε όσο πιο γρήγορα μπορούμε. Καταγράφουμε την πίεση και τον χρόνο. Όταν η πίεση φθάσει σε επίπεδο 0.02 mbar το πράσινο φωτάκι του μετρητή ανάβει και τότε ανοίγουμε την στροβιλομοριακή περιμένουμε να φθάσει στην επιθυμητή ένταση και ανοίγουμε τον μετρητή Bayer Alpert. Καταγράφουμε πάλι τις ενδείξεις της πίεσης σε σχέση με τον χρόνο από τον ψηφιακό μετρητή όσο πιο γρήγορα γίνεται.

ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΙ ΚΑΙ ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Στην περιοχή της ιξώδους ροής όπου λειτουργεί η μηχανική αντλία κάντε ένα διάγραμμα της πίεσης σε σχέση με το χρόνο. Προσομοιώστε τα αποτελέσματά σας με εκθετική εξίσωση πρώτου βαθμού. Από τους συντελεστές της καμπύλης υπολογίστε το S_p της αντλίας.

2. Μετατρέψτε τον άξονα του χρόνου σε t^{-1} και αποτυπώστε τις τιμές της πίεσης και του χρόνου στην περιοχή της μοριακής ροής. Προβλέψτε την τελική τιμή της πίεσης στη διαδικασία αυτή.

3. Εάν ο όγκος του θαλάμου είναι 18 lit η επιφάνειά του 3200 cm^2 , η τελική πίεση $2.3 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$ υπολογίστε από τον τύπο $S_{\text{eff}} = a \text{ Area}/P_u$ την δραστική ταχύτητα άντλησης αν $a = 2.5 \cdot 10^{-8} \text{ mbar l/s cm}^2$ ρυθμός εξαέρωσης για ανοξειδωτο ατσάλι μετά από άντληση 5 ωρών.

4. Συγκρίνετε τις τιμές σας με τις αναμενόμενες τιμές για την μηχανική αντλία 2.3 l/s και για την στροβιλομοριακή 330 l/s.

5. Διορθώστε την ταχύτητα άντλησης λαμβάνοντας υπ όψιν τον υπολογισμό της αγωγιμότητας για την ιξώδη ροή (σελ. 16-17 του παραρτήματος) για το σωλήνα μήκους 100 cm και διαμέτρου 3 cm που συνδέει την μηχανική αντλία με το θάλαμο κενού, χρησιμοποιώντας την κύρια εξίσωση. Μεταβάλλεται σημαντικά η ταχύτητα άντλησης ;

BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. J Hanlon *A users guide to vacuum technology* 2έκδοση J Wiley NY 1992
2. Roth *Vacuum technology* 4th ed 1990 Amsterdam
3. Moore *Building scientific apparatus* 13th ed Addison Wesley Massachusetts 1998
4. Hablani *High vacuum technology: a practical guide* 2nded Marcel Dekkar N.Y. 1997
5. Champers *Basic vacuum technology* 2nd ed Bristol 1998

ΑΝΑΖΗΤΗΣΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑΣ

ΓΕΝΙΚΑ

Όταν λέμε βιβλιογραφία εννοούμε το σύνολο της γνώσης που βρίσκεται καταγεγραμμένη σε βιβλία ή περιοδικά ή σε ηλεκτρονική μορφή.

Η βιβλιογραφία είναι το ισχυρότερο εργαλείο που ένας επιστήμονας έχει στη διάθεση του. Η γνώση που αποκομίζει ο απόφοιτος της χημείας αντιπροσωπεύει ένα μικρό τμήμα μπροστά στο ωκεανό της επιστημονικής γνώσης που υπάρχει. Η επιστημονική μόρφωση αρχίζει όταν ο επιστήμονας αναπτύξει την ικανότητα να ερευνά τη βιβλιογραφία. Τα επιστημονικά εγχειρίδια που διδάσκονται οι φοιτητές, αποτελούν ένα μέρος μόνο της επιστημονικής βιβλιογραφίας που υπάρχει.

Το ενδιαφέρον των προπτυχιακών φοιτητών εστιάζεται στη σύγκριση των πειραματικών τους δεδομένων με τις αποδεκτές τιμές. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να συμπεράνουν κατά πόσο η εργασία τους υπήρξε επιτυχής - περιλαμβανομένου και του πειραματικού σφάλματος-συγκρινόμενη με τη βιβλιογραφία. Όταν κάποιος αρχίζει να δουλεύει πιο ανεξάρτητα-πχ σε ερευνητικό πρόγραμμα- αρχίζει να χρησιμοποιεί περισσότερες πηγές βιβλιογραφίας.

Η βιβλιογραφία γενικά χωρίζεται σε δύο μέρη: το πρώτο μέρος ασχολείται με μια ευρεία περιοχή έρευνας, μια μέθοδο, ένα είδος αντιδράσεων και το άλλο με συγκεκριμένες πληροφορίες για κάποια χημική ένωση. Στην πρώτη περίπτωση η έρευνα αρχίζει από επισκόπηση σε γενικές πηγές από μονογραφίες, εγκυκλοπαίδειες και σειρές. Στη δεύτερη περίπτωση μπορεί κάποιος να ψάξει είτε σε βάσεις δεδομένων είτε στο διαδίκτυο όπου πρόσφατα υπάρχει μεγάλη ανάπτυξη πηγών.

Αν και οι πιο πρόσφατες μετρήσεις θεωρούνται πιο ακριβείς από παλιότερες, αφού οι συσκευές και οι μέθοδοι βελτιώνονται σε ακρίβεια, δεν πρέπει να απορρίπτονται αβασάνιστα οι παλαιότερες. Η ποιότητα της επιστημονικής εργασίας εξαρτάται από την προσοχή, τη συγκέντρωση και την υπομονή των ερευνητών. Πολλές εργασίες που έγιναν πριν από πολλά χρόνια στο παρελθόν δεν έχουν ακόμα ξεπεραστεί. Σε εργασίες που έγιναν στο παρελθόν είναι καλό όμως τα αποτελέσματα να διορθώνονται με τις πιο πρόσφατες τιμές των σταθερών. Ως παράδειγμα η διεθνής κλίμακα θερμοκρασιών τροποποιήθηκε ελαφρά το 1990, πράγμα το οποίο είχε μια μικρή επίδραση στις τιμές διάφορων ιδιοτήτων, κυρίως στις υψηλότερες θερμοκρασίες.

Η βιβλιογραφία διακρίνεται σε δυο κύριες πηγές:

1) *Άμεσες* ή πρωτογενείς πηγές

α) *Περιοδικά* Μερικά από τα περιοδικά που δημοσιεύονται άρθρα, στον τομέα της φυσικοχημείας είναι:

1. *Journal of Physical chemistry*
2. *Journal of Chemical Physics*
3. *Journal of American Chemical Society*
4. *Journal of Chemical Education*

β) *Διπλώματα ευρεσιτεχνιών*. Σε όλες τις χώρες του κόσμου νέα προϊόντα ή μεθοδολογίες κατοχυρώνονται μέσω διπλωμάτων. Τα διπλώματα αυτά θεωρούνται μέρος της πρωτογενούς βιβλιογραφίας.

2) *Έμμεσες* ή δευτερογενείς πηγές

Ο ρόλος των δευτερογενών πηγών είναι να οργανώσουν τις γνώσεις που λαμβάνονται από τα περιοδικά και τα διπλώματα ευρεσιτεχνίας. Ο ρόλος τους είναι σημαντικός στην αρχή κάποιας βιβλιογραφικής έρευνας. Οι έμμεσες πηγές περιλαμβάνουν:

α) *Καταλόγους τίτλων*

i) Chemical Titles

β) *Περιλήψεις*. Στις εκδόσεις αυτές υπάρχει ο τίτλος και μια περίληψη. Ευρύτατα διαδεδομένη είναι η χρήση των Chemical Abstracts.

i) Chemical Abstracts

ii) Beilstein

γ) *Βάσεις δεδομένων*. Δυο ηλεκτρονικές βάσεις δεδομένων με ελεύθερη πρόσβαση.

i) <http://www.webbook.nist.gov>

u). <http://www.cas.org/casdb.html>

δ) *Βιβλία αναφοράς και σειρές αναφοράς*

Physical Methods of Chemistry

Methods of experimental Physics

ii) *Βιβλία με δεδομένα*. Οι πηγές αυτές εμφανίζουν κυρίως αριθμητικούς πίνακες από διάφορες φυσικές ιδιότητες. Είναι βολικές στη χρήση.

1. Perry Chilton *Chemical engineers' handbook*. Perry, 1895-1953, ed. Perry, Robert H., 1924-5th ed

2. Handbook of Chemistry and Physics CRC Press Boca Raton.

3. Lange's Handbook of chemistry /New York: McGraw-Hill, c1999.

4. Polymer handbook New York : Wiley, 1975.

ε) *Άρθρα επισκόπησης* Συλλογή άρθρων ή κεφαλαίων ειδικού ενδιαφέροντος από εξειδικευμένους στο πεδίο. Περιοδικά που δημοσιεύουν άρθρα επισκόπησης είναι μεταξύ άλλων:

Accounts of chemical research

Advances of Physics

Chemical reviews

Chemical Society reviews

Reviews of Scientific Instruments

ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

Ο δικτυακός τόπος της βιβλιοθήκης είναι libh.uoc.gr. Σε αυτή τη διεύθυνση μπορεί να αναζητήσει κάποιος έντυπη ή ηλεκτρονική βιβλιογραφία. Η σχετική έρευνα μπορεί να περιλάβει είτε βιβλία που υπάρχουν στα ράφια της βιβλιοθήκης είτε άρθρα σε ηλεκτρονική μορφή από περιοδικά στα οποία το πανεπιστήμιο μας είναι συνδρομητής, είτε μέσω της κοινοπραξίας των επιστημονικών βιβλιοθηκών. Οι βάσεις δεδομένων είναι ταξινομημένες ανά εκδοτικό οίκο. Ανάμεσα τους κάποιες φθάνουν πολύ πίσω από άποψη χρόνου όπως <http://prola.aps.org/> ή <http://pubs.acs.org/>. Μπορεί να βρει κάποιος επίσης πολλές από τις διδακτορικές διατριβές που εκπονούνται από τα τμήματα του πανεπιστημίου μας σε ψηφιακή μορφή.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Maizell, R.E. *How to Find Chemical Information: A Guide for Practicing Chemists, Educators, and Students*, 3rd Edition New York: Wiley, 1998